

In analoger Weise erhält man aus 0.39 g (2.0 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und 0.32 g (2.0 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$ 0.65 g schwach rosa Kristalle von (3), $\text{Fp}=42\text{--}44^\circ\text{C}$, Ausbeute 0.65 g (91 %).

Spektroskopische Daten von (2a): $^1\text{H-NMR}$ (in C_6D_6 , TMS int.): $\delta\text{CH}_3\text{P}=0.6$ (d, 9 H), $^2J_{\text{HCP}}=13.4$ Hz; $\delta\text{CH}_3\text{Si}=0.44$ (s, 9 H); $\delta\text{CH}=\text{P}=4.78$ (d, 1 H), $^2J_{\text{HCP}}=34.2$ Hz. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (in C_6D_6 , TMS int.): $\delta\text{CH}_3\text{P}=11.3$, $J_{\text{CP}}=57.3$ Hz; $\delta\text{CH}_3\text{Si}=2.1$; $\delta\text{C}_{\text{Ylid}}=94.7$, $J_{\text{CP}}=67.6$ Hz; $\delta\text{CO}_{\text{cis}}=211.6$; $\delta\text{CO}_{\text{trans}}=222.0$; $\delta\text{C}_{\text{Carben}}=250.9$, $^2J_{\text{CCP}}=10$ Hz. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (in C_6D_6 , H_3PO_4 ext.): $\delta=-11.8$. – IR (ν_{CO} in C_6H_6): 2035 (w) $\text{A}_1^{(2)}$, 1951 (vw) B_1 , 1915 (s) E, 1902 (s) E, 1897 (m) $\text{A}_1^{(1)}$ cm^{-1} .

Eingegangen am 18. Mai,
ergänzt am 28. Juni 1978 [Z 65]

- [1] E. O. Fischer, *Angew. Chem.* 86, 651 (1974).
- [2] W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer, W. D. Korte, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 2847 (1974); L. Knoll, *Chem. Ber.* 111, 814 (1978).
- [3] Addukte dieses Typs sind bei der Umsetzung von Yliden mit nicht wanderungsfähigen Carbanionsubstituenten, z. B. $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$, isolierbar: W. Malisch, H. Blau, unveröffentlicht.
- [4] H. Schmidbaur, H. Stähler, *Angew. Chem.* 85, 345 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 321 (1973).
- [5] E. O. Fischer, H. J. Beck, C. G. Kreiter, J. Lynch, J. Müller, E. Winkler, *Chem. Ber.* 105, 162 (1972).
- [6] F. Basolo, A. Wojcicki, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 520 (1961).
- [7] D. F. Keely, R. E. Johnson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 11, 33 (1959).
- [8] H. Schmidbaur, W. Tronich, *Chem. Ber.* 100, 1032 (1967).

Dichlorcarbenkomplexe von Eisen(II)-porphyrinen – Kristall- und Molekülstruktur von $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{CCl}_2)(\text{H}_2\text{O})$

Von Daniel Mansuy, Marc Lange, J. C. Chottard, J. F. Bartoli, Bernard Chevrier und Raymond Weiss^[*]

Wir haben kürzlich aus *meso*-Tetraphenylporphyrinatoeisen(II)(TPP)) und Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart überschüssiger Reduktionsmittel einen Komplex erhalten, für den wir aufgrund elementaranalytischer und spektraler Daten die Struktur eines Dichlorcarbenkomplexes $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{CCl}_2)$ vorschlugen^[1].

Wir führten jetzt eine Röntgen-Strukturanalyse durch, die trotz der geringen Genauigkeit (Fehlordnung im Kristall) diesen Vorschlag bestätigt. $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{CCl}_2)$ ist der erste Dihalogen-carbenkomplex eines Übergangsmetalls und der erste Carbenkomplex eines Metalloporphyrins, der isoliert werden konnte. Dieser Befund stützt die Vorstellung, daß sich in der Leber beim Abbau von CCl_4 Komplexe aus Cytochrom P 450 und CCl_2 bilden^[2].

Einkristalle für die Röntgen-Strukturanalyse wurden durch langsames Verdampfen einer Lösung von $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{CCl}_2)$ ^[1] in Chloroform/Dimethylformamid/Wasser unter Argon erhalten. Die Verbindung kristallisiert mit einem Molekül Wasser, das die Koordination des Eisens vervollständigt, und mit zwei Molekülen Solvat-Dimethylformamid.

In $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{CCl}_2)(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2\text{DMF}$ (Abb. 1) ist der Porphyrinkern nahezu planar (Abweichungen ± 0.03 Å). Die Ebenen der Phenylgruppen sind um $10\text{--}20^\circ$ aus der senkrechten Anordnung zur mittleren Ebene des Porphyrinkerns gedreht; das

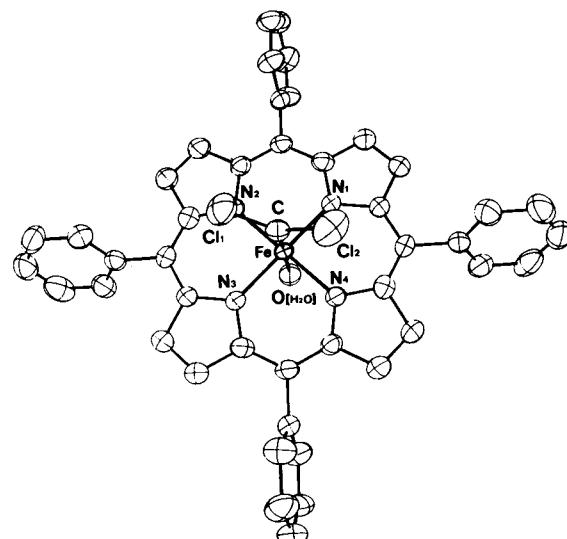
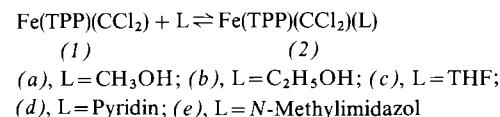


Abb. 1. Kristallstruktur von $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{CCl}_2)(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2\text{DMF}$ (Solvatmoleküle nicht eingezeichnet). Kristalldaten: triklin, Raumgruppe $\text{P}1$ oder $\bar{\text{P}}1$, $a=11.969(8)$, $b=10.521(7)$, $c=10.163(7)$ Å, $\alpha=101.48(8)$, $\beta=106.20(8)$, $\gamma=107.52(8)^\circ$; $U=1114.6$ Å 3 ; $Z=1$; $\rho_{\text{ber}}=1.364$, $\rho_{\text{get}}=1.36$ g cm $^{-3}$ (Flotation in wässriger ZnCl_2 -Lösung). $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, 3105 unabhängige Reflexe mit $1>3\sigma(\text{l})$, anisotrope Verfeinerung bis $R=0.085$. – Die Struktur wurde zunächst auf der Basis der nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe $\text{P}1$ gelöst. Die zunehmende Verfeinerung führte uns jedoch zur Annahme, daß $\bar{\text{P}}1$ (zentrosymmetrisch) die korrekte Raumgruppe ist. Dann hat das Molekül im Kristall $\bar{\text{I}}$ -Symmetrie, und somit sind die Gruppen CCl_2 , O (aus H_2O) und die beiden Solvatmoleküle fehlgeordnet. In erster Näherung wurden die fehlgeordneten Gruppen mit Besetzungs faktoren von 0.5 berücksichtigt.

Eisenatom ist nicht signifikant aus dieser Ebene verschoben. Die durchschnittlichen Längen der äquivalenten Fe–N-Bindungen (1.984(4) Å) und die Bindungslängen innerhalb des Porphyrinkerns stimmen mit den Werten für andere „low spin“-Eisenporphyrine überein^[3]. Die Fe–C- (1.83(3) Å) und Fe–O(H_2O)-Bindungen (2.13(3) Å) sind nahezu colinear ($\angle \text{C}-\text{Fe}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})=177.1(1.5)^\circ$ ^[4]). Die Summe der Winkel am koordinierten Kohlenstoffatom beträgt $359.2(1.0)^\circ$ (sp^2 -Typ). Die C–Cl-Abstände betragen 1.76(3) Å, und die durch Fe, C, Cl₁ und Cl₂ definierte Ebene ist praktisch senkrecht zur mittleren Ebene des Porphyrinkerns angeordnet (87.6°). Das koordinierte Wassermolekül bildet Wasserstoffbrücken zu den Sauerstoffatomen der beiden Solvatmoleküle (O ca. 2.7–2.8 Å).

Die Kristallisation von $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{CCl}_2)$ ^[1] in wasserfreien, nicht koordinierenden Lösungsmitteln (Chloroform oder Benzol und Hexan) führt zum pentakoordinierten Komplex $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{CCl}_2)$ (1), während sich die hexakoordinierten Komplexe $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{CCl}_2)(\text{L})$ (2) in Anwesenheit eines Liganden L bilden, z. B. bei der Kristallisation aus Chloroform in Gegenwart von Methanol, Ethanol oder Tetrahydrofuran. In Lösung stehen (1) und (2) im Gleichgewicht:



(1) weist im IR-Spektrum (KBr oder Nujol) eine Bande bei 872 cm $^{-1}$ auf. Diese Bande, die in den Spektren von $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{py})_2$ und $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{CO})(\text{py})$ fehlt und im Spektrum des (1) entsprechenden $^{13}\text{CCl}_2$ -Komplexes nach 841 cm $^{-1}$ verschoben ist (Synthese mit 95 % angereichertem $^{13}\text{CCl}_4$), wird einer C–Cl-Streckschwingung zugeordnet. In den Spektren der kristallinen Komplexe (2a), (2b) und (2c) ist die $\nu(\text{C}-\text{Cl})$ -Bande nach 863 cm $^{-1}$ verschoben. Beim Erhitzen auf $100^\circ\text{C}/10^{-2}$

[*] Dr. D. Mansuy^[+], Dr. M. Lange, Prof. Dr. J. C. Chottard, Dr. J. F. Bartoli, Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure, Associé au CNRS, 24 rue Lhomond, F-75231 Paris Cedex 05 (Frankreich)

Dr. B. Chevrier, Prof. Dr. R. Weiss^[+], Laboratoire de Cristallochimie associé au CNRS, Université Louis Pasteur, BP 296/R8, F-67008 Strasbourg Cedex (Frankreich)

[+] Korrespondenzautor.

Torr oder beim Umkristallisieren aus Chloroform/Hexan wandeln sich die Komplexe (2) in (1) um, was die Koordination von L am Eisenatom *trans* zum Carbenliganden nahelegt^[5]. Diese Vorstellung wird durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (2b) in CDCl_3 gestützt, das das 1:1-Verhältnis von Porphyrin und Ethanol beweist. Bei 34°C treten die Signale von freiem Ethanol auf; bei -65°C sind das Methylen-Quartett und das Methyl-Triplett um $\Delta\delta \approx 1$ bzw. 0.6 nach hohem Feld verschoben^[6]. Weiterer Ethanolzusatz bewirkt eine Verschiebung nach tiefem Feld. Diese Daten zeigen einen schnellen Austausch zwischen koordiniertem und freiem Ethanol an; ausgehend von reinem (2b) liegt das Gleichgewicht bei 34°C fast vollständig auf der linken Seite, verschiebt sich aber beim Abkühlen zunehmend nach rechts.

Die Existenz des Gleichgewichts wird ferner durch die IR-Spektren von gelöstem (1) gestützt. In Benzol wird eine C—Cl-Schwingungsbande bei 872 und in Benzol/Ethanol (90:10) bei 863 cm^{-1} [(1) \rightarrow (2b)] beobachtet. Das sichtbare Spektrum von (1) mit isosbestischen Punkten bei $\lambda=413, 496$ und 535 nm geht bei Ethanolzusatz graduell in das Spektrum von (2b) über ($\lambda=419$ und 538 nm).

Die Affinität von Ethanol ($K_1 = 41 \text{ mol}^{-1}$ bei 25°C) und anderen Alkoholen oder Tetrahydrofuran zum Komplex (1) ist gering ($K_1 \approx 3\text{--}101 \text{ mol}^{-1}$ bei 25°C). Stickstoffhaltige Liganden haben viel höhere Affinitäten (Pyridin: $K_1 = 3500 \text{ l mol}^{-1}$ ^[11]; *N*-Methylimidazol: $K_1 = 75\,000 \text{ l mol}^{-1}$, jeweils bei 25°C)^[7].

Der Komplex (1) wird zwar von guten Nucleophilen zerstellt^[7] und von lufthaltigen Lösungsmitteln langsam oxidiert^[1], doch verträgt festes (1) einstündiges Erhitzen auf 200°C/10⁻² Torr und dissoziiert in 10⁻⁸ M luftfreien Lösungen nicht signifikant (Nachweis durch sichtbares Spektrum).

Ähnliche CCl_2 -Komplexe^[8] wurden mit den Eisen(II)-Komplexen von *p*-Methyl- und *p*-Chlor-TPP, Octaethylporphyrin, Deuteroporphyrin-dimethylester^[9] und Protoporphyrin IX erhalten.

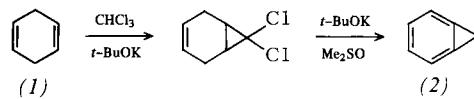
Eingegangen am 26. Juni 1978 [Z 67]

- [1] D. Mansuy, M. Lange, J. C. Chottard, P. Guerin, P. Morliere, D. Brault, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 648.
 - [2] D. Mansuy, W. Nastainczyk, V. Ullrich, Naunyn-Schmiedebergs Arch. Pharmakol. Exp. Pathol. 285, 315 (1974); C. R. Wolf, D. Mansuy, W. Nastainczyk, G. Deutschmann, V. Ullrich, Mol. Pharmacol. 13, 698 (1977).
 - [3] L. J. Radonovich, A. Bloom, J. L. Hoard, J. Am. Chem. Soc. 94, 2073 (1972); W. R. Scheidt, P. L. Piciulo, ibid. 98, 1913 (1976).
 - [4] Aufgrund der Fehlordnung sind die Fehler im Molekülteil $\text{Cl}_2\text{C}-\text{Fe}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ groß.
 - [5] Ähnlicher Einfluß eines *trans*-Liganden L auf die $\nu(\text{NO})$ -Frequenz siehe W. R. Scheidt, Acc. Chem. Res. 10, 339 (1977); Verschiebung der $\nu(\text{C}-\text{Cl})$ -Bande beim Übergang des Carbenkomplexes $[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}_3\{\text{CCINMe}_2\}]_2$ in $[\text{RhCl}_3(\text{PEt}_3)_2\{\text{CCINMe}_2\}]$ siehe A. J. Hartshorn, M. F. Lappert, K. Turner, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 929.
 - [6] Hochfeldverschiebungen des Methylen-Quartetts bzw. Methyl-Triplets um $\Delta\delta = 4.71$ bzw. 3.13 bei der Bindung von EtOH in $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{TPP})(\text{CO})$ - (EtOH) siehe J. J. Bonnet, S. S. Eaton, G. R. Eaton, R. H. Holm, J. A. Ibers, J. Am. Chem. Soc. 95, 2141 (1973).
 - [7] Bei 27°C entstehen bei der Titration von 10^{-5} M (1) mit 10^{-5} – 10^{-3} M Pyridin oder *N*-Methylimidazol nur die Komplexe (2d) bzw. (2e), $\lambda = 423, 504, 544$ nm [1] bzw. 427, 547, 590 nm (sh); Isolierung bei -50°C ; (2d), (2e), $\nu(\text{C}-\text{Cl}) = 854$ cm $^{-1}$. Primäre Amine RNH_2 reagieren mit (1) zu den Isocyaniden RNC . Auch Phosphane und Thiolate zerstören die $\text{Fe}-\text{CCl}_2$ -Bindung.
 - [8] Charakterisiert durch $\lambda(\text{Benzol}) = 409$ ($e = 2 \cdot 10^5$), 525 ($1.5 \cdot 10^4$), 555 nm (sh); 409 ($2 \cdot 10^5$), 525 ($1.5 \cdot 10^4$), 555 nm (sh); 390 ($1.3 \cdot 10^5$), 524 ($8 \cdot 10^3$), 553 nm ($1.6 \cdot 10^4$); 390 ($1.22 \cdot 10^5$), 521 ($9 \cdot 10^3$), 549 nm ($1.8 \cdot 10^4$) [1]; $\lambda(\text{DMF}) = 414$ ($1.55 \cdot 10^5$), 537 ($1.55 \cdot 10^4$), 570 nm ($1.95 \cdot 10^4$).
 - [9] D. Brault, M. Rougee, M. Momenteau, J. Chim. Phys. 11, 1621 (1971).

RUNDSCHAU

Diese Rubrik enthält Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel. Photokopien der referierten Publikationen können bei der Technischen Informationsbibliothek, Am Welfengarten 1B, D-3000 Hannover 1, bestellt werden. Einen Schlüssel zu den abgekürzten Quellenangaben bietet der „Bibliographic Guide for Editors and Authors“, der vom Verlag Chemie bezogen werden kann.

Über Synthese und Chemie von Cyclopropabenzolen berichtet *W. E. Billups* zusammenfassend. Die Stammverbindung Cyclopropabenzol (2) ist auf mehreren Wegen zugänglich, u. a. aus 1,4-Cyclohexadien (1). Mono- und Bis(cyclopropanaphthaline sind ebenfalls synthetisiert worden. (2) wirkt in Gegen-



wart von Ag^+ als vorzügliches Benzylierungsreagens. Butadien wird von (2) thermisch unter Ringerweiterung u. a. zu 1-Vinylindan (3) und Ag^+ -katalysiert zu (3) und Pentadienylbenzol addiert. In welchem Ausmaß die Doppelbindungen in (2) lokalisiert sind, ist noch nicht endgültig entschieden. [Synthesis and Chemistry of Benzocyclopropenes. Acc. Chem. Res. 11, 245–251 (1978); 51 Zitate]

Die Vorträge, die auf dem Symposium „Chemistry and Flavour“ gehalten wurden, sind in einem Heft der Chemical Society Reviews zusammengestellt. *H. Boelens* et al. berichten über Molekülstruktur und organoleptische Qualität, *W. Schlegel* befaßt sich mit der Anwendung von Forschungsergebnissen zur Entwicklung kommerzieller Aromen, *K. R. Butterworth* prüft die Unbedenklichkeit natürlicher und künstlicher Aromen, *W. H. Nightingale* diskutiert den Einfluß der Rechtsprechung auf die Aromafororschung, *J. S. Swan* und *S. M. Burtless* verfolgen die Entstehung des Aromas in Spirituosen und *R. Swindells* schließlich befaßt sich mit dem Einfluß des Aromas auf die Einstellung des Verbrauchers. [Chem. Soc. Rev. 7, 167–218 (1978); insgesamt 87 Zitate]

[Rd 37]

Anwendungen der Pulsradiolyse in der chemischen Forschung fassen *J. H. Baxendale* und *M. A. J. Rodgers* zusammen. In einer wäßrigen Lösung laufen nach dem Absorptionsprozeß und vor der Beteiligung einer gelösten Verbindung folgende Vorgänge ab: Ionisierung durch Photonen oder Anregung oder Ionisierung durch schnelle Elektronen; Ionen/Molekül-Reaktionen mit dem Lösungsmittel; Thermalisierung der Elektronen; Solvatation der Elektronen und Kationen; chemische Reaktionen (nach dem Einsetzen der Diffusion). In den chemisch wichtigen Endstadien finden folgende Reaktionen statt:

