

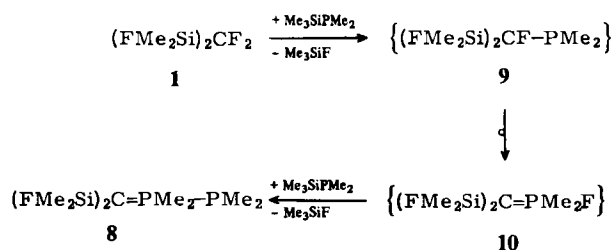
noch eine C-Si-Spaltung statt. Die Umsetzung von **1** mit LiAlH_4 führt in Abhängigkeit vom Molverhältnis zu **6** und **7**^[4]. In allen Fällen bleibt die CF_2 -Gruppe inert.

| | |
|---|---|
| $\text{RMe}_2\text{Si}-\text{CF}_2-\text{SiMe}_2\text{R}$ | $\text{RMe}_2\text{Si}-\text{CF}_2-\text{SiMe}_2\text{R}$ |
| 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 , $^{13}\text{C}_\text{F}=26.0$, $^{13}\text{C}_\text{CF}=25.9$ 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.

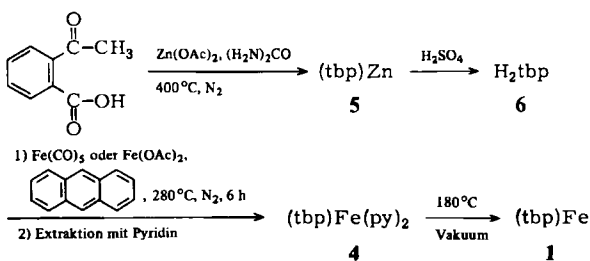
- [4] *Arbeitsvorschriften*: Zur Synthese von **1** werden in eine evakuierte Glasampulle (100 mL) 6.1 g (26 mmol) Me_3SnCF_3 und 4.0 g (26 mmol) $(\text{FMe}_2\text{Si})_2$ gefüllt und nach Zuschmelzen der Ampulle 3 d auf 160°C erhitzt. Die flüchtigen Reaktionsprodukte werden in eine auf -196°C gekühlte 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. Hönle, 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*

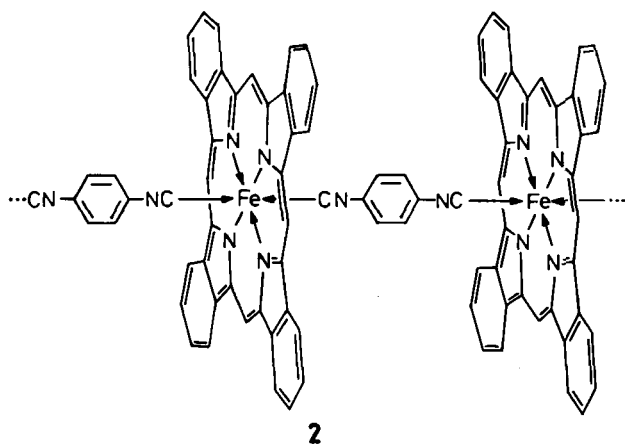
Im Gegensatz zu hexakoordinierten bisaxial verbrückten Phthalocyaninato-Übergangsmetall-Verbindungen^[1] sind entsprechende Tetrabenzoporphyrinato-(tbp-)Komplexe bisher wenig untersucht worden. Bisaxial verbrückte (tbp)M-Verbindungen sollten sich durch interessante Eigenschaften – z. B. hohe elektrische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

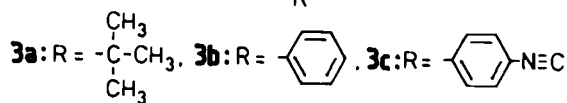
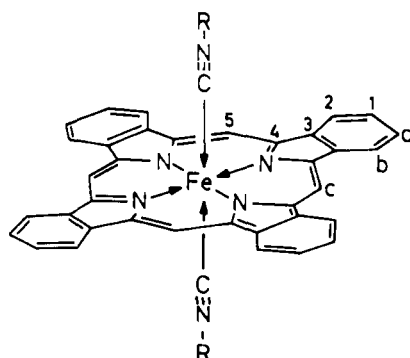


konnten wir erstmalig Tetrabenzoporphyrinatoeisen(II) **1** herstellen. H_2tbp reagiert mit Pentacarbonyleisen oder Eisen(II)-acetat in einer Anthracenschmelze praktisch quantitativ zu **1**, das als $(\text{tbp})\text{Fe}(\text{py})_2$ durch Soxhlet-Extraktion mit Pyridin aus dem Rohprodukt gelöst wird. **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



2



Im IR-Spektrum von 1 sind die im Spektrum von 4 bei 690, 718, 1190, 1212, 1440 und 1480 cm^{-1} auftretenden Banden nicht mehr zu beobachten, die restlichen Absorptionen bleiben unverändert. Aufgrund der Löslichkeit von 1 in Pyridin unter Bildung von 4 konnten sowohl ^1H -NMR- als auch ^{13}C -NMR-Spektren in $[\text{D}_5]\text{-Pyridin}$ gemessen werden. Die ^{13}C -NMR-Daten (C^1 : $\delta = 127.2$, C^2 : 121.8, C^3 : 139.6, C^4 : 144.7, C^5 : 95.0) sind in Einklang mit den für 5 gefundenen Werten^[3c].

Der Komplex 3a aus 1 und *tert*-Butylisocyanid ist in Lösung nicht beständig, sondern dissoziiert zum Teil in die Komponenten; nach Zugabe von überschüssigem Isocyanid läßt sich auch das ^1H -NMR-Signal der *tert*-Butylgruppe des koordinierten Liganden beobachten: durch den diamagnetischen Ringstrom des Makrocyclen ist es gegenüber dem Signal des freien Liganden um $\Delta\delta = 2.25$ hochfeldverschoben. Das Spektrum von reinem Monomer 3c kann ebenfalls nur bei Ligandenüberschuß gemessen werden, da sonst durch teilweise dib-Abspaltung das Dimer und niedere Oligomere entstehen, die in CDCl_3 auch löslich sind; das Signal des α -ständigen Protons des Brückenliganden wird um $\Delta\delta = 2.57$, das des β -ständigen Protons um $\Delta\delta = 1.11$ hochfeldverschoben. Anders als 3a und 3c läßt sich 3b ohne Zusatz von freiem Phenylisocyanid ^1H -NMR-spektroskopisch untersuchen; für die α - und β -Protonen wird die gleiche Hochfeldverschiebung wie bei 3c gefunden.

In den IR-Spektren der Isocyanidkomplexe ist jeweils die sehr intensive $\nu(\text{CN})$ -Bande charakteristisch. Für 3a erscheint sie im gleichen Bereich wie für den freien Liganden; d. h. es handelt sich hier nicht um eine reine σ -Donor-

bindung, vielmehr nehmen im Vergleich zu analogen Phthalocyaninatoeisen(II)-Verbindungen π -Acceptorbindungsanteile an Bedeutung zu. Erwartungsgemäß zeigen die mesomeriefähigen Liganden dib und CNPh noch stärkeres π -Acceptorverhalten, wie aus der Verschiebung der CN-Valenzschwingungsfrequenzen um 20 bzw. 30 cm^{-1} zu niedriger Energie hervorgeht. Beim Übergang vom Monomer 3c zum Polymer 2 verschiebt sich $\nu(\text{CN})$ um weitere 10 cm^{-1} zu niedriger Energie, und es fehlen die Banden bei 700, 1190 und 1595 cm^{-1} ; im übrigen ändern sich nur einige Intensitäten.

Der Pyridinkomplex 4 hat eine elektrische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur von $\sigma_{\text{RT}} = 2 \cdot 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (Pulverpreßling, 1 kbar). Sie steigt beim „ligandenfreien“ 1 ebenso wie bei dem über dib-Brücken polymerisierten 2 um drei Größenordnungen auf $2 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. 1 und 2 lassen sich mit zwei Äquivalenten Iod in Benzolsuspension oxidativ dotieren. Dabei entstehen die bis 120°C stabilen Verbindungen $(\text{tbp})\text{FeI}_{1.5}$ und $[(\text{tbp})\text{Fe}(\text{dib})\text{I}_{1.7}]_n$ mit $\sigma_{\text{RT}} = 2 \cdot 10^{-2}$ bzw. $9 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Damit ist die elektrische Leitfähigkeit von $(\text{tbp})\text{FeI}_{1.5}$ um eine Größenordnung höher als die der entsprechenden Phthalocyaninato- Fe^{II} -Verbindung^[11].

Eingegangen am 25. Mai 1983 [Z 396]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 1017–1024

[1] M. Hanack, *Chimia* 37 (1983) 238; M. Hanack, G. Pawlowski, *Naturwissenschaften* 69 (1982) 266.

[3] c) D. E. Remy, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 1451.

[8] A. Vogler, H. Kunkely, B. Rethwisch, *Inorg. Chim. Acta* 46 (1980) 101.

[11] J. L. Petersen, C. S. Schramm, D. R. Stojakovic, B. M. Hoffman, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 286.

Neue Methoden zur Entmetallierung tetrapyrrolartiger Metallo-Makrocyclen**

Von Alan R. Battersby*, Keith Jones und Roger J. Snow

Viele natürliche tetrapyrrolartige Pigmente kommen als Komplexe von Metallionen vor; dies gilt für die meisten Porphyrine, Chlorine, Bakteriochlorine und Corrine^[1,2]. Auch bei Synthesen solcher makrocyclischer Systeme entstehen häufig Metallkomplexe, z. B. bei der Kupfer(II)-katalysierten Cyclisierung von Dimethyl-*a,c*-biladienen, einem sehr effizienten Weg zu Kupfer(II)-porphyrinen^[3]. Oft ist es wünschenswert, das Metallion aus dem Metallkomplex zu entfernen; dies ist normalerweise mit Protonensäuren möglich^[4]. In einigen Fällen, z. B. bei Zn^{II} und Mg^{II} , läßt sich das Metallion aus den entsprechenden Porphyrin-Komplexen einfach freisetzen; in anderen Fällen kann die Entmetallierung jedoch schwierig sein, und es gibt viele Beispiele, bei denen die wiederholte Behandlung mit starken Säuren oder Lösungen in 100proz. Schwefelsäure nötig ist^[4]. Dies bringt dort Schwierigkeiten mit sich, wo der Makrocyclen empfindliche funktionelle Gruppen trägt. Deshalb suchten wir nach Methoden für eine schnelle, relativ milde Entmetallierung.

Erfolgversprechend erschien uns die Kombination einer Protonensäure mit einem Reagens, das das freigesetzte Metallion fällen oder komplexieren kann. In der Tat erwies sich Trifluoressigsäure (TFA) mit 1,2-Ethandithiol

[*] Prof. Dr. A. R. Battersby, Dr. K. Jones, Dr. R. J. Snow
University Chemical Laboratory
Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England)

[**] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council unterstützt.