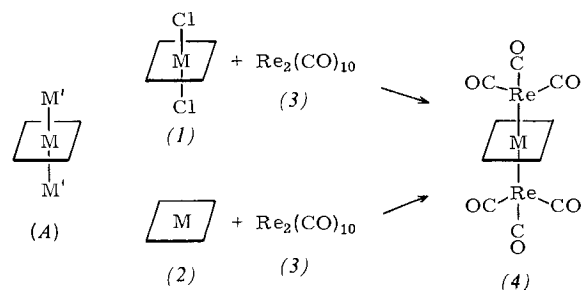


Sn(Pc)Cl<sub>2</sub>, bzw. Dichloro(5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)zinn(IV) (1d), Sn(TPP)Cl<sub>2</sub>, und Decacarbonyldirhenium (3) bei 180°C erhalten. Es ist interessant, daß die Reaktion von (3) mit Komplexen ohne axialen Liganden wie Zn(Pc) (2b) oder Mg(TPP) (2f) ebenfalls zu den dreikernigen 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. Hsung, Dissertation, Texas A & M University 1975; b) M. Tsutsui, C. P. Hsung, 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 Carbido-Kohlenstoff: 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrinato- [bis(μ-carbido-tricarbonylrhenium)]zinn(IV)\*\*

Von Ippei Noda, Shinzi Kato, Masateru Mizuta, Noritake Yasuoka und Nobutami Kasai[\*]

Das dunkelgrüne 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrinato-  
[bis(tricarbonylrhenium)]zinn (3)<sup>[1]</sup> entsteht aus der Dichloro-  
roverbindung (1) und Decacarbonyldirhenium (2) bei 180°C.

Tabelle 1. Dreikernige Metallophthalocyanin- und -porphyrin-Komplexe (4); L = Re(CO)<sub>3</sub>. Alle Komplexe schmelzen oberhalb von 300°C.

Komplexe	Ausb. [%]	Solvens	UV/VIS λ <sub>max</sub> [nm]	IR, Raman [a] ν(C≡O) [cm <sup>-1</sup> ]
(1a) → (4a) Sn(Pc)L <sub>2</sub>	68	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	446, 696	KBr 2000, 1995, 1980, 1940 sh, 1905
(2b) → (4b) Zn(Pc)L <sub>2</sub>	56	1-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> Cl	613, 648, 679	KBr 2050, 1995, 1920
(2c) → (4c) Mg(Pc)L <sub>2</sub>	37	o-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	615, 644, 661, 698	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 2000, 1995, 1930
(1d) → (4d) Sn(TPP)L <sub>2</sub>	23	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	436 sh, 446 (Soret), 576, 620	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 2000, 1995, 1920, 2280 [a], 2200 [a]
(2e) → (4e) Zn(TPP)L <sub>2</sub>	48	CHCl <sub>3</sub>	424 sh, 440 (Soret), 468, 510, 602, 653	KBr 2000, 1995, 1990
(2f) → (4f) Mg(TPP)L <sub>2</sub>	63	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	400 sh, 409 (Soret), 458, 511, 658	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 2000, 1995, 1930, 2256 [a], 2194 [a]
(2g) → (4g) Co(TPP)L <sub>2</sub>	45	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	418 (Soret), 479 sh, 653	KBr 2050, 1995, 1920, 2235 [a], 2175 [a]

[a] Raman in CHCl<sub>3</sub>.

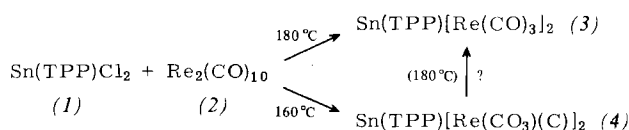
festen Komplexe (4) zeigen intensive Metall-Carbonyl-Streckschwingungsbanden und sind mit dem Spektrum von TPP[Re(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> vergleichbar<sup>[2]</sup>; dies spricht dafür, daß sich je eine Re(CO)<sub>3</sub>-Gruppe oberhalb und unterhalb der Ebene des Pc- oder TPP-Liganden befindet. Im FIR-Bereich von 150 bis 250 cm<sup>-1</sup>, in dem die Metall-Metall-Streckschwingungen von Zinn-Übergangsmetall-Komplexen zu beobachten sind<sup>[3]</sup>, erscheinen keine charakteristischen Absorptionen.

Obwohl Metall-Metall-Bindungen in den Komplexen (4) nicht nachgewiesen werden konnten, ordnen wir diesen Verbindungen Strukturen<sup>[4]</sup> vom Typ (A) zu, und zwar aufgrund der spektralen Daten und der röntgenographischen Befunde beim Komplex [Sn(TPP){Re(CO)<sub>3</sub>(C)}<sub>2</sub>]<sup>[5]</sup>, 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<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), und es erschienen neue Banden bei 631 und 696 nm (in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Nach Abziehen des Lösungsmittels und Absublimieren von überschüssigem (3) im Vakuum wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Sephadex LH-20, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) gereinigt. Es verblieben 79.2 mg (68 %) Phthalocyanin-

Bei 160–165°C bildet sich jedoch ein dunkelroter Komplex (4) mit ähnlichen IR-Daten wie (3). Eine Röntgen-Strukturanalyse<sup>[3]</sup> von (4) ergab, daß es sich bei dieser Verbindung um das unseres Wissens erste Metalloporphyrin mit Carbido-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 <sup>[2]</sup>; λ<sub>max</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 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  
 Yamada-ka, 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  $\text{cm}^{-1}$ . 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 Carbido-Kohlenstoffatom verknüpft, das carbinähnlich an das Rhenium gebunden ist. Die Re-C1-Bindungslänge (1.75 Å) stimmt praktisch mit dem  $\text{Re}\equiv\text{C}$ -Abstand (1.747 Å) überein, der aus der Summe der Kovalenzradien [halber  $\text{Re}\equiv\text{Re}$ -Abstand (1.145 Å) in  $\text{Re}_2\text{Cl}_5\cdot\{\text{MeS}(\text{CH}_2)_2\text{SMe}\}_2$ <sup>[4]</sup> und halber  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Abstand (0.603 Å)<sup>[5]</sup> in gewöhnlichen Acetylenen] berechnet werden kann. Die Sn—C1-Bindungslänge (2.14 Å) entspricht etwa der Länge der Sn—C-Einfachbindungen in  $\text{Me}_2\text{ClSnSC}(\text{S})\text{NMe}_2$ <sup>[6]</sup> [2.17(5) und 2.20(5) Å]. Die Sn—C1 $\equiv$ Re-Gruppierung ist gewinkelt [138.5(8)°]; 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<sup>[7]</sup>, ist noch unklar.

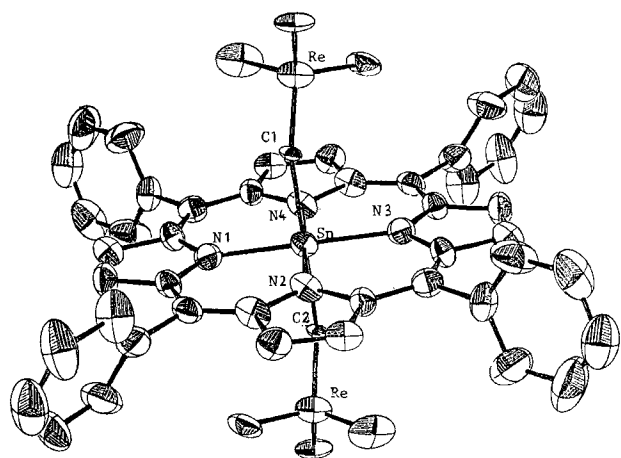


Abb. 1. Struktur des Carbido-Komplexes (4) [3].

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. Hsung, 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:  $\text{Sn}(\text{TPP})[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{C})]_2\cdot 2\text{o-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ , Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14),  $a=10.44(2)$ ,  $b=13.48(1)$ ,  $c=20.19(2)$  Å,  $\beta=110.8(1)^\circ$ ,  $Z=2$ ,  $\rho_{\text{exp}}=1.92$ ,  $\rho_{\text{ber}}=2.02 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo})=61.6 \text{ cm}^{-1}$ . Diffraktometer mit monochromatisierter (Graphit)  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung,  $\omega$ -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.

## Sechsfach koordinierender Wasserstoff:

### Strukturanalyse von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^+[\text{HCo}_6(\text{CO})_{15}]^-$ durch Einkristall-Neutronenbeugung<sup>[\*\*]</sup>

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

H-Atome sind gewöhnlich in binären Metallhydriden auf oktaedrischen und/oder tetraedrischen Plätzen des Metall-Teilgitters anzutreffen<sup>[1a]</sup> und können auch Zwischengitterplätze niedrigerer Symmetrie besetzen<sup>[1b]</sup>. Bei kovalenten Komplexmolekülen gibt es hingegen nur wenige Beispiele für solche „Zwischengitter“-Hydridliganden<sup>[2]</sup>. Wir berichten über die erstmalige Charakterisierung eines sechsfach koordinierenden H-Atoms im Inneren des Carbonylmetailclusters  $[\text{HCo}_6(\text{CO})_{15}]^-$  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<sup>[3a]</sup>. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Signal des einzelnen H-Atoms wurde bei  $\delta=23.2$  gefunden<sup>[3b]</sup>, während für Hydridometallkomplexe üblicherweise  $\delta$ -Werte im Bereich von 0 bis  $-40$  gemessen werden<sup>[4]</sup>. Diese anomale Tieffeldverschiebung ließ zunächst eine starke Wechselwirkung zwischen dem H-Atom und den CO-Liganden, ähnlich wie in  $\text{H}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}$ <sup>[5]</sup>, 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  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]\text{Cl}$  in angesäuertem Isopropylalkohol stellten wir  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^+[\text{HCo}_6(\text{CO})_{15}]^-$  her. Das IR-Spektrum dieser Verbindung (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) weist Banden bei 2060 (w), 2005 (s), 1975 (ms) und 1830 (ms)  $\text{cm}^{-1}$  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 Diisopropylether 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  $-193^\circ\text{C}$ ). Für die Neutronenbeugungsexperimente wurde ein Kristall von  $3.0\times 2.2\times 0.5 \text{ mm}$  verwendet [Brookhaven High Flux Beam Reactor,  $\lambda_n=1.0373(1)$  Å (KBr,  $a=6.6000$  Å),  $-193^\circ\text{C}$ ]. 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  $R(wF^2)=0.081$ <sup>[6]</sup> [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.