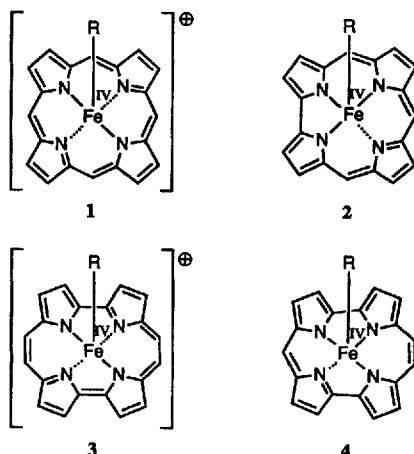


## Metalloporphyrine mit formal vierwertigem Eisen

Emanuel Vogel\*, Stefan Will, Andreas Schulze Tilling, Ludger Neumann, Johann Lex, Eckhard Bill, Alfred X. Trautwein und Karl Wieghardt

*Professor Ernst Otto Fischer zum 75. Geburtstag gewidmet*

Die Koordinationschemie von Metallen in ungewöhnlichen Oxidationszuständen ist ein faszinierender Aspekt der Forschung auf dem Gebiet der Metalloporphyrine. Besondere Bedeutung kommt hierbei den vierwertigen Eisen enthaltenden Oxoeisenporphyrinen zu, da derartige Komplexe in zahlreichen biologischen und biomimetischen Oxidationsprozessen als reaktive Zwischenstufen auftreten<sup>[1]</sup>. Eisen(IV)-porphyrine, in denen das Metall nicht als [Fe=O]-Einheit vorliegt, sind ebenfalls bekannt, haben jedoch noch Seltenheitswert. Unseres Wissens stellen die kationischen  $\sigma$ -Phenyleisen(IV)-porphyrine (Typ 1 in Schema 1)<sup>[2]</sup> und Dimethoxyeisen(IV)-porphyrine<sup>[3]</sup>, die jeweils nur bei tiefer Temperatur beständig sind, sowie einige  $\mu$ -Nitrido- und  $\mu$ -Carbidoeisen(IV)-Komplexe<sup>[4]</sup> die bisher einzigen charakterisierten Vertreter dar. Ein Zugang zu den 1 analogen Eisen(IV)-porphycenen (Typ 3) hat sich jüngst erst eröffnet<sup>[5]</sup>.

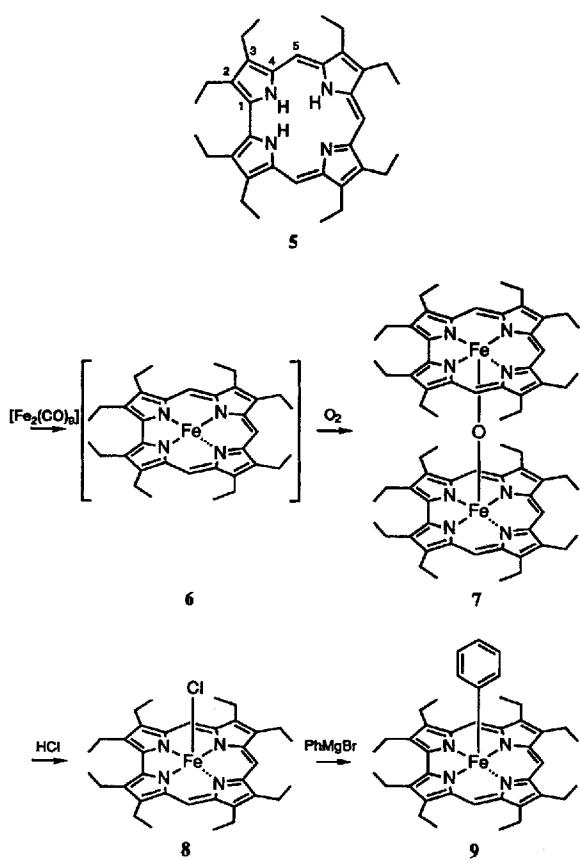


Schema 1. Modelle der Eisen(IV)-Komplexe von Porphyrin (1), Corrol (2), Porphyacen (3) und Isocorrol (4) mit axialem Liganden (R = Aryl, Alkyl und andere Substituenten).

Die Existenz von kationischen Eisen(IV)-Komplexen der Typen 1 und 3 legte den Gedanken nahe, daß die potentiell trianionischen Porphyrinoide Corro[<sup>6</sup>] – aromatischer Grundkörper von Corrin, dem Ringgerüst von Vitamin B<sub>12</sub> – und Isocorrol[<sup>7</sup>] befähigt sein könnten, entsprechende neutrale Komplexe der

Typen 2 bzw. 4 zu bilden. Diese Vermutung schien um so mehr begründet, als kürzlich stabile Eisen(IV)-Komplexe mit Liganden, die auf Pentan-2,4-dion-bis(S-alkyliothiosemicarbaziden) (ebenfalls trianionisch) basieren, synthetisiert werden konnten<sup>[8, 9]</sup>. Wir fanden jetzt, daß Octaethylcorrol 5 leicht in die Triade der stabilen Komplexe 7–9 mit formal vierwertigem Eisenzentrum<sup>[10]</sup> überführbar ist. Darüber hinaus konnte die Existenz des Eisencorrols 10 (mit einem axialen Pyridin-Liganden) mit formaler Oxidationsstufe +III strukturchemisch gesichert werden.

Eisen(III)-corrole, die als Ausgangsverbindungen für die Gewinnung von Eisen(IV)-corrolen in Frage kommen, wurden bereits mehrfach in der Literatur beschrieben<sup>[11]</sup>, aber erst in letzter Zeit von T. Boschi et al. in einem Falle spektroskopisch eingehender dokumentiert. Nach diesen Untersuchungen<sup>[11c, d]</sup> erfährt Octamethylcorrol mit Eisentrichlorid oder Eisenpentacarbonyl glatt Metallierung zu neutralem Eisen(III)-corrol, das nach <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Befunden eine ausgeprägte Tendenz zur Bindung von Liganden in axialer Position aufweist. Indizien für eine mögliche Oxidation von Eisen(III)- zu Eisen(IV)-corrolen finden sich in keiner der bisherigen Arbeiten. Zwei Gründe bewogen uns, als Corrol-Liganden anstelle der Octamethyl- die Octaethyl-Verbindung<sup>[12]</sup> 5 einzusetzen: zum einen die günstigeren Löslichkeitseigenschaften von 5 und seiner Metallkomplexe und zum anderen eine geplante Parallelstudie



\* Prof. Dr. E. Vogel, Dipl.-Chem. S. Will, Dipl.-Chem. A. Schulze Tilling, Dr. L. Neumann, Dr. J. Lex

Institut für Organische Chemie der Universität  
Greinstraße 4, D-50939 Köln  
Telefax: Int. + 221/470-5102

Dr. E. Bill, Prof. Dr. A. X. Trautwein  
Institut für Physik der Universität Lübeck

Prof. Dr. K. Wieghardt

Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität Bochum

in der Isocorrolreihe, für die uns die **5** entsprechende Octaethyl-Verbindung zur Verfügung stand<sup>[17b]</sup>.

Die Wahl von **5** sollte sich als Glücksfall erweisen. Bei der Umsetzung von **5** mit Nonacarbonyldiesen in Toluol bei 100–110 °C (2 h) unter Ar-Atmosphäre und anschließender Aufarbeitung bei Zutritt von Luft (mit Farbänderung des Mediums von braun nach rot verbunden) isolierten wir nämlich nicht das erwartete Eisen(III)-octaethylcorrol **6**, sondern erhielten als einziges definiertes Produkt den sauerstoffverbrückten zweikernigen Eisen(IV)-Komplex **7**, das  $\mu$ -Oxo-bis[octaethylcorrolato]-eisen(IV)]. Dieses muß durch eine spontane Luftoxidation des als Intermediat anzunehmenden Komplexes **6** entstanden sein. Der leicht isolierbare, neue Eisen(IV)-Komplex **7** ist eine stabile Verbindung, die nach Kristallisation aus Hexan in schwarzen Rhomben gewonnen wurde (Schmp. > 300 °C, Ausb. 58%, siehe Arbeitsvorschrift).

Im Falle der Reaktion von Octamethylcorrol mit Eisen-Übertragungsagentien entzieht sich der gebildete Fe<sup>III</sup>-Corrol-Komplex wegen seiner Schwerlöslichkeit der Oxidation mit Sauerstoff, so daß eine Fe<sup>III</sup>/Fe<sup>IV</sup>-Umwandlung, die unter geeigneten Bedingungen auch hier eintritt, übersehen wurde.

Eine Röntgenstrukturanalyse<sup>[13]</sup> des Komplexes **7** (Abb. 1 und Tabelle 1) belegt dessen molekulare Struktur. Die Ei-

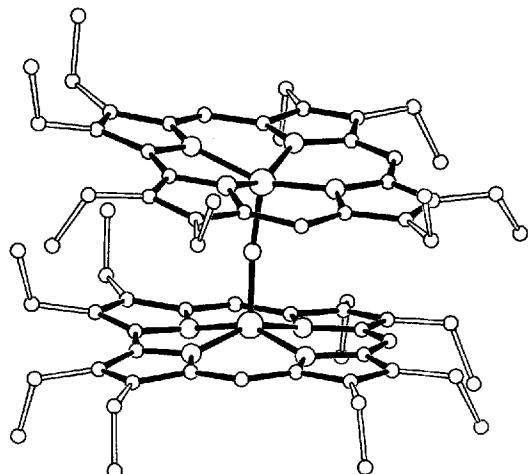


Abb. 1. Struktur des  $\mu$ -Oxodieseisen(IV)-corrol-Komplexes **7** im Kristall. Perspektivische Darstellung (ohne Wasserstoffatome).

senatome in **7** sind angenähert quadratisch-pyramidal koordiniert. Die Corrol-Liganden weisen – hauptsächlich bedingt durch sterische Wechselwirkungen der Ethylgruppen der beiden Molekühlhälfte – in unterschiedlichem Maße verdrillte Ringgerüste auf, haben jedoch im Vergleich zum freien Corrol, in dem der Raumbedarf der Iminowasserstoffatome eine merkliche Ab-

weichung des Gerüsts von der Planarität hervorruft<sup>[14]</sup>, eine gewisse Einebnung erfahren. Die Eisenatome befinden sich 0.403 Å (Mittelwert) oberhalb der durch die N-Donoratome gebildeten Ebenen. Die Fe-N-Bindungslängen, die im Bereich derer bekannter Eisen(IV)-Verbindungen<sup>[18, 9]</sup> liegen, sind gegenüber denen in Eisen(III)-porphyrinen (1.96–2.09 Å)<sup>[15]</sup> deutlich kürzer. Auffallend kurz sind auch die Fe-O-Bindungslängen in **7** (1.706 vs. 1.757 Å in dem von Octaethylporphyrin abgeleiteten  $\mu$ -Oxodieseisen(III)-Komplex<sup>[16]</sup>). Der Fe-O-Fe-Winkel beträgt 170.0°, obwohl man bei **7** als einem Komplex mit einer (d<sup>4</sup>-d<sup>4</sup>)-Elektronenkonfiguration – gegenüber (d<sup>5</sup>-d<sup>5</sup>) bei  $\mu$ -Oxodieseisen(III)-porphyrinen – aufgrund theoretischer Betrachtungen eher erwartet hätte, daß eine lineare Fe-O-Fe-Anordnung vorliegt<sup>[17]</sup>.

Die magnetische Suszeptibilität (gemessen im Bereich von 81–293 K)<sup>[18]</sup> und das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Tabelle 2 und 3) von **7**, das gut aufgelöste Signale mit geringen Linienbreiten aufweist, zeigen an, daß die Verbindung effektiv diamagnetisch ist. Die Protonen des Perimeters ergeben scharfe Singulets bei

Tabelle 2. Ausgewählte <sup>1</sup>H-NMR-Daten (Raumtemperatur, 300 MHz) des Liganden **5** und der Eisencorrole **7–10**.

	<b>5</b> (CDCl <sub>3</sub> )	<b>7</b> (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	<b>8</b> (CDCl <sub>3</sub> )	<b>9</b> (CDCl <sub>3</sub> )	<b>10</b> (D <sub>5</sub> Pyridin)
H-5,15	9.38	6.66	177	54.5	-15.9
H-10	9.21	6.62	189	49.3	-62.2
CH <sub>2</sub>	3.9–4.1	2.6–2.8	-5.7–29.9	-8.4–98.1	1.9–67.7
CH <sub>3</sub>	1.7–2.0	1.1–1.3	-0.3–2.5	3.0–7.3	3.2–3.8

$\delta$  = 6.66 (H-5,15) und 6.62 (H-10), während die der Ethylsubstituenten als Multipletts im Bereich von  $\delta$  = 2.82–2.56 sowie als Triplets bei  $\delta$  = 1.25, 1.17, 1.15 und 1.14 erscheinen. Daß die Resonanzen der Perimeter-Protonen im Vergleich zu denen im freien Octaethylcorrol **5** um nicht weniger als 2.7 ppm hochfeld-verschoben sind, der Ligand den diamagnetischen Ringstrom somit offensichtlich weitgehend eingebüßt hat, bedarf der Interpretation durch die Theorie<sup>[19]</sup>. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **7** finden sich die erwarteten 18 Signale (ebenfalls im Absorptionsbereich diamagnetischer Verbindungen), wobei auffällt, daß die Resonanzen der *meso*-Kohlenstoffatome C-5,15 und C-10 gegenüber denen in unkomplexiertem **5** eine ausgeprägte Tieffeldverschiebung von 17 bzw. 21 ppm erfahren haben. Der bei Raumtemperatur beobachtete Singulett-Grundzustand ( $S = 0$ ) von **7** wird durch eine sehr starke intramolekulare antiferromagnetische Kopplung der beiden Eisen(IV)-Ionen mit ( $S = 1$ )-Grundzustand hervorgerufen. Interessanterweise ist diese Kopplung in analogen  $\mu$ -Oxodieseisen(III)-porphyrinen deutlich schwächer<sup>[20]</sup>, denn durch antiferromagnetische Kopplung zweier High-spin-Eisen(III)-Ionen ( $S = 5/2$ ) wird der ( $S = 0$ )-Grundzustand hier erst bei tiefen Temperaturen ( $T < 50$  K) erreicht.

In Analogie zu den Verhältnissen bei  $\mu$ -Oxodieseisen(III)-porphyrinen und -porphycenen<sup>[21]</sup> ist auch **7** durch Säuren in einkernige Komplexe spaltbar<sup>[22]</sup>. Läßt man zum Beispiel auf **7** in Dichlormethan 1 M Salzsäure bei Raumtemperatur einwirken, so entsteht Chloro(octaethylcorrolato)eisen(IV) **8**, das aus Hexan/Dichlormethan in schwarzen Nadeln anfällt (Schmp. > 300 °C, Ausb. 84%). Die Behandlung von Lösungen des Chloro-Komplexes **8** mit wäßriger Natronlauge führt zur raschen Rückbildung von **7**.

Chloro(octaethylcorrolato)eisen(IV) **8** lud zu Versuchen ein, den axialen Halogen-Liganden mit Grignardverbindungen durch Aryl- und Alkylgruppen auszutauschen und so zu den metallorganischen  $\sigma$ -Aryl- bzw.  $\sigma$ -Alkyl(octaethylcorrolato)eisen(IV)-Komplexen zu gelangen. In der Tat unterliegt **8** glatter Um-

Tabelle 1. Ausgewählte Bindungslängen und Abstände  $\Delta$  (in Å) in den Eisencorrol-Komplexen **7–10**. L = axialer Ligand am Eisenzentrum.

	<b>7</b> Ligand 1 [a]	<b>8</b> Ligand 2	<b>9</b>	<b>10</b>
Fe-N [b]	1.904(2)	1.904(2)	1.906(2)	1.871(3)
Fe-L	1.705(2)	1.706(2)	2.256(1)	1.984(3)
$\Delta(N_4)$ [c]	0.406(1)	0.400(1)	0.422(1)	0.272(1)
$\Delta(\text{Core})$ [d]	0.436(1)	0.418(1)	0.533(1)	0.318(1)
$\Delta_{\max}$ [e]	0.164(2)	0.193(2)	0.139(3)	0.077(3)
				0.219(2)

[a] Ligand 1 bezeichnet die obere Corrol-Einheit von **7** in Abb. 1. [b] Mittelwerte. [c] Abstand des Fe-Atoms von der mittleren Ebene der vier Pyrrol-Stickstoffatome. [d] Abstand des Fe-Atoms von der mittleren Ebene des Ringgerüsts (Core). [e] Maximaler Abstand der C- und N-Atome von der mittleren Ebene des Ringgerüsts.

wandlung in den  $\sigma$ -Phenyl-Komplex **9**, wenn **8** in Dichlormethan mit vier Äquivalenten Phenylmagnesiumbromid (in Ether) versetzt wird. Kristallisation des Produktes aus Hexan/Dichlormethan liefert **9** in grauen, metallisch glänzenden Rhomben (Zers. >185 °C, Ausb. 75%).

Die Gewinnung des Komplexes **9** als stabile Verbindung ist überraschend angesichts der Erfahrung, daß kationische  $\sigma$ -Phenyleisen(IV)-Komplexe in der Porphyrinreihe (Typ **1**) sich bereits bei Raumtemperatur rasch in *N*-phenylierte Eisen(II)-Komplexe umlagern<sup>[21]</sup>. Ob **9** bei höherer Temperatur oder auf elektrochemischem Wege die Phenylwanderung vom Metall- zum Stickstoffzentrum einzugehen vermag, wird gegenwärtig geprüft. Eine Insertion von Sauerstoff in die Eisen-Kohlenstoff-Bindung, eine für  $\sigma$ -Phenyleisen(III)-porphyrine typische Reaktion<sup>[23]</sup>, wurde bei **9** bisher nicht beobachtet, da der Komplex **9** selbst in Lösung relativ luftstabil ist.

Einblick in die molekulare Struktur der Komplexe **8** und **9** gewährten Röntgenstrukturanalysen<sup>[13]</sup> (Abb. 2 bzw. 3 und Tabelle 1). Im Chloroeisen(IV)-Komplex **8** entspricht die koordinative Umgebung des Eisenzentrums weitgehend der in der  $\mu$ -Oxo-Verbindung **7**, doch sind die Stickstoffatome besser zum Metall hin orientiert, wodurch der Ligand eine symmetrischere Konformation erlangt. Im übrigen zeichnet sich **8** durch eine relativ lange Eisen-Chlor-Bindung aus [2.256 vs. 2.231 Å in High-spin-Chloro(octaethylporphyrinato)eisen(III)<sup>[24]</sup>]. Der Phenyleisen-Komplex **9** hebt sich von **7** und **8** insofern ab, als sich in diesem der Abstand des Metalls zur N<sub>4</sub>-Ebene auf 0.272 Å reduziert hat (gegenüber 0.403 und 0.422 Å in **7** bzw. **8**). Als Folge davon

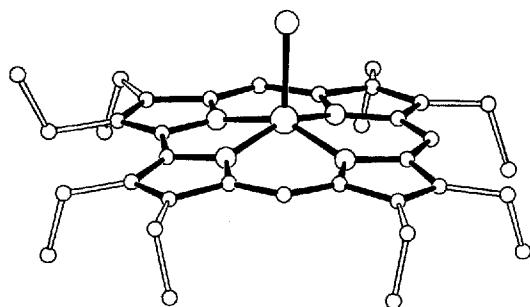


Abb. 2. Struktur des Chloroeisen(IV)-corrol-Komplexes **8** im Kristall. Perspektivische Darstellung (ohne Wasserstoffatome).

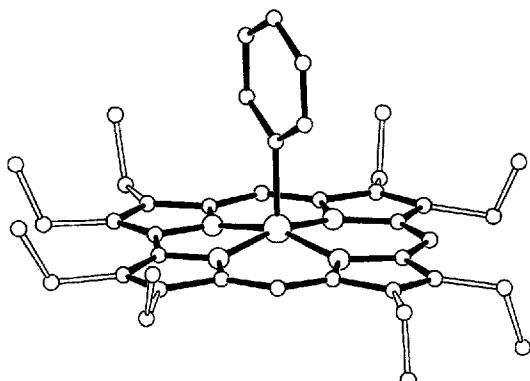


Abb. 3. Struktur des  $\sigma$ -Phenyleisen(IV)-corrol-Komplexes **9** im Kristall. Perspektivische Darstellung (ohne Wasserstoffatome).

kommt es in **9** nicht nur zu einer Verkürzung der Fe-N-Abstände, sondern auch zu einer fast völligen Einebnung des Ringgerüsts. Bemerkenswert ist außerdem, daß **9**, anders als **8**, im Kristall als  $\pi$ - $\pi$ -Dimer mit lateral verschobenen Ringgerüsten

existiert (intermolekularer Abstand der Ringgerüste: 3.5–3.6 Å; Fe–Fe-Abstand: 5.437 Å)<sup>[15c]</sup>.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Komplexe **8** und **9** zeigen – im auffallenden Unterschied zu dem von **7** – ein für paramagnetische Verbindungen charakteristisches Erscheinungsbild mit unstrukturierten breiten Signalen in weitem Absorptionsbereich (Tabelle 2 und 3)<sup>[25]</sup>. Für **9** werden drei weitere Signale bei  $\delta = -4.0$ , -77.0 und -153.6 beobachtet, die den Protonen der *meta*-, *para*- bzw. *ortho*-Positionen des axial gebundenen Phenyl-Liganden zugeordnet werden könnten<sup>[26]</sup>. Der Mößbau-

Tabelle 3. Ausgewählte physikalische Daten von **7**–**10**. <sup>1</sup>H-NMR: 300 MHz; <sup>13</sup>C-NMR: 75.5 MHz; IR: CsI. Die Isomerieverschiebungen  $\delta_{\text{Fe}}$  sind relativ zu  $\alpha$ -Eisen bei 298 K angegeben. OEC = Trianion von Octaethylcorrol, Py = Pyridin.

**7:** Schmp. > 300 °C (Hexan); <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.66$  (s, 2H; H-5,15), 6.62 (s, 1H; H-10), 2.82 (m, 4H; H-2a,18a), 2.69 (m, 4H; H-3a,17a), 2.60 (m, 4H; H-8a,12a), 2.56 (m, 4H; H-7a,13a), 1.25 (t, 6H; H-3b,17b), 1.17 (t, 6H; H-2b,18b), 1.15 (t, 6H; H-7b,13b), 1.14 (t, 6H; H-8b,12b); <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 146.29$ , 145.58, 145.34, 140.95, 135.76, 135.41, 134.21, 130.23, 110.13 (C-10), 109.78 (C-5,15), 19.77, 18.71, 18.54, 18.37, 17.71, 17.48, 17.04, 16.87; MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%): 575 (100) [ $M^+ - \text{OFe(OEC)}$ ]; IR:  $\tilde{\nu} = 2963$ , 2929, 2869, 1469, 1450, 1272, 1232, 1059, 1013, 957, 833, 805 cm<sup>-1</sup>; UV/VIS (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (ε) = 310 (53000), 369 (105800), 537 nm (16500); magnetisches Moment (293 K):  $\mu_{\text{eff}} = 0.69 \mu_B$ ; Mößbauer-Parameter (77 K):  $\delta_{\text{Fe}} = 0.02 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\Delta E_q = 2.35 \text{ mm s}^{-1}$ .

**8:** Schmp. > 300 °C (Hexan/Dichlormethan); <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 189$  (br. s, 1H; H-10), 177 (br. s, 2H; H-5,15), 29.9, 27.8, 21.3, 17.7, 15.8, 3.7 (br. s, je 2H;  $\text{CH}_2$ ), 2.5, 1.3 (br. s, je 6H;  $\text{CH}_3$ ), 0.9 (br. s, 2H;  $\text{CH}_2$ ), 0.6, -0.3 (br. s, je 6H;  $\text{CH}_3$ ), -5.7 (br. s, 2H;  $\text{CH}_2$ ); MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%): 612/610 (5/9) [ $M^+$ ], 575 (100) [ $M^+ - \text{Cl}$ ]; IR:  $\tilde{\nu} = 2964$ , 2930, 2869, 1466, 1374, 1155, 1055, 1011, 952, 876, 785, 759, 316 cm<sup>-1</sup> (Fe-Cl); UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (ε) = 302 (25200) sh, 338 (39200) sh, 371 (57400), 465 (10900) sh, 516 (8000) sh, 602 nm (3000); magnetisches Moment (293 K):  $\mu_{\text{eff}} = 2.97 \mu_B$ ; Mößbauer-Parameter (77 K):  $\delta_{\text{Fe}} = 0.19 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\Delta E_q = 2.99 \text{ mm s}^{-1}$ .

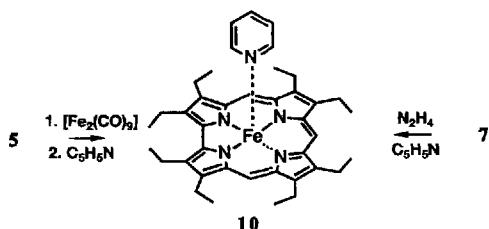
**9:** Zers. > 185 °C (Hexan/Dichlormethan); <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 98.1$ , 65.6, 56.5 (br. s, je 2H;  $\text{CH}_2$ ), 54.5 (br. s, 2H; H-5,15), 49.3 (br. s, 1H; H-10), 34.1, 28.2, 13.6 (br. s, je 2H;  $\text{CH}_2$ ), 7.3 (br. s, 6H;  $\text{CH}_3$ ), 6.4 (br. s, 2H;  $\text{CH}_2$ ), 4.1, 3.7, 3.0 (br. s, je 6H;  $\text{CH}_3$ ), -4.0 (br. s, 2H; Phenyl, *m*-H), -8.4 (br. s, 2H;  $\text{CH}_2$ ) -77.0 (br. s, 1H; Phenyl, *p*-H), -153.6 (br. s, 2H; Phenyl, *o*-H); MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%): 652 (8) [ $M^+$ ], 575 (21) [ $M^+ - \text{Ph}$ ], 154 (100) [Biphenyl]; IR:  $\tilde{\nu} = 3044$ , 2964, 2930, 2869, 1551, 1461, 1056, 1024, 1005, 986, 957, 833, 722 cm<sup>-1</sup>; UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (ε) = 251 (24100) sh, 340 (34300) sh, 380 (66100), 507 (14900), 668 nm (2300); magnetisches Moment (293 K):  $\mu_{\text{eff}} = 2.89 \mu_B$ ; Mößbauer-Parameter (77 K):  $\delta_{\text{Fe}} = -0.11 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\Delta E_q = 3.72 \text{ mm s}^{-1}$ .

**10:** Zers. > 160 °C (Methanol/Pyridin); <sup>1</sup>H-NMR ([ $D_5$ ]Pyridin):  $\delta = 67.7$ , 37.9, 28.5 (br. s, je 4H;  $\text{CH}_2$ ), 5.3, 3.8 (br. s, je 6H;  $\text{CH}_3$ ), 3.2 (br. s, 12H;  $\text{CH}_3$ ), 1.9 (br. s, 4H;  $\text{CH}_2$ ), -15.9 (br. s, 2H; H-5,15), -62.2 (br. s, 1H; H-10); <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CS}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{6\text{in}}$ ):  $\delta = 114$  (br. s, 2H; Py,  $\alpha$ -H), 77.1 (br. s, 2H; Py,  $\beta$ -H), 70.2, 38.7, 28.3 (br. s, je 4H;  $\text{CH}_2$ ), 5.6, 4.0 (br. s, je 6H;  $\text{CH}_3$ ), 3.4 (br. s, 12H;  $\text{CH}_3$ ), 2.0 (br. s, 4H;  $\text{CH}_2$ ), -3.3 (br. s, 1H; Py,  $\gamma$ -H), -14.6 (br. s, 2H; H-5,15), -59.1 (br. s, 1H; H-10); MS (FAB):  $m/z$  (%): 575 (100) [ $M^+ - \text{Py}$ ]; IR:  $\tilde{\nu} = 2962$ , 2930, 2868, 1596, 1482, 1445, 1155, 1056, 1024, 1009, 959, 807, 754, 694 cm<sup>-1</sup>; UV/VIS (Pyridin):  $\lambda_{\text{max}}$  (ε) = 397 (67200), 482 (8850), 547 (15200), 640 (3200), 670 (2900) sh, 720 nm (2000); magnetisches Moment (293 K):  $\mu_{\text{eff}} = 3.80 \mu_B$ ; Mößbauer-Parameter (77 K):  $\delta_{\text{Fe}} = -0.09 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\Delta E_q = 3.88 \text{ mm s}^{-1}$ .

tismus in **8** und **9** wird durch Messungen der magnetischen Suszeptibilität bestätigt<sup>[18]</sup>, nach denen die beiden Komplexe ähnlich anderen Eisen(IV)-Verbindungen im Spin-Triplett-Grundzustand ( $S = 1$ ) vorliegen ( $\mu_{\text{eff}} = 2.97$  bzw.  $2.89 \mu_B$  bei 293 K)<sup>[8c]</sup>. Auch die bei 4.2 und 77 K vermessenen Mößbauer-Spektren<sup>[18]</sup> von **7**–**9** sind in Einklang mit der Formulierung dieser Verbindungen als Eisen(IV)-Komplexe. Es werden kleine Isomerieverschiebungen im Bereich von  $\delta_{\text{Fe}} = -0.11$ – $-0.19 \text{ mm s}^{-1}$  und relativ große Quadrupolaufspaltungen  $\Delta E_q = 2.35$ – $3.72 \text{ mm s}^{-1}$  beobachtet (Tabelle 3). Ähnliche Mößbauer-Parameter wurden für Komplex I und II der Hämperoxidases und verwandte Porphyrinmodellkomplexe berichtet<sup>[27]</sup>.

Die Möglichkeit, Eisen(III)-corrol-Komplexe durch einen axialen Pyridin-Liganden zu stabilisieren, demonstrierten bereits vor einiger Zeit Y. Murakami et al. am Beispiel von

7,8,12,13-Tetraethyl-2,3,17,18-tetramethylcorrol, ohne nähere Angaben zur Charakterisierung des Komplexes zu machen<sup>[11b]</sup>. In Parallelen hierzu stellten wir fest, daß das bei der Metallierung von **5** mit Nonacarbonyldieisen entstandene, vom Lösungsmittel im Vakuum befreite Reaktionsprodukt den Monopyridin-Komplex **10** ergibt, wenn es vor Luftpfehlzug mit Pyridin versetzt wird.



Alternativ hierzu läßt sich **10** durch Reduktion von **7** mit Hydrazin in Gegenwart von Pyridin gewinnen. Der Komplex **10** ist in festem Zustand beständig, doch erfolgt in Lösung, sofern diese kein Pyridin enthält, langsame Oxidation unter Bildung von **7**. Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf Lösungen von **10** in Dichlormethan führt zur sofortigen Bildung des Chloro-Komplexes **8**.

Auch von Komplex **10** konnte eine Röntgenstrukturanalyse<sup>[13]</sup> durchgeführt werden (Abb. 4 und Tabelle 1). Der Abstand des Eisenzentrums von der  $\text{N}_4$ -Ebene ist mit 0.273 Å ähnlich klein wie der in der Phenyl-Verbindung **9**. Obwohl sämtliche Stickstoffatome in Richtung des Metalls weisen, weicht bei **10** das Ringgerüst im Sinne einer Verdrillung stärker von der Planarität ab (maximaler Abstand der C- und N-Atome von der mittleren Ebene des Ringgerüsts: 0.219 Å) als dies bei den einkernigen Komplexen **8** und **9** der Fall ist. Die Fe-N-Bindungs-

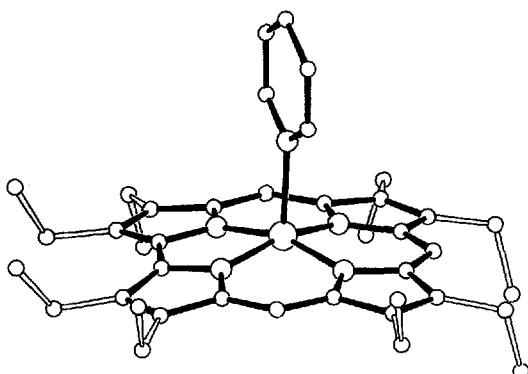


Abb. 4. Struktur des Pyridineisen(III)-corrol-Komplexes **10** im Kristall. Perspektivische Darstellung (ohne Wasserstoffatome).

längen von **10** sind gegenüber denen der Eisen(IV)-Komplexe **7–9** nahezu unverändert, was ungewöhnlich erscheint, da man eigentlich eine Vergrößerung in Richtung derer von Eisen(III)-porphyrinen erwartet hätte. Der Fe-N-Abstand des Eisenatoms zum Pyridin-Liganden ist mit 2.188 Å ähnlich dem im kationischen (3-Chlorpyridin)eisen(III)-Komplex des Octaethylporphyrins (2.126 Å)<sup>[28]</sup>. Schließlich sei auf die bei **10** – in Analogie zu den Verhältnissen bei **9** – im Kristall festgestellte  $\pi$ - $\pi$ -Dimer-Bildung hingewiesen (intermolekularer Abstand der Ringgerüste: 3.6–3.7 Å; Fe···Fe-Abstand: 6.221 Å)<sup>[15c]</sup>.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$ ) von **10** entspricht in seinem Typus dem von pentakoordinierten paramagnetischen High-spin-Eisen(III)-porphyrinen<sup>[25]</sup>: die *meso*-Protonen absor-

bieren bei hohem Feld, die Protonen der Ethylgruppen dagegen bei niedrigem Feld (Tabelle 2 und 3). Bei Aufnahme des Spektrums in  $\text{CS}_2$  treten zusätzlich drei Signale bei  $\delta = 114$ , 77.1 und –3.3 auf, die den Protonen in den  $\alpha$ -,  $\beta$ - bzw.  $\gamma$ -Positionen des axial koordinierten Pyridins zukommen<sup>[26]</sup>. Die Lage der Resonanzen der Ligand-Protonen ändert sich beim Wechsel von  $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$  zu  $\text{CS}_2$  als Solvens nur geringfügig; eine Tendenz von **10**, einen Dipyridin-Komplex mit Sechserkoordination zu bilden, ist somit nicht erkennbar. Suszeptibilitätsmessungen<sup>[18]</sup> legen nahe, daß **10** einen ( $S = 3/2$ )-Spin-Grundzustand aufweist, denn es wird ein temperaturunabhängiges magnetisches Moment von  $3.80 \mu_\text{B}$  (81–293 K) beobachtet. Zu unserer Überraschung weisen die Mößbauer-Spektren von **10** jedoch Parameter auf ( $\delta_{\text{Fe}} = -0.09 \text{ mm s}^{-1}$  und  $\Delta E_q = 3.88 \text{ mm s}^{-1}$  bei 77 K), die mit der Annahme eines  $\text{Fe}^{III}$ -Komplexes mit ( $S = 3/2$ )-Grundzustand nur schwer zu vereinbaren sind<sup>[29]</sup>. Die beobachteten Isomerieverchiebungen und Quadrupolaufspaltungen entsprechen vielmehr – wie zuvor schon im Falle der Fe-N-Bindungslängen von **10** festgestellt – denen der Komplexe **7–9**. Wir ziehen daher die Möglichkeit in Betracht, daß es sich bei dem formalen  $\text{Fe}^{III}$ -Komplex **10** um einen  $\text{Fe}^{IV}$ -Corrol-Radikal-anion-Komplex handelt, dessen magnetische Eigenschaften durch ferromagnetische Spinkopplung von einem Eisen(IV)-Metallzentrum ( $S = 1$ ) mit einem Corrol-Anionradikal ( $S = 1/2$ ) zustande kommen (Gesamtspin  $S_{\text{ges.}} = 3/2$ ). Weiteren Einblick in die Elektronenverteilung in **10** sollen theoretische Untersuchungen erbringen.

Die Synthese der Eisen(IV)-corrol-Komplexe **7–9** läßt es denkbar erscheinen, daß Corrole nicht nur Eisen, sondern auch andere Metalle in ungewöhnlichen Oxidationszuständen zu stabilisieren vermögen<sup>[30]</sup>. Der Blick richtet sich hierbei insbesondere auf die schon lange bekannten Corrol-Komplexe des Nikkels und Kupfers, von denen bislang aufgrund chemischer, UV/VIS- und ESR-spektroskopischer Studien angenommen wurde, daß das Metall im zweiwertigen Zustand vorliegt<sup>[6, 12]</sup>. Dem Verdacht, es könnte sich bei diesen Komplexen in Wirklichkeit um  $\text{Ni}^{III}$ - bzw.  $\text{Cu}^{III}$ -Verbindungen handeln, wird gegenwärtig nachgegangen.

Wir sind zuversichtlich, daß die bisher ganz im Schatten der Metalloporphyrine stehende Erforschung der Metallocorrole durch die Gewinnung von Eisen(IV)-Komplexen neuen Auftrieb erhalten wird.

#### Arbeitsvorschriften

**7:** 523 mg (1 mmol) Octaethylcorrol **5** in 25 mL Toluol und 1.8 g (5 mmol) Nonacarbonyldieisen wurden in einer Argonatmosphäre zwei Stunden auf 100–110 °C erhitzt. Anschließend leitete man in die im Vakuum auf 5 mL eingeigte Reaktionsmischung 20 min Luft ein, wobei ein Farbumschlag von braun nach rot eintrat. Nach Filtration wurde die Lösung zur Vervollständigung der Oxidation noch zwei Stunden unter Luftpfehlzug intensiv gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand einer zweimaligen chromatographischen Filtration unterworfen (Aluminimumoxid, Woelm Aktivität I, 10 × 2 cm, Eluens Diethylether). Man eluierte als intensiv rote Fraktion den  $\mu$ -Oxo-Komplex **7**, der nach Kristallisation aus Hexan in schwarzen Rhomben erhalten wurde; Schmp. > 300 °C; Ausb. 336 mg (58%).

**8:** Eine Lösung von 233 mg (0.2 mmol)  $\mu$ -Oxo-Komplex **7** in 20 mL Dichlormethan wurde mit 20 mL 1 M Salzsäure 5 min intensiv gerührt. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und der nach Entfernen des Solvens verbleibende Rückstand chromatographisch filtriert (Silicagel, 4 × 2 cm, Eluens Dichlormethan). Man eluierte als einzige Fraktion den Chlоро-Komplex **8**, der nach Kristallisation aus Hexan/Dichlormethan (9:1) in kleinen schwarzen Nadeln anfiel; Schmp. > 300 °C; Ausb. 204 mg (84%).

**9:** 122 mg (0.2 mmol) Chlоро-Komplex **8** in 10 mL Dichlormethan wurden innerhalb von 5 min mit vier Äquivalenten Phenylmagnesiumbromid (Diethyletherlösung, ca. 0.5 M) versetzt. Nach Zugabe von Wasser wurde die organische Phase abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft. Eine chromatographische Filtration (Aluminimumoxid, Woelm Aktivität I, 10 × 2 cm, Eluens Diethylether) des Rückstands lieferte ein rotoranges Eluat. Dieses enthielt den Phenyl-Komplex **9**, der nach Kristallisation aus Hexan/Dichlor-

methan (9:1) in grauen, metallisch glänzenden Rhomben gewonnen wurde; Zers. > 185 °C; Ausb. 98 mg (75%).

**10:** Eine Lösung von 233 mg (0.2 mmol)  $\mu$ -Oxo-Komplex **7** in 5 mL Pyridin wurde mit 0.2 mL Hydrazinhydrat versetzt und 5 min gerührt. Nach Zugabe von 50 mL Methanol ließ man den Pyridin-Komplex **10** bei -30 °C auskristallisieren. Anschließende Kristallisation aus Methanol/Pyridin (5:1) lieferte **10** in grauen, metallisch glänzenden Rhomben; Zers. > 160 °C; Ausb. 210 mg (80%). Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen (C, H, N, Cl).

Eingegangen am 29. Juli 1993 [Z 6244]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] P. R. Ortiz de Montellano, *Cytochrome P-450; Structure, Mechanism and Biochemistry*, Plenum, New York, 1986; R. H. Holm, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 1401; B. Meunier, *ibid.* **1992**, *92*, 1411; D. Ostovic, T. Bruice, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 314.
- [2] D. Lançon, P. Cocolios, R. Guillard, K. M. Kadish, *Organometallics* **1984**, *3*, 1164; *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4472; A. L. Balch, M. W. Renner, *ibid.* **1986**, *108*, 2603; über ein bei Raumtemperatur (in Lösung) stabiles kationisches  $\sigma$ -Phenyleisen(IV)-porphyrin wurde inzwischen berichtet: K. M. Kadish, E. Van Caemelbecke, F. D'Souza, C. J. Medforth, K. M. Smith, A. Tabard, R. Guillard, *Organometallics* **1993**, *12*, 2411.
- [3] J. T. Groves, R. Quinn, T. J. McMurry, M. Nakamura, G. Lang, B. Bosco, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 354; J. T. Groves, J. A. Gilbert, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 123.
- [4] D. Mansuy, J.-P. Lecomte, J.-C. Chottard, J.-F. Bartoli, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3119; K. M. Kadish, R. K. Rhodes, L. A. Bottomley, H. M. Goff, *ibid.* **1981**, *20*, 3195; V. L. Goedken, M. R. Deakin, L. A. Bottomley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 607; D. R. English, D. N. Hendrickson, K. S. Suslick, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 367; *ibid.* **1985**, *24*, 121.
- [5] R. Guillard, Universität von Burgund, Dijon, persönliche Mitteilung.
- [6] A. W. Johnson, I. T. Kay, *J. Chem. Soc.* **1965**, 1620; A. W. Johnson in *Porphyrins and Metalloporphyrins* (Hrsg.: K. M. Smith), Elsevier, Amsterdam, 1975, S. 729; R. Grigg in *The Porphyrins, Vol. II* (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, 1978, S. 327; N. S. Genokhova, T. A. Melent'eva, V. M. Berezovskii, *Usp. Khim.* **1980**, *49*, 2132 [*Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* **1980**, *49*, 1056]; T. A. Melent'eva, *ibid.* **1983**, *52*, 1136 [bzw. **1983**, *52*, 641]; K. M. Kadish, W. Koh, P. Tagliatesta, D. Sazou, R. Paollesse, S. Licoccia, T. Boschi, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2305; R. Paollesse, S. Licoccia, M. Fanciullo, E. Margante, T. Boschi, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *203*, 107.
- [7] a) S. Will, A. Rabbar, H. Schmickler, J. Lex, E. Vogel, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1434; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1390; b) E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 143.
- [8] a) V. M. Levac, R. Herak, B. Prelesnik, S. R. Niketic, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 2295; b) N. V. Gerbeleu, Y. A. Simonov, V. B. Arion, V. M. Levac, K. I. Turta, K. M. Indrichan, D. I. Gradinaru, V. E. Zavodnik, T. I. Malinovskii, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3264; c) U. Knof, T. Weyhermüller, T. Wolter, K. Wieghardt, E. Bill, C. Butzlauff, A. X. Trautwein, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1701; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1635.
- [9] Weitere Beispiele für nichtporphyrinoide Eisen(IV)-Komplexe mit  $N_4$ -Liganden: W. Hiller, J. Strähle, A. Datz, M. Hanack, W. E. Hatfield, L. W. ter Haar, P. Gülich, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 329; T. J. Collins, K. L. Kostka, E. Münck, E. S. Uffelman, *ibid.* **1990**, *112*, 5637; T. J. Collins, B. G. Fox, Z. G. Hu, K. L. Kostka, E. Münck, C. E. F. Rickard, L. J. Wright, *ibid.* **1992**, *114*, 8724; K. L. Kostka, B. G. Fox, M. P. Hendrich, T. J. Collins, C. E. F. Rickard, L. J. Wright, E. Münck, *ibid.* **1993**, *115*, 6746. Zu sonstigen Fe<sup>IV</sup>-Verbindungen siehe: F. M. Nelson in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 4 (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. Mc Cleverty), Pergamon, Oxford, 1987, S. 217; D. Sellmann, M. Geck, F. Knoch, G. Ritter, J. Dengler, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3819.
- [10] Es sei hier vermerkt, daß die Oxidationszahl eines Metalls in Komplexen mit Liganden, die ausgedehnte  $\pi$ -Elektronensysteme aufweisen (sogenannte noninnocent ligands), wegen der Mischung von Metall- und Ligand-Orbitalen keine eindeutig definierte Größe darstellt. Zur Diskussion dieser subtilen Problematik siehe: F. C. Anson, T. J. Collins, T. G. Richmond, B. D. Santarsiero, J. E. Toth, B. G. R. T. Treco, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2974; Zitat [8c].
- [11] a) M. Conlon, A. W. Johnson, W. R. Overend, D. Rajapaksa, C. M. Elson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1973**, 2281; b) Y. Murakami, Y. Aoyama, M. Hayashida, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 501; c) T. Boschi, S. Licoccia, R. Paollesse, P. Tagliatesta, M. A. Tehran, G. Pelizzi, F. Vitali, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 463; d) S. Licoccia, M. Paci, R. Paollesse, T. Boschi, *ibid.* **1991**, 461.
- [12] Y. Murakami, Y. Matsuda, K. Sakata, S. Yamada, Y. Tanaka, Y. Aoyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 163. Die Synthese von Octaethylcorrol **5** durch oxidative intramolekulare Kupplung von 1,19-Didesoxyoctaethylbiladien-*ac*-dihydrobromid erfolgte in der Weise, daß man die tetrapyrrolyche Ausgangsverbindung in Methanol bei Raumtemperatur mit Chloranil in Gegenwart von Kaliumhydrogencarbonat behandelte (5 min). Das nach Zugabe von Hydrazin (zwecks Deprotonierung des Corrol-Hydrobromids und Reduktion des überschüssigen Chloranils) abgeschiedene Corrol **5** wurde durch Kristallisation (Methanol/Chloroform) in reiner Form erhalten; Schmp. 226–227 °C (Ausbeutesteigerung gegenüber bisherigem Verfahren von 19 auf 60%).
- [13] 7:  $C_{70}H_{86}Fe_2N_2O$ , Kristalle aus Hexan; monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 15.589(4)$ ,  $b = 15.950(4)$ ,  $c = 25.933(7)$  Å,  $\beta = 90.84(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.202 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $\mu_{\text{Mo}} = 4.98 \text{ cm}^{-1}$ ; 10412 beobachtete Reflexe;  $\theta_{\text{max.}} = 27^\circ$ ;  $R_1 = 0.0421$ ,  $wR_2 = 0.1178$ . 8:  $C_{35}H_{43}ClFeN_4 \cdot C_6H_6$ , Kristalle aus Benzol; triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 10.191(2)$ ,  $b = 13.973(3)$ ,  $c = 14.684(3)$  Å,  $\alpha = 82.62(2)$ ,  $\beta = 71.19(2)$ ,  $\gamma = 69.65(2)^\circ$ ,  $Z = 2$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.234 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $\mu_{\text{Mo}} = 5.12 \text{ cm}^{-1}$ ; 5844 beobachtete Reflexe;  $\theta_{\text{max.}} = 27^\circ$ ;  $R_1 = 0.0646$ ,  $wR_2 = 0.1614$ . 9:  $C_{44}H_{48}FeN_4$ , Kristalle aus Hexan/Ether; triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 11.989(2)$ ,  $b = 12.443(2)$ ,  $c = 14.970(2)$  Å,  $\alpha = 60.39(2)$ ,  $\beta = 68.50(2)$ ,  $\gamma = 67.88(2)^\circ$ ,  $Z = 2$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.237 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $\mu_{\text{Mo}} = 4.64 \text{ cm}^{-1}$ ; 4908 beobachtete Reflexe;  $\theta_{\text{max.}} = 25^\circ$ ;  $R_1 = 0.0644$ ,  $wR_2 = 0.1882$ . 10:  $C_{49}H_{48}FeN_2$ , Kristalle aus Pentan/Pyridin; monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 12.761(3)$ ,  $b = 14.644(4)$ ,  $c = 18.662(5)$  Å,  $\beta = 95.58(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.253 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $\mu_{\text{Mo}} = 4.70 \text{ cm}^{-1}$ ; 6186 beobachtete Reflexe;  $\theta_{\text{max.}} = 27^\circ$ ;  $R_1 = 0.0361$ ,  $wR_2 = 0.1121$ . Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer (Raumtemperatur, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung,  $\lambda = 0.71069$  Å). Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und mit  $F^2$  für alle unabhängig beobachteten Reflexe ( $F_o^2 > 2\sigma_F^2$ ) verfeinert (Schweratome mit anisotropen, H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren);  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)]^{1/2}$ . Benutzte Programme: zur Strukturlösung MoLEN (Enraf-Nonius) und zur Verfeinerung SHELLXL-93 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57965 angefordert werden.
- [14] Zur bisher einzigen Röntgenstrukturanalyse eines unkomplexierten Corrols, des 8,12-Diethyl-2,3,17,18-hexamethylcorrols, siehe: H. R. Harrison, O. J. R. Hodder, D. C. Hodgkin, *J. Chem. Soc. B* **1971**, 640.
- [15] a) W. R. Scheidt, C. A. Reed, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 543; b) W. R. Scheidt, M. Gouterman in *Iron Porphyrins, Part I* (Hrsg.: A. B. P. Lever, H. B. Gray), Addison-Wesley, Reading/Massachusetts, 1983, S. 89; c) W. R. Scheidt, Y. J. Lee, *Struct. Bonding (Berlin)* **1987**, *64*, 1.
- [16] W. R. Scheidt, B. Cheng, M. K. Safo, F. Cukiernik, J.-C. Marchon, P. G. Debrunner, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4420 (Zitat [8g]).
- [17] K. Tatsumi, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3328. Bei einem in Zitat [8b] beschriebenen  $\mu$ -Oxodieisen(IV)-Komplex mit einem Pentan-2,4-dion-bis(S-alkylisothiocarbazonato)-Liganden beträgt der Fe-O-Fe-Winkel sogar nur 153.7°.
- [18] Die Suszeptibilitätsmessungen erfolgten an gepulverten Proben im Temperaturbereich von 81 bis 293 K auf einer Faraday-Waage; der zugrundeliegende Diamagnetismus wurde mit Pascal-Konstanten berechnet. Die Mößbauer-Untersuchungen wurden an gepulverten Proben bei 4.2 bzw. 77 K im Nullfeld durchgeführt.
- [19] In Metalloporphyrin-Dimeren wird aufgrund der magnetischen Anisotropie der Liganden für die Perimeter-Protonen eine Hochfeldverschiebung beobachtet, die im Falle der *meso*-Protonen des  $\mu$ -Oxodiscandium-Komplexes des Octaethylporphyrins ca. 0.5 ppm beträgt (siehe Zitat [22]). Durch Verklammerung zweier Porphyrin-Einheiten läßt sich der Abstand der Ringgerüste bis auf 3.4 Å verringern, wodurch Verschiebungen bis zu 1.5 ppm zustandekommen (siehe M. O. Senge, K. R. Gerzevski, M. G. H. Vicente, T. P. Forsyth, K. M. Smith, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 750). Da der mittlere Abstand der Ringgerüste in 7.43 Å beträgt, vermag ein konventioneller Anisotropie-Effekt allein die hier festgestellten Verschiebungen kaum zu erklären.
- [20] D. M. Kurtz, Jr., *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 585.
- [21] M. Lausmann, I. Zimmer, J. Lex, H. Lueken, K. Wieghardt, E. Vogel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 776; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, Nr. 7.
- [22] J. W. Buchler, H. H. Schneehage, *Z. Naturforsch. B* **1973**, *28*, 433.
- [23] R. D. Arasasingham, A. L. Balch, R. J. Hart, L. Latos-Grazynski, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7566.
- [24] J. Ernst, J. Subramanian, J.-H. Fuhrhop, *Z. Naturforsch. A* **1977**, *32*, 1129.
- [25] G. N. La Mar, F. A. Walker (Jensen) in *The Porphyrins, Vol. IV* (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, 1979, S. 61; H. M. Goff in *Iron Porphyrins, Part I* (Hrsg.: A. B. P. Lever, H. B. Gray), Addison-Wesley, Reading/Massachusetts, 1983, S. 237.
- [26] Die Zuordnung stützt sich bei **9** auf den Vergleich mit den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des  $[D_3]p$ henyl-Derivats, der *m*-Tolyl-Verbindung und des in den *meso*-Positionen deuterierten Komplexes **9**; bei **10** dienen die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des  $[D_5]p$ ridin-Komplexes und des 3-Methylpyridin-Derivats als Referenz.
- [27] E. Bill, X.-Q. Ding, E. L. Bominaar, A. X. Trautwein, H. Winkler, D. Mandon, R. Weiss, A. Gold, K. Jayaraj, W. E. Hatfield, M. L. Kirk, *Eur. J. Biochem.* **1990**, *188*, 665.
- [28] W. R. Scheidt, D. K. Geiger, Y. J. Lee, C. A. Reed, G. Lang, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1039.
- [29] P. G. Debrunner in *Iron Porphyrins, Part III* (Hrsg.: A. B. P. Lever, H. B. Gray), VCH, New York, 1989, S. 137.
- [30] Das bisher einzige Beispiel hiefür ist der Oxochrom(V)-Komplex des 7,8,12,13-Tetraethyl-2,3,17,18-tetramethylcorrols: Y. Matsuda, S. Yamada, Y. Murakami, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *44*, L309.