

Abb. 1. Struktur von (1), einem Komplex mit trigonal-planar koordiniertem Arsen(I).

sind wesentlich kürzer als die As—Cr-Einfachbindung in $(OC)_5Cr-As(CH_3)_2-Mn(CO)_5$, das einen tetraedisch koordinierten Dimethylarsenido-Brückenliganden mit einem Cr—As-Abstand von 252 pm enthält^[3]. Selbst Komplexe mit endständig gebundenen Arsan-Liganden, bei denen der Cr—As-Abstand durch $d\pi-d\pi$ -Rückbindung erheblich verkürzt sein dürfte, weisen merklich längere Cr—As-Bindungsabstände auf^[4, 5].

3. Die beobachteten Drehwinkel der Substituenten $Cr(CO)_5$ und C_6H_5 um die As—Cr- bzw. As—C-Bindungen entsprechen einer sterisch besonders günstigen Anordnung: Die Ebene des Phenylsubstituenten ist um 42° gegenüber der Koordinationsebene des Arsens gedreht. Die Koordination der Chromatome ist pseudooktaedrisch (maximale Abweichung der Bindungswinkel von 90 bzw. $180^\circ:2^\circ$); diejenigen äquatorialen Achsen der Chrom-Oktäeder, die der Koordinationsebene des Arsens am nächsten liegen, sind gegensinnig um jeweils 27° gegenüber dieser Ebene verdreht.

Die trigonal-planare Koordination des Arsens und die kurzen Cr—As-Abstände zeigen, daß in (1) das Elektronendefizit des Sextett-Liganden $C_6H_5-\ddot{As}$: durch Chrom- $d\pi$ -Arsen- $p\pi$ -Rückbindungen ausgeglichen wird.

Die Cr—As—Cr-Gruppierung kann daher näherungsweise durch das Modell eines Drei-Zentren- 4π -Systems beschrieben werden, das auch der qualitativen Deutung des ungewöhnlichen UV-Spektrums von (1) zugrundegelegt werden kann (Abb. 2).

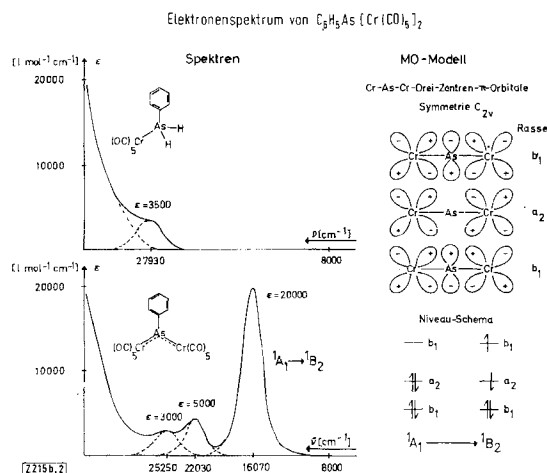


Abb. 2. Elektronenspektrum von $C_6H_5As[Cr(CO)_5]_2$ (1).

Bei 16070 cm^{-1} tritt in einem Bereich, in dem andere Penta-carbonylchrom-Ligand-Komplexe keine Absorption zeigen (siehe Vergleichsspektrum von $(OC)_5CrAs(C_6H_5)_2$ in Abb. 2), eine sehr intensive Absorptionsbande ($\epsilon = 20000\text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)^[6] auf. Die neue Bande läßt sich zwanglos einem Elektronenübergang vom Grundzustand in den ersten angeregten Zustand des Drei-Zentren- 4π -Systems Cr—As—Cr zuordnen (siehe Abb. 2). Seiner Natur nach entspricht dieser Übergang einem Charge-Transfer von den Metallatomen zum Liganden, da das Arsen- p -Orbital zwar am untersten unbesetzten Molekülorbital, nicht aber am obersten besetzten Molekülorbital beteiligt ist. Die hohe molare Extinktion der beobachteten Bande unterstützt diese Deutung.

Der Arsiniden-Komplex (1) ist das erste Beispiel einer neuen Verbindungsklasse, bei der Arsanidyl-Gruppen $R-\ddot{As}$: durch Metall- $d\pi$ -Arsen- $p\pi$ -Mehrfachbindungen stabilisiert werden.

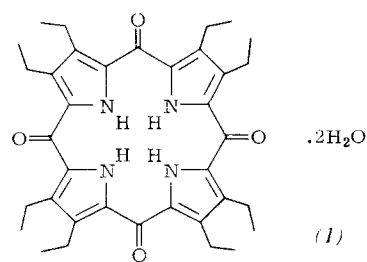
Eingegangen am 19. März 1975 [Z 215b]

- [1] G. Huttner u. H.-G. Schmid, Angew. Chem. 87, 454 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, Nr. 6 (1975).
- [2] $R_1 = 0.058$; die Lösung der Struktur erfolgte unter Verwendung eines Syntax-P 21-Diffraktometers mit dem Strukturlösungssystem Syntax-XTL.
- [3] H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 105, 1486 (1972).
- [4] G. B. Robertson, P. O. Whimp, R. Colton u. C. J. Rix, Chem. Commun. 1971, 573.
- [5] I. W. Nowell u. J. Trotter, J. C. S. Dalton 1972, 2378.
- [6] Da sich Lösungen der Substanz während der Messung zersetzen, stellt der angegebene Wert eine untere Grenze dar.

Struktur des Octaäthyl-xanthoporphinogen-dihydrats^{***}

Von William S. Sheldrick und Jürgen-Hinrich Fuhrhop^{*,**}

Xanthoporphinogene (griech. xanthos = gelb, porphinogene = Porphyrinerzeuger) wurden 1927 erstmals von Fischer und Treibs durch Bleidioxid-Oxidation von Porphyrinen in nahezu quantitativen Ausbeuten erhalten^[1]. Die Anregung zu diesem überraschend erfolgreichen Versuch geht auf Dehydrierungsexperimente am Indigo zurück, dessen strukturelle Verwandtschaft zu Porphyrinen man damals für möglich hielt. Die Aufklärung der Struktur dieser gut kristallisierenden Verbindungen als Tetraoxoporphinogene, z. B. (1), gelang Inhoffen



et al. erst 40 Jahre später durch Anwendung spektroskopischer Methoden^[2]. Dabei fiel auf, daß zwei Moleküle Kristallwasser auch durch Erhitzen im Hochvakuum auf 150°C nicht zu entfernen waren; derart stabile Hydrate sind bei Porphyrinen nie beobachtet worden.

[*] Dr. W. S. Sheldrick [*] und Doz. Dr. J.-H. Fuhrhop [**]
Gesellschaft für Molekularbiologische Forschung mbH
33 Braunschweig-Stöckheim, Mascheroder Weg 1

[+] Korrespondenzautor.

[**] Institut für Organische Chemie A der Technischen Universität
33 Braunschweig, Schleinitzstraße

[***] Diese Arbeit wurde vom Ministerium für Forschung und Technologie im Rahmen des Technologie-Programms, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

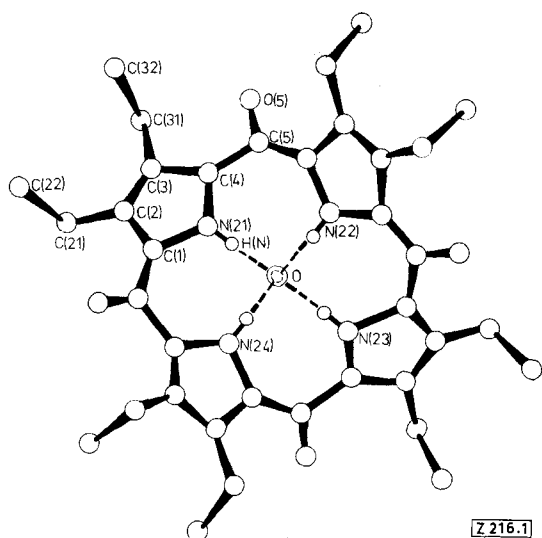


Abb. 1. Projektion von (1) senkrecht zur S_4 -Achse; Wasserstoffbrücken (---). Die wichtigsten Bindungslängen sind: N(21)—C(1) 1.364(4), N(21)—C(4) 1.384(4), C(1)—C(2) 1.396(5), C(2)—C(3) 1.402(5), C(3)—C(4) 1.401(5), C(4)—C(5) 1.441(5), C(5)—O(5) 1.232(5) Å.

(1) kristallisiert tetragonal, $I4_1/a$, mit $a = 13.801(1)$, $c = 18.575(6)$ Å; $Z = 4$; $d_{\text{ber}} = 1.19 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst^[3] und für 1115 unabhängige Reflexe (Vierkreisdiffraktometer, $F \geq 2.5 \sigma(F)$) zu $R = 0.075$, $R_G = 0.073$ verfeinert. Die Lagen aller Wasserstoffatome konnten in einer Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert werden und waren danach zusammen mit je einem isotropen Temperaturfaktor in die letzten Zyklen der Verfeinerung mit einbezogen. Alle anderen Atome erhielten anisotrope Temperaturfaktoren. Das Molekül zeigt eine kristallographische S_4 -Symmetrie (siehe Abb. 1). Die Sauerstoffatome der gebundenen Wassermoleküle liegen auf der S_4 -Symmetriechse, oberhalb und unterhalb des Porphinogens. Die an ein Brücken-Kohlenstoffatom, z. B. C(5), gebundenen Atome bilden mit den Ebenen der benachbarten Pyrrolringe Diederwinkel von -8.9 bzw. 41.6° .

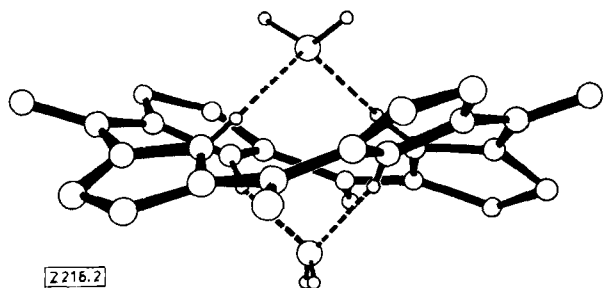


Abb. 2. Projektion von (1) (ohne Äthylkohlenstoffatome) senkrecht zu $[010]$.

Die Protonen an den zwei einander gegenüberliegenden Stickstoffatomen N(21) und N(23) befinden sich 0.071 Å oberhalb der fiktiven Molekülebene, während die Protonen an N(22) und N(24) um eben diesen Abstand unterhalb der Ebene liegen. Genau senkrecht 2.216 Å über und unter dem Zentrum dieser Ebene liegt je ein Wassermolekül, dessen Sauerstoffatome durch Wasserstoffbrückenbindungen mit je zwei NH-Pro-

tonen verbunden sind (Abstände $\text{NH} \cdots \text{O}$: 3.016 , $\text{N}—\text{H}$: 0.92 , $\text{O} \cdots \text{H}$: 2.13 Å). Wir führen die starke Verdrillung des Chromophors weitgehend auf die Ausbildung dieser vier Wasserstoffbrücken zurück. Das Auftreten dieser Brückenbindungen, die – wie schon erwähnt – bei den verwandten Porphyrinen nicht beobachtet werden, läßt sich mit der relativ hohen Acidität von α -acylsubstituierten Pyrrolen erklären.

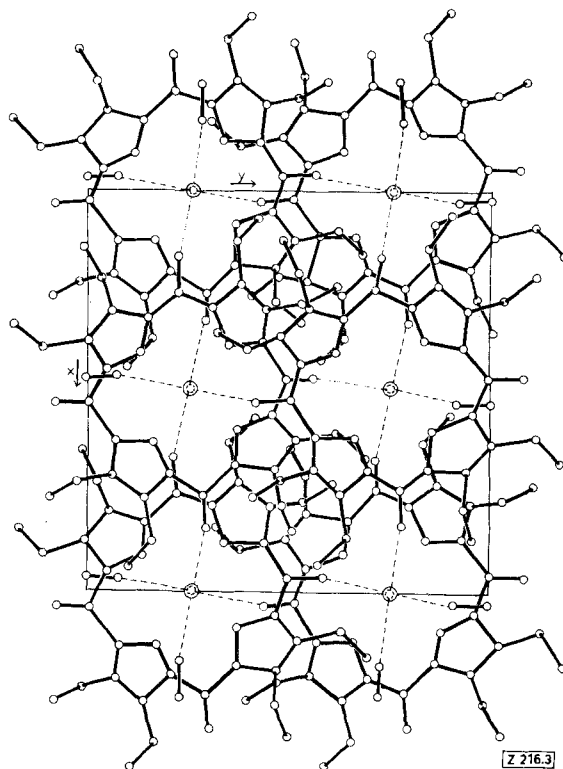


Abb. 3. Projektion des Kristallgitters in Richtung $[001]$.

Ein zweiter, unseres Wissens bisher nirgendwo beobachteter Effekt des Kristallwassers betrifft die Ausbildung einer chclathratartigen Kristallstruktur (Abb. 3). Die Protonen der Wassermoleküle bilden Wasserstoffbrücken zu den Carbonyl-Sauerstoffatomen der Brücken im Chromophor (1) aus. Dabei tritt jedes der vier Wasserstoffatome der beiden Wassermoleküle mit je einem Keton-Sauerstoff eines benachbarten Moleküls in Wechselwirkung, so daß jedes Xanthoporphinogen-dihydrat mit je vier anderen gleichartigen Molekülen verbunden ist. Ein Chromophor-Molekül fixiert also je zwei Wassermoleküle auf seiner Hauptachse, die dann ihrerseits wieder je zwei Porphinogen-Moleküle an deren Peripherie binden. Das Ergebnis dieses Ordnungsprinzips ist die Bildung wasserhaltiger, schlauchförmiger Hohlräume, wie sie in Abbildung 3 dargestellt sind.

Eingegangen am 4. März,
in veränderter Form am 24. März 1975 [Z 216]

[1] H. Fischer u. A. Treibs, *Liebigs Ann. Chem.* 457, 209 (1927).

[2] H. H. Inhoffen, J.-H. Fuhrhop u. F. von der Haar, *Liebigs Ann. Chem.* 700, 92 (1966).

[3] G. M. Sheldrick, Programmsystem SHELX, Cambridge (1974).