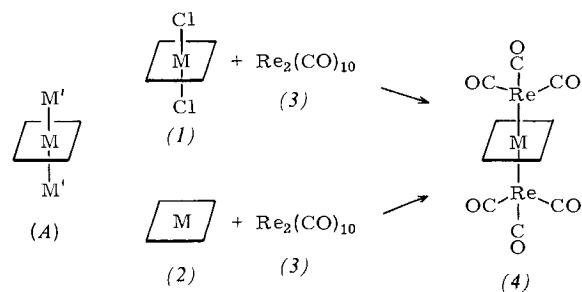


$\text{Sn}(\text{Pc})\text{Cl}_2$, bzw. Dichloro(5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)zinn(IV) (1d), $\text{Sn}(\text{TPP})\text{Cl}_2$, und Decacarbonyldirhenium (3) bei 180°C erhalten. Es ist interessant, daß die Reaktion von (3) mit Komplexen ohne axialen Liganden wie $\text{Zn}(\text{Pc})$ (2b) oder $\text{Mg}(\text{TPP})$ (2f) ebenfalls zu den dreikernigen Verbindungen (4) führt.



Die Verbindungen (4a)–(4g) ergaben korrekte Analysenwerte und passende UV/VIS-, IR- und Raman-Spektren. In den UV/VIS-Absorptionsspektren findet man charakteristische Banden oder eine Soret-Bande; die Maxima sind denen in den Spektren der Ausgangskomplexe (1) oder (2) sehr ähnlich, was auf die Anwesenheit der Phthalocyaninato- oder Porphyrinato-Metall-Gruppierung schließen läßt. In den Massenspektren trat kein Chlorid-Ion auf. Die IR-Spektren der

nato[bis(tricarbonylrhenium)]zinn (4a), dunkelgrüne Mikrokristalle.

Eingegangen am 10. Oktober 1978 [Z 129a]

- [1] a) J. W. Buchler in K. M. Smith: *Porphyrins and Metalloporphyrins*. Elsevier, New York 1974, S. 157; b) W. R. Scheidt, *Acc. Chem. Res.* 10, 339 (1977).
- [2] a) C. P. Hrung, Dissertation, Texas A & M University 1975; b) M. Tsutsui, C. P. Hrung, D. Ostfeld, T. S. Srivastava, D. L. Cullen, E. F. Meyer, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 97, 3952 (1975).
- [3] U. Kunze, S. B. Sastrawan, *J. Organomet. Chem.* 154, 223 (1978).
- [4] Kristalle für eine Röntgen-Strukturanalyse konnten noch nicht erhalten werden.
- [5] I. Noda, S. Kato, M. Mizuta, N. Yasuoka, N. Kasai, *Angew. Chem.* 91, 85 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, Nr. 1 (1979).

Ein Metalloporphyrin mit carbinähnlichem Carbid-Kohlenstoff: 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrinato-[bis(μ -carbido-tricarbonylrhenium)]zinn(IV)^[**]

Von *Ipppei Noda, Shinzi Kato, Masateru Mizuta, Noritake Yasuoka und Nobutami Kasai*^[†]

Das dunkelgrüne 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrinato-[bis(tricarbonylrhenium)]zinn (3)^[1] entsteht aus der Dichloroverbindung (1) und Decacarbonyldirhenium (2) bei 180°C .

Tabelle 1. Dreikernige Metallophthalocyanin- und -porphyrin-Komplexe (4); L = $\text{Re}(\text{CO})_3$. Alle Komplexe schmelzen oberhalb von 300°C .

Komplexe	Ausb. [%]	Solvans	UV/VIS λ_{\max} [nm]	IR, Raman [a] $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ [cm^{-1}]
(1a) → (4a)	Sn(Pc)L ₂	68	CH_2Cl_2	446, 696
(2b) → (4b)	Zn(Pc)L ₂	56	$1\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{Cl}$	613, 648, 679
(2c) → (4c)	Mg(Pc)L ₂	37	$o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4$	615, 644, 661, 698
(1d) → (4d)	Sn(TPP)L ₂	23	CH_2Cl_2	436 sh, 446 (Soret), 576, 620
(2e) → (4e)	Zn(TPP)L ₂	48	CHCl_3	424 sh, 440 (Soret), 468, 510, 602, 653
(2f) → (4f)	Mg(TPP)L ₂	63	CH_2Cl_2	400 sh, 409 (Soret), 458, 511, 658
(2g) → (4g)	Co(TPP)L ₂	45	CH_2Cl_2	418 (Soret), 479 sh, 653

[a] Raman in CHCl_3 .

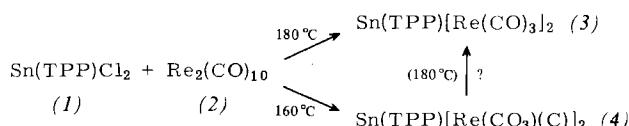
festen Komplexe (4) zeigen intensive Metall-Carbonyl-Streckschwingungsbanden und sind mit dem Spektrum von TPP[$\text{Re}(\text{CO})_3$]₂ vergleichbar^[2]; dies spricht dafür, daß sich je eine $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Gruppe oberhalb und unterhalb der Ebene des Pco- oder TPP-Liganden befindet. Im FIR-Bereich von 150 bis 250 cm^{-1} , in dem die Metall-Metall-Streckschwingungen von Zinn-Übergangsmetall-Komplexen zu beobachten sind^[3], erscheinen keine charakteristischen AbsorPTIONEN.

Obwohl Metall-Metall-Bindungen in den Komplexen (4) nicht nachgewiesen werden konnten, ordnen wir diesen Verbindungen Strukturen^[4] vom Typ (A) zu, und zwar aufgrund der spektralen Daten und der röntgenographischen Befunde beim Komplex $[\text{Sn}(\text{TPP})\{\text{Re}(\text{CO})_3\text{C}\}]_2$ ^[5], der auf gleichem Wege bei 160 – 165°C erhalten wurde.

Arbeitsvorschrift

Eine Mischung von 70.2 mg (0.1 mmol) (1a) und 326 mg (0.5 mmol) (3) in 6 ml *o*-Dichlorbenzol wurde 7 h auf 180°C erhitzt. Dabei verschwanden die VIS-Banden bei 644 und 712 nm (in CH_2Cl_2), und es erschienen neue Banden bei 631 und 696 nm (in CH_2Cl_2). Nach Abziehen des Lösungsmittels und Absublimieren von überschüssigem (3) im Vakuum wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Sephadex LH-20, CH_2Cl_2) gereinigt. Es verblieben 79.2 mg (68 %) Phthalocyanin-

Bei 160 – 165°C bildet sich jedoch ein dunkler roter Komplex (4) mit ähnlichen IR-Daten wie (3). Eine Röntgen-Strukturanalyse^[3] von (4) ergab, daß es sich bei dieser Verbindung um das unseres Wissens erste Metalloporphyrin mit Carbid-Kohlenstoffliganden handelt.



Verbindung (4) wurde aus (1) und (2) durch 240 h langes Erhitzen auf 160 – 165°C synthetisiert [in Anlehnung an die Vorschrift in^[2]; λ_{\max} (CH_2Cl_2): 402 sh, 420 (Soret), 512, 552,

[*] Prof. Dr. S. Kato [†], I. Noda, Prof. Dr. M. Mizuta
Department of Chemistry, Faculty of Engineering, Gifu University
Kagamihara, Gifu 504 (Japan)

Prof. Dr. N. Kasai [†], Prof. Dr. N. Yasuoka
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Osaka University
Yamadaoka, Suita, Osaka 565 (Japan)

[+] Korrespondenzautoren.

[**] Wir danken Prof. Dr. A. Nakamura und Dr. K. Miki, Osaka University, sowie Prof. Dr. T. Ashida und Prof. Dr. T. Sakabe, Nagoya University, für Diskussionsbeiträge.

591, 628 nm; $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ (KBr): 2000, 1995, 1920 cm^{-1}]. Kleine Einkristalle für die Röntgen-Strukturanalyse erhielten wir durch mehrwöchiges Stehenlassen einer Lösung des Komplexes in *o*-Dichlorbenzol. Wie Abbildung 1 zeigt, enthält das zentrosymmetrische Molekül (4) oberhalb und unterhalb der Ebene des Porphyrinringes je eine $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Gruppe und in der Mitte des Zinnatoms. Überraschenderweise ist das Zinnatom mit den Rheniumatomen über je ein Carbid-Kohlenstoffatom verknüpft, das carbinähnlich an das Rhenium gebunden ist. Die Re—C1-Bindungslänge (1.75 Å) stimmt praktisch mit dem Re≡C-Abstand (1.747 Å) überein, der aus der Summe der Kovalenzradien [halber Re≡Re-Abstand (1.145 Å) in $\text{Re}_2\text{Cl}_5 \cdot \{\text{MeS}(\text{CH}_2)\}_2\text{SMe}_2$ ^[4]] und halber C≡C-Abstand (0.603 Å)^[5] in gewöhnlichen Acetylenen] berechnet werden kann. Die Sn—C1-Bindungslänge (2.14 Å) entspricht etwa der Länge der Sn—C-Einfachbindungen in $\text{Me}_2\text{ClSnSC(S)NMe}_2$ ^[6] [2.17(5) und 2.20(5) Å]. Die Sn—C1≡Re-Gruppierung ist gewinkelt [$138.5(8)^\circ$]; diesen Befund können wir noch nicht erklären. Die Winkel N1—Sn—C1 und N2—Sn—C1 betragen 89.4(5) bzw. 90.6(5)°. Der Porphyrinring ist innerhalb von 0.7 Å planar; Sn, N1, N2, N3 und N4 liegen in einer Ebene. Zwei Sn—N-Bindungslängen [2.07(2) Å] sind gleich, die Winkel N—Sn—N betragen 89.3(6) und 90.1(6)°, und die übrigen Bindungslängen und -winkel haben ebenfalls Werte im üblichen Bereich.

Ob sich (4) beim Erhitzen auf 180°C in (3) umwandelt oder nicht^[7], ist noch unklar.

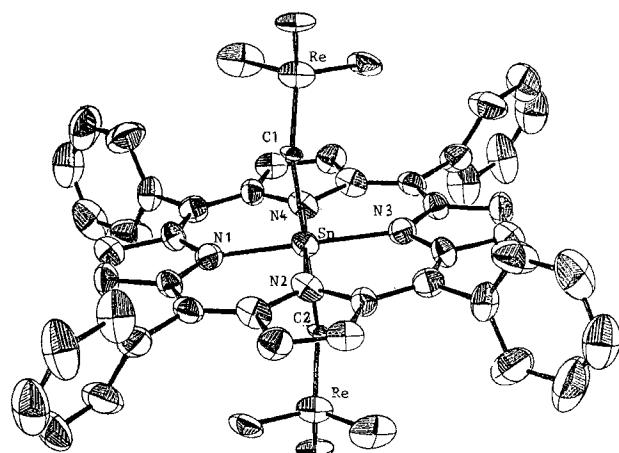


Abb. 1. Struktur des Carbido-Komplexes (4) [3].

Eingegangen am 10. Oktober 1978 [Z 129b]

- [1] S. Kato, I. Noda, M. Mizuta, Y. Itoh, Angew. Chem. 91, 84 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, Nr. 1 (1979).
- [2] M. Tsutsui, C. P. Hrung, D. Ostfeld, T. S. Srivastava, D. L. Cullen, E. F. Meyer, Jr., J. Am. Chem. Soc. 97, 3952 (1975).
- [3] Die Struktur wurde mit Schweratommethoden gelöst und für alle Atome außer H mit anisotropen Temperaturfaktoren bis $R=0.084$ verfeinert: $\text{Sn}(\text{TPP})[\text{Re}(\text{CO})_3\text{C}]_2 \cdot 2o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $a=10.44(2)$, $b=13.48(1)$, $c=20.19(2)$ Å, $\beta=110.8(1)^\circ$, $Z=2$, $\rho_{\text{exp}}=1.92$, $\rho_{\text{ber}}=2.02$ g cm^{-3} , $\mu(\text{Mo})=61.6$ cm $^{-1}$. Diffraktometer mit monochromatisierter (Graphit) $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, ω -Scan.
- A. Ashida, The Universal Crystallographic Computing Program System-Osaka, the Computer Center, Osaka University 1973.
- [4] M. J. Bennett, F. A. Cotton, R. A. Walton, J. Am. Chem. Soc. 88, 3866 (1966).
- [5] L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, 3. Aufl. Cornell University Press, Ithaca 1960.
- [6] N. Yasuoka, N. Kasai, M. Kakudo, Bull. Chem. Soc. Jpn. 43, 1601 (1970).
- [7] Wir konnten die Umwandlung von (4) in (3) beim Erhitzen auf 180°C in Gegenwart von überschüssigem $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ spektroskopisch nachweisen.

Sechsach koordinierender Wasserstoff: Strukturanalyse von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^+[\text{HCo}_6(\text{CO})_{15}]^-$ durch Einkristall-Neutronenbeugung^[**]

Von Donald W. Hart, Raymond G. Teller, Chiau-Yu Wei, Robert Bau, Giuliano Longoni, Stefano Campanella, Paolo Chini und Thomas F. Koetzle^[*]

H-Atome sind gewöhnlich in binären Metallhydriden auf oktaedrischen und/oder tetraedrischen Plätzen des Metall-Teilgitters anzutreffen^[1a] und können auch Zwischengitterplätze niedrigerer Symmetrie besetzen^[1b]. Bei kovalenten Komplexmolekülen gibt es hingegen nur wenige Beispiele für solche „Zwischengitter“-Hydridliganden^[2]. Wir berichten über die erstmalige Charakterisierung eines sechsach koordinierenden H-Atoms im Inneren des Carbonylmetalliclusters $[\text{HCo}_6(\text{CO})_{15}]^-$ durch Neutronenbeugung am Einkristall.

Der anionische Komplex $[\text{HCo}_6(\text{CO})_{15}]^-$ ist durch Protonierung von $[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$ erhältlich, das bei der Pyrolyse von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Ethanol entsteht^[3a]. Das $^1\text{H-NMR}$ -Signal des einzelnen H-Atoms wurde bei $\delta=23.2$ gefunden^[3b], während für Hydridometallkomplexe üblicherweise δ -Werte im Bereich von 0 bis –40 gemessen werden^[4]. Diese anomale Tieffeldverschiebung ließ zunächst eine starke Wechselwirkung zwischen dem H-Atom und den CO-Liganden, ähnlich wie in $\text{H}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}$ ^[5], vermuten.

Durch Ansäuern einer wässrigen Lösung von $\text{K}_2[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}]$ mit konzentrierter Salzsäure und Umsetzung des dabei ausfallenden $\text{K}[\text{HCo}_6(\text{CO})_{15}]$ mit $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^+[\text{HCo}_6(\text{CO})_{15}]^-$ her. Das IR-Spektrum dieser Verbindung (in CH_2Cl_2) weist Banden bei 2060 (w), 2005 (s), 1975 (ms) und 1830 (ms) cm^{-1} auf. Salze von $[\text{HCo}_6(\text{CO})_{15}]^-$ zersetzen sich in den meisten Lösungsmitteln bei Raumtemperatur rasch zu einem Gemisch aus $[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ und eventuell $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$; am stabilsten sind Lösungen in Diisopropyl-ether oder Dichlormethan.

$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^+[\text{HCo}_6(\text{CO})_{15}]^-$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $a=17.922(3)$, $b=17.524(4)$, $c=16.329(8)$ Å, $\beta=92.27(2)^\circ$, $Z=4$ (Messung bei –193°C). Für die Neutronenbeugungsexperimente wurde ein Kristall von $3.0 \times 2.2 \times 0.5$ mm verwendet [Brookhaven High Flux Beam Reactor, $\lambda_n=1.0373(1)$ Å (KBr, $a=6.6000$ Å), –193°C]. Zur Strukturbestimmung diente ein Modell, bei dem die Positionen der Nicht-H-Atome einer früheren Röntgenbeugungsanalyse entnommen und die der Phenyl-H-Atome berechnet wurden. Die Position des einzelnen H-Atoms im Anion ergab sich aus der Differenz-Fourier-Synthese. Verfeinerung [kleinste Fehlerquadrate (F^2); für alle Atome des Anions mit anisotropen Temperaturfaktoren, für die als starr angesehenen Phenylringe mit individuellen isotropen Faktoren] führte zu $R(F)=0.071$, $R(wF)=0.042$, $R(F^2)=0.107$ und $R(wF^2)=0.081$ ^[6] [3574 Reflexe mit $F^2 > 3\sigma(F^2)$].

[*] Prof. Dr. R. Bau, Dr. D. W. Hart, Dr. R. G. Teller, C. Y. Wei
Department of Chemistry, University of Southern California
University Park, Los Angeles, Calif. 90007 (USA)

Dr. G. Longoni
Centro del CNR per la Sintesi e la Struttura dei Composti dei Metalli di Transizione nei Bassi Stati di Ossidazione
Via G. Venezian 21, I-20133 Milano (Italien)

Prof. Dr. P. Chini, Dr. S. Campanella
Istituto di Chimica Generale dell'Università
Via G. Venezian 21, I-20133 Milano (Italien)

Dr. T. F. Koetzle
Chemistry Department, Brookhaven National Laboratory
Upton, N. Y. 11973 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom U.S. Department of Energy (Division of Basic Energy Sciences) und der National Science Foundation (Grant CHE-77-00360 an R. B.) unterstützt. Wir danken J. Henriques für experimentelle Mitarbeit.