

SHELX76, Verfeinerung (P und C anisotrop, H isotrop), $R=0.049$, $R_w=0.051$. M. Fehér, R. Fröhlich, K.-F. Tebbe, Z. Kristallogr., im Druck.
 [8] Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14); $a=1836.8(6)$, $b=1000.8(2)$, $c=2107.6(7)$ pm, $\beta=110.20(2)^\circ$; $V=3636.0 \cdot 10^6$ pm³, $Z=4$, $\rho_{\text{calc}}=1.72$ g·cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha)=44.76$ cm⁻¹. Meßbedingungen siehe [7]; $2\theta \leq 44^\circ$; 4603 Reflexe (hkl), davon 2539 mit $|F_o| \geq 4 \cdot \sigma(F_o)$; Lösung (direkte Methoden) mit dem Programmsystem XRAY76, Verfeinerung (As und C anisotrop, berechnete H-Lagen), $R=0.075$, $R_w=0.098$. R. Fröhlich, K.-F. Tebbe, Z. Kristallogr., im Druck.

Photochemische Synthese eines $(\eta^4\text{-Dien})(\eta^2\text{-olefin})\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Komplexes und anschließende thermische Verknüpfung der Liganden

Von Friedrich-Wilhelm Grevels und Konrad Schneider^[*]

Über die photochemische Umsetzung von 1,3-Dienen, Acrylsäuremethylester (2) und Pentacarbonylisen, die sowohl über das $(\eta^4\text{-Dien})\text{Fe}(\text{CO})_3$ als auch über das $(\eta^2\text{-Olefin})\text{Fe}(\text{CO})_4$ (4) zu Komplexen vom Typ (3) führt, haben wir bereits berichtet^[1a]. Es ist uns nun gelungen, ein Zwischenprodukt^[1], das $(\eta^2\text{-Acrylsäuremethylester})\text{dicarbonyl}(\eta^4\text{-2,3-dimethylbutadien})\text{eisen}$ (5), zu isolieren.

Man erhält (5) durch Belichtung – vorzugsweise bei erniedrigter Temperatur – von (4) und (1), wenn das freigesetzte CO durch einen Argonstrom entfernt wird. (5) ist bei 20 °C beständig, in Lösung jedoch sehr luftempfindlich; im Dunkeln reagiert es mit CO zu (3) weiter.

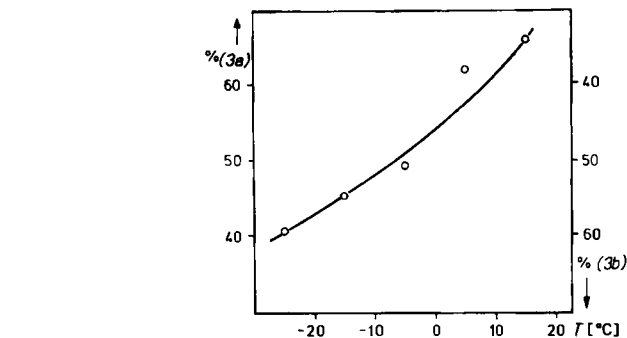
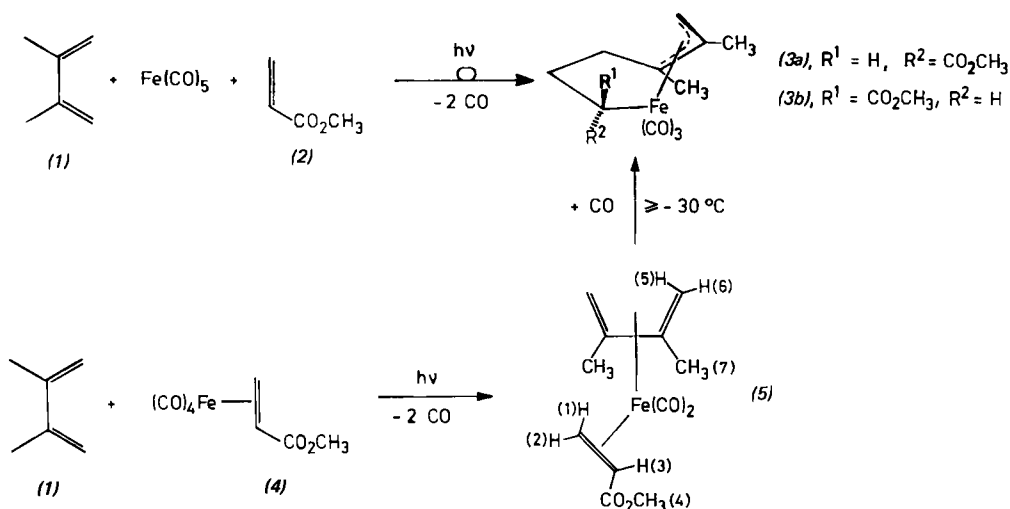


Abb. 1. Produktverhältnis (3a)/(3b) bei der Umsetzung von (5) mit CO als Funktion der Temperatur.

nachgewiesen wurde^[3], ist es uns noch nicht gelungen, (5) auch aus $(\eta^4\text{-Dien})\text{Fe}(\text{CO})_3$ und (2) zu gewinnen.

Das IR-Spektrum zeigt, daß (5) als Mischung von vermutlich drei oder vier Spezies vorliegt. Im Carbonylmetallbereich erscheinen statt der erwarteten zwei insgesamt fünf (teilweise leicht verbreiterte) Banden (n -Hexan; 2023, 1818, 1977.5, 1968 cm⁻¹), im Estercarbonylbereich zwei Banden (1724, 1711 cm⁻¹). Die Lage der CO-Streckschwingungsbanden ähnelt – unter Berücksichtigung substituentenbedingter Verschiebungen – der von bekannten Dicarbonyl $(\eta^4\text{-cyclobutadien})(\eta^2\text{-olefin})\text{eisen}$ -Komplexen^[4a]. Das ¹H-NMR-Spektrum ([D₈]Toluol) von (5) zeigt bei 20 °C nur



Damit ist gezeigt, daß zunächst photochemisch CO in $\text{Fe}(\text{CO})_5$ durch die ungesättigten Liganden (1) und (2) ersetzt wird – ein Prozeß, der ohne Belichtung recht drastische Bedingungen erfordert und häufig von Zersetzung begleitet ist – und anschließend thermisch die CC-Verknüpfung der Liganden unter Wiederaufnahme eines CO erfolgt. Diese Reaktion setzt bei ca. -30°C ein und liefert die Isomere (3a) und (3b) in temperaturabhängigem Verhältnis (Abb. 1). ¹³C-markiertes CO wird dabei gleichmäßig auf die drei CO-Positionen von (3a) und (3b) verteilt (¹³C-NMR, MS).

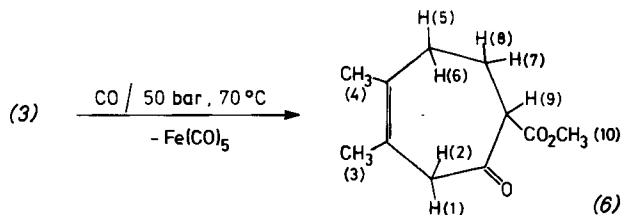
Obwohl auch $(\eta^4\text{-Dien})\text{Fe}(\text{CO})_3$ mit guter Quantenausbeute CO verliert^[2] und koordinativ ungesättigtes $(\eta^4\text{-Dien})\text{Fe}(\text{CO})_2$ in Tieftemperaturmatrices spektroskopisch

je einen Satz von Signalen für das Olefin [$\delta=2.20$ (1-H), 3.12 (2-H), 2.60 (3-H), 3.50 (4-H); $J_{1,2} \approx 3$, $J_{1,3} \approx 7$, $J_{2,3} \approx 11$ Hz] und das Dien [$\delta=-0.21$, -0.40 (5-H, 5'-H), 1.09, 0.63 (6-H, 6'-H), 1.98, 1.83 (7-H, 7'-H)], die jedoch bei tieferer Temperatur teilweise aufspalten. Es handelt sich demnach um ein fluktuierendes System mit raschem Austausch – vermutlich durch Rotation des Olefins^[4] und des Diens^[4b] – bei Raumtemperatur. Die Veränderungen des Spektrums beim Abkühlen sind bis -80°C noch nicht abgeschlossen. Die relativen Konzentrationen der Vorläufer von (3a) und (3b) scheinen jedoch nicht temperaturabhängig zu sein, denn die Intensitätsverhältnisse der Carbonyleisenbanden im IR-Spektrum von (5) ändern sich zwischen $+20$ und -50°C nicht. Daraus ist zu schließen, daß die Temperaturabhängigkeit des Produktverhältnisses (3a)/(3b) kinetisch bedingt ist.

Wie mit CO reagiert (5) auch mit Phosphanen, Isocyaniden etc. unter Verknüpfung des Diens mit dem Olefin zu (3)-analogen $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$ -Komplexen^[5].

[*] Dr. F.-W. Grevels, K. Schneider
 Institut für Strahlenchemie
 im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
 Stiftstraße 34-36, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Die Ablösung der C₆-Kette in (3) vom Metall gelingt unter anderem mit CO. Unter CO-Insertion erhält man neben anderen Produkten das Cycloheptenon-Derivat (6)^[6]. Das dabei gebildete Fe(CO)₅ könnte wieder für die Synthese von (3) verwendet werden, so daß (6) letztlich aus (1), (2) und



CO aufgebaut wird. Möglicherweise läßt sich diese Reaktionsfolge zur Synthese substituierter Cycloheptenone präparativ nutzen^[7].

Arbeitsvorschrift

2.54 g (0.01 mol) (4)^[8] und 4.10 g (0.05 mol) (1) werden in 130 cm³ Diethylether unter Durchleiten von Ar 2.5 h bei -40 °C belichtet (Tauchlampenapparat aus Solidexglas, Hg-Brenner Philips HPK 125 W). Die Lösung wird im Vakuum eingedampft und der Rückstand an Silicagel bei -40 °C chromatographiert. Dien-Fe(CO)₃ und (4) werden mit Pentan eluiert, danach (5) mit Pentan/Diethylether (4 + 1). Das ölige Rohprodukt bildet nach Lösen in 5 cm³ Hexan bei -78 °C gelbe Kristalle (0.75 g, 27%), Fp = 24–25 °C.

Eingegangen am 13. Mai 1980 [Z 745]

- [1] a) F.-W. Grevels, U. Feldhoff, J. Leitich, C. Krüger, J. Organomet. Chem. 118, 79 (1976); b) M. Bottrill, R. Davies, R. Goddard, M. Green, R. P. Hughes, B. Lewis, P. Woodward, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977, 1252.
 [2] O. Jaenicke, R. C. Kerber, P. Kirsch, E. A. Koerner von Gustorf, R. Rumin, J. Organomet. Chem. 187, 361 (1980).
 [3] G. Ellerhorst, W. Gerhartz, F.-W. Grevels, Inorg. Chem. 19, 67 (1980).
 [4] a) P. Reeves, J. Henery, R. Pettit, J. Am. Chem. Soc. 91, 5888 (1969); b) J. W. Faller, Adv. Organomet. Chem. 16, 211 (1977).
 [5] F.-W. Grevels, noch unveröffentlicht.
 [6] (6), Fp = 50 °C; ¹H-NMR (C₆D₆, 20 °C): δ = 2.96, 2.82 (1-H, 2-H, J_{1,2} = 15.5 Hz), 1.37, 1.39 (3-H, 4-H), 1.82, 1.80 (5-H, 6-H, m), 1.64, 2.20 (7-H, 8-H, m), 3.30 (9-H, J_{7,9} ≈ J_{8,9} ≈ 7 Hz), 3.32 (10-H); ¹³C-NMR (C₆D₆, 20 °C): δ = 202.6, 170.2, 132.1, 123.4, 58.2 (d, J = 129 Hz), 51.5 (q, J = 147 Hz), 49.1 (t, J = 128 Hz), 32.0 (t, J = 126 Hz), 27.7 (t, J = 132 Hz), 20.3 (q, J = 126 Hz), 20.1 (q, J = 125 Hz); IR (n-Hexan): ν(CO) = 1753, 1717.5 cm⁻¹; MS: m/e = 196 (M⁺), 165, 164, 149, 136, 122, 109, 93, 82, 67 (100%), 55, 41 etc.
 [7] Siehe z. B. R. Noyori, Acc. Chem. Res. 12, 61 (1979) (Siebenringssynthese mit Fe₂(CO)₉ aus α,α'-Dibromketonen und 1,3-Dienen).
 [8] E. Weiss, K. Stark, J. E. Lancaster, H. D. Murdoch, Helv. Chim. Acta 46, 288 (1963).

Axial unsymmetrische Osmium(II)-porphyrine mit Schwefel- und Stickstoff-Donoren als Cytochrom-c-Modelle^[**]

Von Johann Walter Buchler und Wolfgang Kokisch^[*]

Professor Hans Herloff Inhoffen

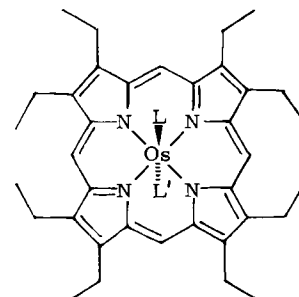
zum 75. Geburtstag gewidmet

Reduziertes Cytochrom c ist ein elektronenübertragendes Häm-Protein, in dem das Fe^{II}-Ion axial unsymmetrisch mit

[*] Prof. Dr. J. W. Buchler, Dr. W. Kokisch
 Fachbereich Anorganische Chemie und Kernchemie
 der Technischen Hochschule
 Hochschulstraße 4, D-6100 Darmstadt (Korrespondenzadresse)
 und Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
 D-5100 Aachen

[**] Metallkomplexe mit Tetrapyrrol-Liganden, 25. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 24. Mitteilung: J. W. Buchler, K.-L. Lay, H. Stoppa, Z. Naturforsch. B 35, 433 (1980).

je einem aus der Proteinkette stammenden Schwefel- bzw. Stickstoff-Donor (Methionin 80 bzw. Histidin 18) besetzt ist^[1]. Am proteinfreien Fe^{II}-Porphyrin ist die zentrale N—Fe—S-Einheit nur herstellbar, wenn wie im „tail-Porphyrin“ von Reed et al.^[2] mindestens einer der Donoren über eine Seitenkette kovalent mit der Porphyrin-Peripherie verbunden ist; anderenfalls isoliert man wegen der kinetischen Labilität der Häme nur die axial symmetrischen Komplexe mit zwei Stickstoff- oder zwei Schwefeldonoren (Hämochrome). Im Cytochrom c ist die N—Fe—S-Einheit durch einen doppelten Chelateffekt stabilisiert. Die inhärent festere Ligand-Osmium-Bindung ermöglichte uns jetzt die Synthese der axial unsymmetrischen Bisligand-osmium(II)-porphyrine (1) und (2) („Osmochrome“), die ohne jeden Chelateffekt beständig sind.

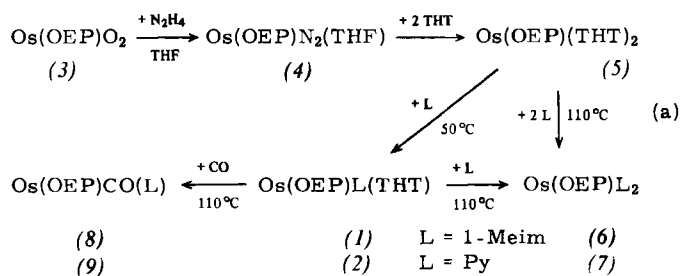


Os(OEP)LL' (1)–(12)

Nr.	L	L' [a]	Nr.	L	L' [a]
(1)	1-Meim	THT	(7)	Py	Py
(2)	Py	THT	(8)	1-Meim	CO
(3)	O	O	(9)	Py	CO
(4)	N ₂	THF	(10)	1-Meim	P(OMe) ₃
(5)	THT	THT	(11)	P(OMe) ₃	P(OMe) ₃
(6)	1-Meim	1-Meim	(12)	CO	THT

[a] Abkürzungen: 1-Meim = 1-Methylimidazol, Py = Pyridin, THF = Tetrahydrofuran; THT = Tetrahydrothiophen, OEP = Octaethylporphyrin.

Nach den Reaktionen in (a) bereitet man ausgehend vom Dioxosmium(vI)-porphyrin (3) in situ den Distickstoffkomplex (4)^[3] und setzt diesen zum Bis(tetrahydrothiophen)komplex (5) um. Durch Erwärmen von (5) mit überschüssigem 1-Methylimidazol bzw. Pyridin auf 50 °C bildet sich unter Verdrängung nur eines Tetrahydrothiophen-Liganden glatt das unsymmetrische Osmochrome (1) bzw. (2)^[4]. (1) und (2) sind in aprotischen Lösungsmitteln luftbeständig. In Methanol findet rasch die kürzlich für (6) und (7) beschriebene säureinduzierte Autoxidation zu Osmium(III)-Salzen („Osmichrom-Salzen“) statt^[5a].



Die genannten N-Donoren ersetzen oberhalb 100 °C auch den zweiten S-Donor und geben die symmetrischen Osmochrome (6) bzw. (7)^[5], die bei diesen Temperaturen auch aus (5) direkt entstehen. Der umgekehrte Weg, etwa die Umwandlung von (6) in (1) oder (5), kann nicht besprochen wer-