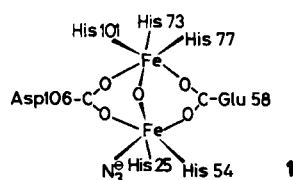
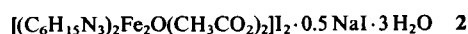


Dieser Strukturtyp (eine gewinkelte Oxo-Brücke und zwei Carboxylato-Brücken) war für zweikernige Fe^{III} -Komplexe bisher nicht bekannt^[2b].



Bei der Hydrolyse des monomeren Neutralkomplexes $(\text{tacn})\text{FeCl}_3$ ($\text{tacn} = 1,4,7$ -Triazacyclononan) in wäßrigen Ammoniumacetat-Lösungen fallen nach Zugabe von NaI orange-braune Kristalle mit der Zusammensetzung



aus^[3].

Die Röntgen-Strukturanalyse von **2** zeigt, daß ein zweikerniger Komplex entstanden ist (Fig. 1). Die beiden Fe^{III} -Zentren sind verzerrt oktaedrisch umgeben von je einem *fac*-koordinierten Triamin-, einem μ -Oxo- sowie zwei nahezu symmetrischen μ -Acetatoliganden. Dies entspricht dem Strukturtyp **1** des Proteins Metazidohämerythrin^[2b]. Die Fe—O-Abstände zur Oxo-Brücke (178(1) pm) sind kürzer als die zu den Acetato-Brücken (203(2) pm); sie deuten auf einen erheblichen π -Bindungsanteil hin^[4]. Die Fe—N-Abstände in *trans*-Anordnung zum O-Atom der Oxo-Brücke sind etwas länger (221(2) pm) als die in *trans*-Anordnung zu O-Atomen der Acetato-Brücken (216(1) pm). Dies spricht für einen *trans*-Effekt der Oxo-Brücke. Der Fe...Fe-Abstand ist mit 306.4(5) pm deutlich kürzer als er bei allen Strukturuntersuchungen von Methämerythrin^[1,2] gefunden wird; insbesondere die Interpretation der EXAFS-Messungen^[1d] ergibt einen Fe...Fe-Abstand von 349(8) pm, während der so ermittelte Fe—O-Abstand der Oxo-Brücke (180 pm) recht gut mit unseren Daten übereinstimmt.

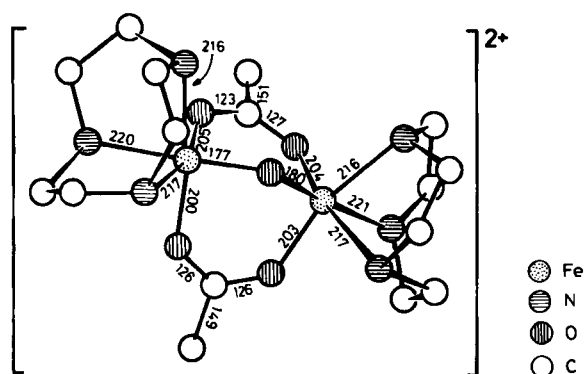


Fig. 1. Struktur des komplexen Kations im Salz **2** (Abstände in pm mit mittlerer Standardabweichung von 2 pm). Abstand Fe...Fe 306.4(5) pm; Winkel FeOFe 118.3(5)°. Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 1323.4(7)$, $b = 1754.5(6)$, $c = 1525.0(4)$ pm, $\beta = 114.23(3)^\circ$, $Z = 4$; 6050 unabhängige Reflexe ($I > 3\sigma(I)$), $R = 0.062$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50477, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die Fe^{III} -Zentren in **2** sind antiferromagnetisch gekoppelt (temperaturabhängiges effektives magnetisches Moment von $0.89 \mu_B$ bei 100 K und $1.84 \mu_B$ bei 283 K pro Fe^{III} -Zentrum). Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem magnetischen Verhalten von Metaquo-hämerythrin^[1b],

für das antiferromagnetische Kopplung zweier „high spin“- Fe^{III} -Zentren angenommen wird. Das UV/VIS-Spektrum von **2** [286 nm ($\epsilon = 2.5 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ pro Fe-Atom), 412 (sh), 450 (350), 484 (sh), 711 (19)] ist dem von Metazidohämerythrin ähnlich. Eine FeOFe-Schwingung wird für **2** bei 730 cm^{-1} beobachtet, für Metaquo-hämerythrin erscheint sie bei 840 cm^{-1} ^[1b].

Eingegangen am 16. Mai 1983 [Z 386]

CAS-Registry-Nummern:

2: 86823-89-4/(tacn) FeCl_3 : 86823-88-3.

- [1] a) R. G. Wilkins, P. C. Harrington, *Adv. Inorg. Biochem.*, im Druck; b) J. W. Dawson, H. B. Gray, H. E. Hoinig, G. R. Rossman, J. M. Schredder, R.-H. Wang, *Biochemistry* **11** (1972) 461; c) J. Sanders-Loehr, T. M. Loehr, A. G. Mauk, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6992; d) W. T. Elam, E. A. Stern, J. D. McCallum, J. Sanders-Loehr, *ibid.* **104** (1982) 6369.
[2] a) R. E. Stenkamp, L. C. Sieker, L. H. Jensen, J. Sanders-Loehr, *Nature (London)* **291** (1981) 263; b) R. E. Stenkamp, L. C. Sieker, L. H. Jensen, *J. Inorg. Biochem.*, im Druck.
[3] *Arbeitsvorschrift*: Zu 3.5 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ in 100 mL Ethanol werden 12 mL einer ethanolischen 1 M Lösung von 1,4,7-Triazacyclononan (tacn) gegeben. Der hellgelbe Niederschlag von $(\text{tacn})\text{FeCl}_3$ wird abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und an der Luft getrocknet (3 g). 0.5 g $(\text{tacn})\text{FeCl}_3$ werden in 20 mL einer gesättigten wäßrigen NH_4OAc -Lösung unter schwachem Erwärmen gelöst. Zur braunen, klaren Lösung werden 5 g NaI gegeben. Nach 12 h bei 0°C wird der braune, kristalline Niederschlag von **2** abfiltriert und an der Luft getrocknet (0.4 g). Auch ClO_4^- - und PF_6^- -Salze mit dem Kation von **2** können erhalten werden.
[4] K. S. Murray, *Coord. Chem. Rev.* **12** (1974) 1.

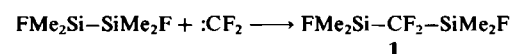
$(\text{FMe}_2\text{Si})_2\text{CF}_2$: Bildung und Reaktionen**

Von Gerhard Fritz* und Heinz Bauer

Professor Ulrich Wannagat zum 60. Geburtstag gewidmet

Der präparative Zugang zu Organosilicium-Verbindungen mit CF_2 -Gruppen sowie ihr reaktives Verhalten wurden bisher nicht beschrieben. Bekannt sind NMR-Untersuchungen an Perfluoralkylsilanen^[1a], die aus der Umsetzung von CF_3I mit SiF_2 ^[1b] stammen. C-fluorierte Carbasilane interessieren im Hinblick auf die Reaktionen C-chlorierter Verbindungen wie $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ ^[2a] oder $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$ ^[2b], z.B. führt die Lithiierung der CCl_2 -Gruppe bei $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$ zu Ringverengung und Ringspaltung^[2b], bei $\text{ClMe}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{Si})\text{CCl}_2$ zu Ringschluß unter Bildung eines 2,4-Disilabicyclo[1.1.0]butans^[2c].

Durch Einschub des bei der Thermolyse von Me_3SnCF_3 ^[3a] erzeugten Carbens CF_2 in die SiSi-Bindung von $(\text{FMe}_2\text{Si})_2$ ^[3b] entsteht nach



die neue Verbindung **1**, die wir aus dem Reaktionsgemisch gaschromatographisch isolieren konnten^[4]. Bei Raumtemperatur ist **1** eine farblose, unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit beständige Flüssigkeit, $K_p = 161.6^\circ\text{C}$ (extrapoliert aus der Dampfdruckkurve).

Im Unterschied zu den vergleichbaren C-chlorierten Carbasilanen reagiert **1** mit MeMgCl oder MeLi auch bei tiefen Temperaturen nicht unter C-Metallierung, sondern unter Si-Alkylierung, wobei die Produkte **2** und **3** erhalten werden^[4]. Mit PhMgBr oder PhLi reagiert **1** analog zu den Phenylderivaten **4** und **5**. Es findet also weder eine CF_2 -

[*] Prof. Dr. G. Fritz, H. Bauer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Postfach 6380, D-7500 Karlsruhe 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

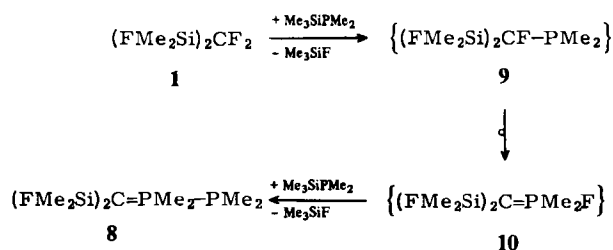
noch eine C-Si-Spaltung statt. Die Umsetzung von **1** mit LiAlH_4 führt in Abhängigkeit vom Molverhältnis zu **6** und **7**^[4]. In allen Fällen bleibt die CF_2 -Gruppe inert.

$\text{RMe}_2\text{Si}-\text{CF}_2-\text{SiMe}_2\text{F}$	$\text{RMe}_2\text{Si}-\text{CF}_2-\text{SiMe}_2\text{R}$
2: R = Me	3: R = Me
4: R = Ph	5: R = Ph
6: R = H	7: R = H

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Verbindungen 1–8.

1: MS (EI): m/z $\text{Si}_2\text{C}_5\text{H}_{12}\text{F}_4$ 204.04, Abweichung -1.1 ; ^1H -NMR: $\delta=0.32$ (m), höhere Ordnung; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta=103.0$ (t) CH_3 , -24.0 (d) CF_2 , ^{19}F -NMR: $\delta=25.9$ Hz; ^{19}F -NMR: $\delta=144.7$ (m) FC, 166.0 (m) FSi, Spinsystem $\text{XA}_2\text{Y}_2\text{X}'\text{A}'_2$; $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta=20.35$ (m), $^1\text{J}_{\text{SiF}}=290.4$, $^2\text{J}_{\text{SiF}}=36.0$ Hz
2: m/z 200.07, Abweichung 2.0; $\delta(^1\text{H})=0.18$ (m) Me_2Si , 0.28 (dt) Me_2Si , $^3\text{J}_{\text{HF}}=8.2$, $^4\text{J}_{\text{HF}}=0.8$ Hz; $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})=97.2$ (dt) CF_2 , -25.0 (dt) Me_2Si , -25.4 (dt) Me_2Si , $^1\text{J}_{\text{CF}}=255$, $^2\text{J}_{\text{CF}}=26$, $^2\text{J}_{\text{MeF}}=13$ Hz; $\delta(^{19}\text{F})=141$ (d) FC, 165 (sept) FSi, $^3\text{J}_{\text{FH}}=8.2$, $^4\text{J}_{\text{FH}}=0.8$, $^3\text{J}_{\text{FF}}=6.8$ Hz; $\delta(^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\})=1.43$ (t) SiMe_3 , 20.43 (dt) SiMe_2 , $^1\text{J}_{\text{SiF}}=285$, $^2\text{J}_{\text{SiF}}=37.5$ bzw. 27.8 Hz
3: m/z 196.02, Abweichung -1.0 ; $\delta(^1\text{H})=0.10$ (t), $^4\text{J}_{\text{HF}}=0.7$ Hz; $\delta(^{19}\text{F})=136.4$ (m)
4: $\delta(^1\text{H})=0.43$ (dm) Me_2SiF , 0.15 (m) Me_2SiPh , 7.49 (m) Ph, $^3\text{J}_{\text{HF}}=7.2$ Hz; $\delta(^{19}\text{F})=143.1$ (d) FC, 159.0 (3×7) FSi, $^3\text{J}_{\text{FH}}=7.2$, $^3\text{J}_{\text{FF}}=6.4$ Hz
5: $\delta(^1\text{H})=0.18$ (t) Me, 7.32 (m) Ph, $^4\text{J}_{\text{HF}}=0.6$ Hz; $\delta(^{19}\text{F})=133.5$ (m)
6: $\delta(^1\text{H})=0.4$ (d) Me_2SiF , 0.12 (d) Me_2SiH , 4.08 (3×7) FSi, $^3\text{J}_{\text{HF}}=4.6$, $^3\text{J}_{\text{HH}}=3.7$, $^3\text{J}_{\text{HF}}=7.6$ Hz; $\delta(^{19}\text{F})=137.3$ (dd) FC, 156.0 (sept) FSi, $^3\text{J}_{\text{FF}}=6.8$ Hz
7: $\delta(^1\text{H})=0.2$ (d) Me_2Si , 4.03 (m) HSi, $^3\text{J}_{\text{HH}}=3.8$, $^3\text{J}_{\text{HF}}=11$ Hz; $\delta(^{19}\text{F})=135.7$ (t)
8: $\delta(^1\text{H})=0.41$ (d) Me_2Si , 1.28 (ddt) Me_2PC , 0.92 (ddt) Me_2PP , $^3\text{J}_{\text{HF}}=7.2$, $^2\text{J}_{\text{HP}}=11.6$ bzw. 5.1 , $^3\text{J}_{\text{HP}}=16.1$ bzw. 3.9 Hz; $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})=9.1$ (dt) $\text{P}=\text{C}$, -59.5 (dm) PP, $^1\text{J}_{\text{PP}}=212.8$, $^3\text{J}_{\text{PF}}=2.6$
NMR-Daten von 1 und 2 gemessen in $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CCl}_4/\text{C}_6\text{F}_6$, von 3 bis 7 in $\text{Et}_2\text{O}/\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{F}_6$, von 8 in $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$ [^1H (80 und 300 MHz); ^{13}C (75.46 MHz); ^{29}Si (59.62 MHz); ^{31}P (121.49 MHz); ^{19}F (84.6 MHz)]

Es ist bekannt, daß C-chlorierte Carbasilane die SiP-Bindung in Silylphosphanen unter Ylidbildung spalten^[5a]. So reagiert $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ mit $\text{Me}_3\text{Si}-\text{PMe}_2$ zu $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{PMe}_2\text{Cl}$. Auch die CF_2 -Gruppe in **1** ist zu dieser Reaktion fähig, wie die Bildung des Ylids **8** erkennen läßt.



Die Zwischenstufe **9** lagert sich offenbar sofort um zu **10**. Die Reaktionen von **1** und **10** entsprechen denen der analogen Chlorverbindungen^[5b], erfordern aber drastischere Bedingungen^[4]. Die Reaktivität der CF_2 -Gruppe ist hier auf die Entstehung der energetisch vorteilhaften SiF-Bindung zurückzuführen.

Eingegangen am 9. Mai 1983 [Z 381]

- [1] a) K. G. Sharp, S. Li, R. B. Johannesen, *Inorg. Chem.* **15** (1976) 2295; b) J. L. Margrave, K. G. Sharp, P. W. Wilson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **32** (1970) 1817; K. G. Sharp, T. D. Coyle, *J. Fluorine Chem.* **1** (1971) 249; *Inorg. Chem.* **11** (1972) 1259.
- [2] a) G. Fritz, W. Himmel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **448** (1979) 40, 55; G. Fritz, S. Wartanessian, *J. Organomet. Chem.* **178** (1979) 11; b) G. Fritz, N. Braunagel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **399** (1973) 280; c) G. Fritz, S. Wartanessian, E. Matern, *ibid.* **475** (1981) 87.
- [3] a) E. Hengge, S. Waldhör, *Monatsh. Chem.* **105** (1974) 671; K. G. Sharp, P. A. Sutor, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 8046; b) H. C. Clark, C. J. Willis,

ibid. **82** (1960) 1888; H. D. Kaesz, J. R. Philipps, F. G. A. Stone, *ibid.* **82** (1960) 6229.

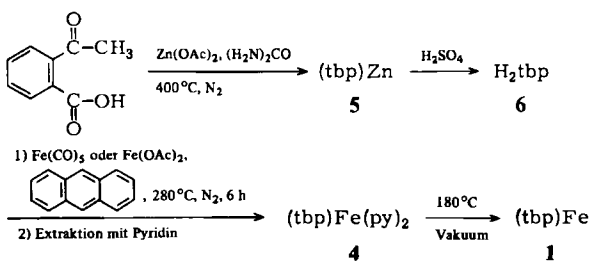
- [4] *Arbeitsvorschriften*: Zur Synthese von **1** werden in eine evakuierte Glasampulle (100 mL) 6.1 g (26 mmol) Me_3SnCF_3 und 4.0 g (26 mmol) $(\text{FMe}_2\text{Si})_2$ gefüllt und nach Zuschmelzen der Ampulle 3 d auf 160°C erhitzt. Die flüchtigen Reaktionsprodukte werden in eine auf -196°C gekühlte Falle kondensiert. Neben den bei RT gasförmigen Komponenten (CHF_3 , $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$, Me_2SiF_2 , Me_3SiF ; insgesamt 0.06 g) findet man flüssige (**1**, $\text{Me}_4\text{Si}_2\text{F}_2$, SnMe_4 , Me_3SiF ; insgesamt 5.31 g) und feste (Me_3SnF ; 4.7 g). Die flüssigen Anteile lassen sich gaschromatographisch trennen (Säulenfüllung: Silicagel mit 5% SE 52, 120°C , 0.4–0.6 bar, He), ca. 76% davon beträgt die Ausbeute an **1**. – Zur Umsetzung von **1** (500 mg) in Tetrahydrofuran mit MeLi (1–2 M Lösung) wird das bei -50°C bereitete Gemisch langsam auf 20°C erwärmt; nach Abtrennen von LiF liegen NMR-spektroskopisch reine Si-Methylierungsprodukte vor. Die Umsetzungen mit MeMgCl, PhMgBr, PhLi sowie LiAlH_4 (in Et_2O) erfolgen analog, jedoch muß bei den Phenylverbindungen die Reaktionstemperatur bis auf 50°C gesteigert werden. Zur Umsetzung von **1** mit $\text{Me}_3\text{SiPMe}_2$ muß das Gemisch in Benzol (abgeschmolzene Ampulle) mindestens 6 h auf 75°C erwärmt werden, um die Reaktion in Gang zu bringen; deshalb entstehen neben **8** noch weitere Verbindungen, bevorzugt P_2Me_4 . Die entsprechende Umsetzung von $(\text{ClMe}_2\text{Si})_2\text{CCl}_2$ erfolgt bereits bei 25°C .
- [5] a) G. Fritz, U. Braun, W. Schick, W. Hönl, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **472** (1981) 45; b) G. Fritz, W. Schick, unveröffentlicht.

Herstellung und Eigenschaften von Tetrabenzoporphyrinatoeisen(II) und dessen Isocyanidkomplexen

Von Konrad Fischer und Michael Hanack*

Im Gegensatz zu hexakoordinierten bisaxial verbrückten Phthalocyaninato-Übergangsmetall-Verbindungen^[1] sind entsprechende Tetrabenzoporphyrinato-(tbp-)Komplexe bisher wenig untersucht worden. Bisaxial verbrückte (tbp)M-Verbindungen sollten sich durch interessante Eigenschaften – z. B. hohe elektrische Leitfähigkeit – auszeichnen.

Durch thermische Abspaltung der axialen Pyridinliganden (180°C , Vakuum) aus dem bekannten^[8] Bis(pyridin)tetrabenzoporphyrinatoeisen(II) **4**, das jedoch auf einem neuen Weg erhalten wurde,



konnten wir erstmalig Tetrabenzoporphyrinatoeisen(II) **1** herstellen. H_2tbp reagiert mit Pentacarbonyleisen oder Eisen(II)-acetat in einer Anthracenschmelze praktisch quantitativ zu **1**, das als $(\text{tbp})\text{Fe}(\text{py})_2$ durch Soxhlet-Extraktion mit Pyridin aus dem Rohprodukt gelöst wird. **1** läßt sich mit Isocyaniden zu den monomeren Derivaten $(\text{tbp})\text{Fe}(\text{CNR})_2$ **3** und mit 1,4-Diisocyanbenzol (dib) zum polymeren Derivat $[(\text{tbp})\text{Fe}(\text{dib})]_n$ **2** umsetzen. Für die Reaktion zu den monomeren Isocyanidkomplexen **3a** und **3b** ist überschüssiger Ligand als Lösungsmittel geeignet, für die Reaktion zu **3c** und dessen Polymer **2** hingegen wasserfreies Chloroform. Die Komplexe **1**, **2** und **3** wurden durch Elementaranalyse, Differenzthermoanalyse, Thermogravimetrie sowie UV/VIS-, IR- und ^1H -NMR-Spektroskopie charakterisiert.

[*] Prof. Dr. M. Hanack, K. Fischer
Institut für Organische Chemie (Lehrstuhl II) der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1