

Metall-Komplexe mit Tetrapyrrol-Liganden, VIII¹⁾

Methoxo- und Phenoxo-metallkomplexe des Octaäthylporphins mit Zentralionen des Typs $M^{3\oplus}$, $M^{4\oplus}$ und $MO^{3\oplus}$; neue Wolfram- und Rheniumporphine

Johann Walter Buchler*, Lothar Puppe, Klaus Rohbock und Hans Henning Schneehage

Institut für Anorganische Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, D-5100 Aachen, Templergraben 55

Eingegangen am 17. April 1973

Die Darstellung und die spektroskopische Charakterisierung neuer (Octaäthylporphinato)-metall-methoxide und -phenoxide der Zusammensetzung²⁾ (OÄP)AlOMe **3**, (OÄP)MOPh **4** ($M = \text{Ga, Mn}$), (OÄP)CrOPh(PhOH) **5**, (OÄP)M(OMe)₂ **6** ($M = \text{Si, Ge, Sn}$), (OÄP)M(OPh)₂ **7** ($M = \text{Si, Ge, Sn}$), (OÄP)MO(OMe) **8** ($M = \text{Mo, W}$) und (OÄP)MO(OPh) **9** ($M = \text{Mo, W, Re}$) werden beschrieben. Die gemeinsam mit früher von uns dargestellten Vertretern des Typs **3** und **4** durchgeführte Analyse der IR- und Massenspektren gestattet die Aufklärung der Koordinationstypen **8** und **9**; W^V und Re^V werden in einem Porphinsystem vorgestellt. Wegen der für das Loch des Porphinsystems günstigen Größe der Ionen Mo^V , W^V und Re^V ist ihre unter aeroben Bedingungen in **8** und **9** vorliegende Oxidationsstufe +5 stabil. Die Methoxid- und die im Porphin-Komplex zwangsweise *trans*-ständigen terminalen Oxid-Liganden in **8** schwächen ihre Bindungen zum Zentralmetall gegenseitig. Dieser *trans*-Effekt ist bei den Phenoxiden **9** weniger stark ausgeprägt. Ein Vergleich der an den diamagnetischen Komplexen des Typs **4**, **7** und **9** gemessenen ¹H-NMR-Spektren legt den Schluß nahe, daß in den pyramidalen Komplexen **4** von den untersuchten Ionen das Indium-Ion am weitesten aus der Ebene des Porphin-Liganden herausragt.

Metal Complexes of Tetrapyrrole Ligands, VIII¹⁾

Methoxo- and Phenoxo-metal Complexes of Octaethylporphin containing Central Ions of the Type $M^{3\oplus}$, $M^{4\oplus}$, and $MO^{3\oplus}$; New Tungsten and Rhenium Porphins

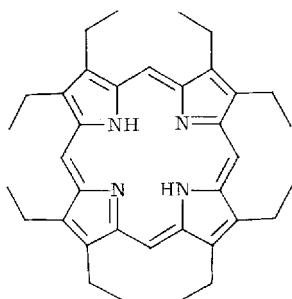
The preparation and spectroscopic characterization are described of new (octaethylporphinato)metal methoxides and phenoxides having the compositions²⁾ (OÄP)AlOMe **3**, (OÄP)MOPh **4** ($M = \text{Ga, Mn}$), (OÄP)CrOPh(PhOH) **5**, (OÄP)M(OMe)₂ **6** ($M = \text{Si, Ge, Sn}$), (OÄP)M(OPh)₂ **7** ($M = \text{Si, Ge, Sn}$), (OÄP)MO(OMe) **8** ($M = \text{Mo, W}$), and (OÄP)MO(OPh) **9** ($M = \text{Mo, W, Re}$). A detailed analysis of the i.r. and mass spectra of these compounds and of some other representatives of the type **3** and **4** prepared earlier by us makes possible the elucidation of the coordination types **8** and **9**. W^V and Re^V are presented in a porphin system for the first time. As the size of the ions Mo^V , W^V , and Re^V is favourable with respect to the hole in the porphin system, their oxidation state of +5 present in **8** and **9**

¹⁾ VII. Mitteil.: J. W. Buchler und H. H. Schneehage, Z. Naturforsch., im Druck.

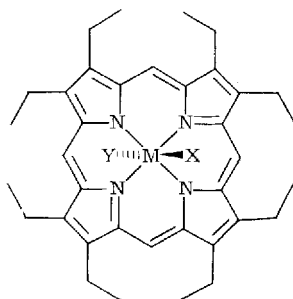
²⁾ Verwendete Abkürzungen: (OÄP)₂^{2⊖} = Di-Anion des Octaäthylporphins, (P)₂^{2⊖} = Di-Anion eines beliebigen Porphins; (acac) = CH₃COCHCOCH₃; M = Metall- oder Metalloid-Atom.

under aerobic conditions is stable. The methoxide and the terminal oxide ligand, which are forced to occupy the *trans*-positions in the porphin complex **8**, mutually weaken their bonds to the central metal. This *trans*-effect is less pronounced in the phenoxides **9**. A comparison of the ^1H n.m.r. spectra observed with the diamagnetic complexes of type **4**, **7**, and **9** suggests that of the ions studied the indium ion shows the largest displacement from the plane of the porphin ligand in the pyramidal complexes **4**.

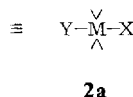
Die Mannigfaltigkeit der Metall-Ionen, die zur Komplexbildung mit Porphin-Liganden befähigt sind, konnte in neuerer Zeit auf fast alle Übergangsmetalle und einige Elemente der B-Gruppen erweitert werden³⁻⁷. Die erfolgte Komplexbildung ließ sich dabei durch die charakteristischen Änderungen der Elektronenspektren leicht nachweisen. Allerdings warf die wegen der im Vergleich zur Metall-Porphin-Einheit nur geringen Masse der axialen Liganden X und Y (siehe z.B. Formel **2**) in vielen Fällen bestehende „Liganden-Unsicherheit“⁽⁶⁾ analytische und spektroskopische Probleme auf, die z.T. in Fehlinterpretationen von Kristallstrukturdaten gipfelten^{8,9}.



1: $(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{H}_2$



2: $(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{MXY}$



Unsere Untersuchungen über die Metall-Einführung in Octaäthylporphyrin [**1**; $(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{H}_2$ ²⁾], die eine Vielfalt von Komplexen [**2**; $(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{MXY}$] mit zum Teil erstmals ins Porphinsystem eingebauten Zentralmetallen M erfaßt hatten^{5,6)}, haben uns zur Gewinnung weiterer wohldefinierter (Octaäthylporphyrinato)metall-phenoxide und -methoxide [**2**; X, Y = OPh bzw. OMe²⁾] veranlaßt. Diese Verbindungsklassen haben uns ferner die Konstitutionsaufklärung der kürzlich beschriebenen Oxo-

³⁾ P. Hambright, *Coord. Chem. Rev.* **6**, 247 (1971).

⁴⁾ M. Tsutsui, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, im Druck; M. Tsutsui, R. A. Velapoldi, K. Suzuki, F. Vohwinkel, M. Ichakawa und T. Koyano, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 6262 (1969).

⁵⁾ J. W. Buchler, L. Puppe, K. Rohbock und H. H. Schneehage, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, im Druck.

⁶⁾ J. W. Buchler, G. Eikermann, L. Puppe, K. Rohbock, H. H. Schneehage und D. Weck, *Liebigs Ann. Chem.* **745**, 135 (1971).

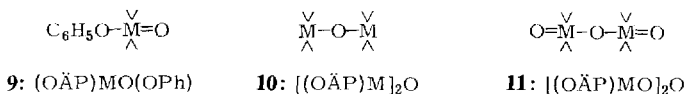
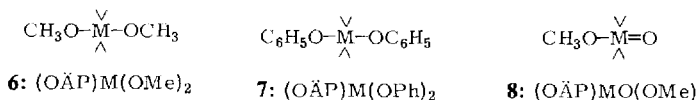
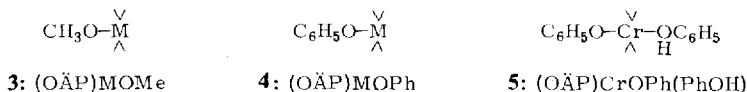
⁷⁾ A. Treibs, *Liebigs Ann. Chem.* **728**, 115 (1969).

⁸⁾ J. L. Hoard, *Science* **174**, 1295 (1971).

⁹⁾ J. A. Ibers, persönliche Mitteilung; J. J. Bonnet, S. S. Eaton, G. R. Eaton, R. H. Holm und J. A. Ibers, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 2141 (1973).

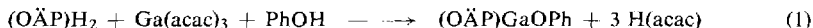
molybdän(V)-porphine^{6,10-12)} ermöglicht, denen wir erstmals Oxowolfram(V)-porphine und Oxorhenium(V)-porphine an die Seite gestellt haben¹²⁾. Hierüber wird im folgenden berichtet, und zwar gegliedert nach Metall-Einführung, Isolierung der Komplexe und ihrer Zuordnung zu den Koordinationstypen 3–9.

Unter „Koordinationstyp“ soll im folgenden das zentrale Bindungsgerüst verstanden werden, das zwischen den 4 N-Atomen und den etwa vorhandenen Axial-Ligand-Atomen X und Y in **2** aufgespannt wird. Es ist in **2a** mit im Gegensatz zu **2** in der Papierebene liegender X–M–Y-Achse noch einmal herausgezeichnet. Die 4 vom Metallatom wegweisenden Striche bedeuten die M–N-Bindungen des senkrecht zur Papierebene gedachten Porphin-Liganden. In analoger Weise werden die hier behandelten Koordinationstypen **3–11** dargestellt.



Metall-Einführung

Einen Überblick gibt Tab. 1. Der in früheren Versuchen bewährte Metall-Einbau mit Metall-acetylacetonaten $M(\text{acac})_n$ in geschmolzenem Phenol⁽⁶⁾ konnte nur auf das leicht zugängliche $\text{Ga}(\text{acac})_3$ ausgedehnt werden (Gleichung 1):



Das Ion $\text{Si}(\text{acac})_3^{\oplus}$ erwies sich als ungeeignet, $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ lieferte unreine Produkte. Von Mo, W, Ge, Sn sind die binären Acetylacetonate $M(\text{acac})_n$ nur schwer zugänglich oder gar nicht bekannt. Da $(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{H}_2$ in der Phenolschmelze mit Metall-(III)-acetylacetonaten $M(\text{acac})_3$ schon früher im Falle von $M = \text{Al}$, $\text{In}^{(6)}$ oder $\text{Fe}^{(1)}$ und im Rahmen dieser Arbeit mit $M = \text{Ga}$, Cr , Mn oder Mo direkt in die Metallphenoxide **4** bzw. **9** übergeführt worden war, ließen sich Metallphenoxide $M(\text{OPh})_n$ als Zwischenstufen der Metallübertragung vermuten. Diese Annahme wurde gestützt dadurch, daß sich die eher kovalent gebauten Metalloxide MoO_3 (in schlechten Ausbeuten), H_2WO_4 (nicht WO_3) und Re_2O_7 direkt in Phenol mit $(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{H}_2$ zu **9**

¹⁰⁾ T. S. Srivastava und E. B. Fleischer, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 5818 (1970).

¹¹⁾ E. B. Fleischer und T. S. Srivastava, Inorg. Chim. Acta **5**, 151 (1971).

¹²⁾ Kurzmitt.: J. W. Buchler und K. Rohbock, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **8**, 1073 (1972).

umsetzen ließen (s. Tab. 1); die genannten Oxide lösten sich offensichtlich in Phenol ziemlich gut unter Phenoxid-Bildung. Auch OsO_4 in Phenol diente inzwischen zum Metall-Einbau⁵⁾.

Tab. 1. Methoden der Metall-Einführung in Octaäthylporphyrin (I) und Isolierung der Komplexe 3–9 (Abkürzungen siehe Fußnote²⁾; die Reihenfolge der Metalle und Produkte definiert die Abfolge der Versuchsbeschreibungen, S. 2727)

Metall M	Metall- spender	Lösungs- mittel	Temp. (°C)	Dauer (h)	Isolierung a)	Produkt- Typ	Ausb. (%)
Al	$\text{Al}(\text{acac})_3$	PhOH	230	2	III	3	81 ^{b)}
Ga	$\text{Ga}(\text{acac})_3$	PhOH	220	0.33	I ^{c)}	4	92
Si	SiCl_4	Py	180	15	III	6	49
					III	7	47
Ge	GeBr_4	Py	120	3	III	6	58
					III	7	71
Sn	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Py	120	2	III	6	78
					III	7	72 ^{b)}
Cr	$\text{Cr}(\text{acac})_3$	PhOH	250	13	I ^{c)}	5	70
Mn	$\text{Mn}(\text{acac})_2$	PhOH	185	0.3	I	4	82
Mo	MoCl_2	PhCN	195	11	III	8	83
	$\text{Mo}(\text{acac})_3$	PhOH	230	6	I	9	75
W	$\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$	PhCN	195	191 ^{d)}	III	8	92
	H_2WO_4	PhOH	220	46	I ^{c)}	9	49
					III	8	7
Re	Re_2O_7	PhOH	210	7	I	9	81

a) Isolierungsarten: I als Primärkomplex, III als Tertiärkomplex (s. Text).

b) Ausbeute bezogen auf Zwischenprodukt $(\text{OÄP})\text{AlOH}$ ⁶⁾ bzw. $(\text{OÄP})\text{SnCl}_2$ ¹⁴⁾.

c) Primärkomplex bei der Chromatographie durch Zusatz von Phenol vor Ligandenaustausch geschützt.

d) Reaktionsdauer bei Gegenwart noch nicht bekannter Verunreinigungen unter Umständen kürzer.

Da die Oxide SiO_2 , GeO_2 und SnO_2 in Phenol mit $(\text{OÄP})\text{H}_2$ nicht reagierten, mußten hier die in Tab. 1 angegebenen Halogenide in Pyridin^{7,13,14)} verwendet werden. Als brauchbare Metallierungs-Systeme hatten sich assoziierte oder clusterförmige Metallhalogenide und deren Derivate erwiesen, nämlich PdCl_2 ^{15,16)}, PtCl_2 ¹⁶⁾, CrCl_3 ¹²⁾ und WF_5 ¹²⁾ in siedendem Benzonitril; in der vorliegenden Arbeit wurden dementsprechend MoCl_2 und $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$ eingesetzt, wobei die Reaktionszeiten stark variierten (s. Tab. 1). Wegen seines anionoiden Charakters reagierte $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$ sehr langsam. Der gebildete Chlorwasserstoff wurde durch Inertgas-Spülung aus dem Gleichgewicht entfernt.

Die Umsetzung von Metallhalogeniden in Benzonitril war für den Einbau von Mo und W wegen der größeren Reinheit der Produkte viel besser geeignet als die Phenolschmelze von $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ oder von H_2WO_4 . Niedrige Oxidationsstufen der Metalle in den Edukten sind aus den früher von uns dargelegten Gründen für eine

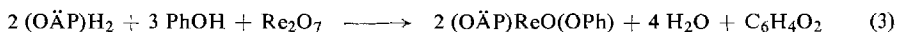
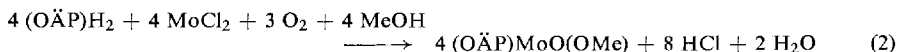
¹³⁾ D. B. Boylan und M. Calvin, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 5472 (1967).

¹⁴⁾ D. G. Whitten, J. C. Yau und F. A. Carroll, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 2291 (1971).

¹⁵⁾ U. Eisner und M. J. C. Harding, J. Chem. Soc. **1964**, 4089.

¹⁶⁾ L. Puppe, Dissertation, Techn. Hochschule Aachen 1972.

Metall-Einführung günstig⁶⁾. Allerdings wurden Molybdän, Wolfram und Rhenium in allen hier bearbeiteten Fällen als fünfwertige Ionen im Porphin-System vorgefunden: offenbar waren während oder nach dem Einbau Mo^{II} (aus MoCl_2), Mo^{III} (aus $\text{Mo}(\text{acac})_3$) und W^{III} (aus $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$) durch Luftsauerstoff oxidiert, dagegen W^{VI} (aus H_2WO_4) und Re^{VII} (aus Re_2O_7), mutmaßlich durch Phenol, reduziert worden. Dieses Phänomen wird weiter unten diskutiert. Die Bruttoprozesse sind für MoCl_2 in Gl. (2) und für Re_2O_7 in Gl. (3) formuliert.

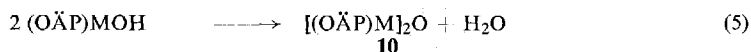


Das in Gl. (3) postulierte Oxidationsprodukt $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ (Chinon) konnte allerdings bisher nicht nachgewiesen werden.

Isolierung der Komplexe

Aus dem Reaktionsgemisch einer Metallierung lassen sich die Porphinkomplexe prinzipiell in dreierlei Weise isolieren⁵⁾: 1. als „Primärkomplexe“ mit den unmittelbar nach der Metallierung und Einstellung der luftstabilen Oxidationsstufe anwesenden Axial-Liganden (I in Tab. 1), 2. als „Sekundärkomplexe“ mit im Zuge der Chromatographie ausgetauschten anderen Liganden, 3. als „Tertiärkomplexe“ mit aus dem Kristallisationsmedium stammenden Liganden (III in Tab. 1).

Alle aus der Phenolschmelze von Metall-acetylacetonaten oder Metalloxiden mit $(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{H}_2$ erhältlichen Phenoxide (**4**, $\text{M} = \text{Ga}, \text{Mn}$; **5**, $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{Re}$) wurden als Primärkomplexe isoliert; da zur Abtrennung von Ausgangsmaterial oder Zersetzungsprodukten eine chromatographische Reinigung zu erfolgen hatte, wurden diese Phenoxide durch Zusatz von Phenol vor Hydrolyse oder Kondensation gemäß Gl. (4)–(6) ($\text{R} = \text{Ph}$) bewahrt.



Die durch die Reaktionen (4, $n = 1$) und (5) entstehenden μ -Oxo-Komplexe **10** ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Cr}, \text{Mn}$ und Fe) sind nur für $\text{M} = \text{Fe}$ leicht zugänglich¹⁾, die nach (6) entstehenden Komplexe **11** ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{Re}$) wurden von uns anderenorts¹²⁾ beschrieben. Wegen ihrer im Vergleich zu den einkernigen Spezies zum Teil niedrigeren magnetischen Momente mußte die Bildung von **10** oder **11** als schwer nachweisbare Verunreinigungen in den Methoxiden oder Phenoxiden tunlichst vermieden werden.

Alle übrigen Verbindungen erhielt man als Tertiärkomplexe. Bei der Chromatographie des aus H_2WO_4 bereiteten $(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{WO}(\text{OPh})$ fiel eine fest an der Säule haftende Fraktion an, die durch Überführung in $(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{WO}(\text{OMe})$ eluiert und kristallisiert wurde.

Die Methoxide sind weitaus hydrolyseempfindlicher als die Phenoxide. $(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{MoO}(\text{OMe})$ und $(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{WO}(\text{OMe})$ wurden aus den Benzonnitril-Ansätzen

nach der Chromatographie in reiner Form nur durch Kristallisation aus Dichlormethan/Methanol in Gegenwart von Alkali gewonnen; in Gegenwart von Methoxid wird die Bildung von μ -Oxo-Komplexen hintangehalten. (Das von uns früher bei der Herstellung von $(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{Mo}=\text{O}$ beschriebene, ohne Alkalizusatz abgeschiedene, sog. „Zwischenprodukt C“⁶⁾ war ein Gemisch von $(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{MoO}(\text{OMe})$ und $[(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{MoO}]_2\text{O}$!)

$(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{AlOMe}$ wurde durch Behandeln von $(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{AlOH}$ mit Methanol unter Umkehrung von Gl. (4, $n = 1$, $M = \text{Al}$) erhalten. $(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{Sn}(\text{OPh})_2$ entstand durch Austreiben von Chlorwasserstoff aus $(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{SnCl}_2$ ¹⁴⁾ mittels geschmolzenem Phenol. Die Methoxide $(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{M}(\text{OMe})_2$ (6; $M = \text{Si, Ge, Sn}$) und die Phenoxide $(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{M}(\text{OPh})_2$ (7; $M = \text{Si, Ge}$) können aus undefinierten Sekundärkomplexen in Gegenwart von Methanol bzw. Phenol kristallisiert werden.

Festlegung der Oxidationszahl des Zentralmetalls in den Methoxo- bzw. Phenoxometall-porphinen

Die trivialen Oxidationsstufen der Zentralmetalle aus den Gruppen III und IV des Periodensystems folgten aus den Formeln der massenspektrometrisch beobachteten Molekül-Ionen (s. Tab. 2) und den für Octaalkylporphinkomplexe mit den betreffenden Metall-Ionen bekannten Elektronenanregungsspektren (Tab. 4, oberer Teil) des sog. „Normaltyps“ (α -Bande bei ca. 570 nm, β -Bande bei 530 nm, *Soret*-Bande um 400 nm⁷⁾). Auch die dem sog. „allo-Typ“ (im wesentlichen bathochrom verschobenes Normal-Spektrum mit zusätzlicher starker Bande um 360–380 nm⁷⁾) zuzurechnenden Spektren von $(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{CrO}(\text{PhOH})$ und $(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{MnOPh}$ sind für Cr^{III} - und Mn^{III} -Porphine typisch^{4, 11, 17)}. Das Vorliegen von Cr^{III} und Mn^{III} wurde weiterhin durch magnetische Messungen (Tab. 5) bestätigt.

Die Fünfwertigkeit des Molybdäns in seinen luftstabilen Porphinkomplexen und der spektroskopische allo-Typ (Tab. 4) wurden bereits früher konstatiert^{6, 10)}. Die neuartigen, luftstabilen Wolfram- und Rheniumporphine wiesen ebenfalls fünfwertige Zentral-Ionen auf, wie aus dem magnetischen Verhalten gefolgert wurde: $(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{WO}(\text{OMe})$ und $(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{WO}(\text{OPh})$ zeigen effektive magnetische Momente für ein ungepaartes Elektron (Tab. 5), $(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{ReO}(\text{OPh})$ ist diamagnetisch und hat damit die bei Re^{V} -Komplexen häufige low-spin- d^2 -Konfiguration. Diese Befunde konnten wir auf entsprechende Halogeno- und Pseudohalogeno-oxometall(V)-porphine des Typs $(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{MO}(\text{X})$ ($M = \text{Mo, W, Re}$; $\text{X} = \text{F, Cl, Br, I, SCN, N}_3$) erweitern¹⁸⁾, deren magnetisches Verhalten gegenwärtig genauer untersucht wird¹⁹⁾. Der massenspektrometrische Nachweis der Fünfwertigkeit scheiterte bei Molybdän-(V)-porphinen generell wegen ihrer thermischen Reduktion zu $(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{MoO}$ ^{6, 18)} und versagte auch bei $(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{WO}(\text{OMe})$ (Tab. 3); die Molekül-Ionen waren bei diesen Verbindungen nicht zu beobachten. Die Elektronenspektren der W^{V} - und Re^{V} -Porphine zeigen ebenfalls den allo-Typ und eine auffallende Ähnlichkeit zu denen der Mo^{V} -Porphine (Tab. 4).

¹⁷⁾ L. J. Boucher, *Coordin. Chem. Rev.* **7**, 289 (1972); E. B. Fleischer, J. M. Palmer, T. S. Srivastava und A. Chatterjee, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 3162 (1971).

¹⁸⁾ K. Rohbock, Dissertation, Techn. Hochschule Aachen 1972.

¹⁹⁾ H. Lueken und W. Bronger, persönliche Mitteilung.

Tab. 2. Massenspektrometrische Daten der Methoxo- und Phenoxometallporphine 3–7. Massenzahlen für das häufigste enthaltene Metallisotop (in Klammern: relative Intensität in %; R = Me oder Ph)

Formel	Typ	(OÄP)M(OR) ₂ [⊕]	(OÄP)MOR [⊕]	(OÄP)M [⊕]	(OÄP)M(OR) ₂ ^{2⊕}	(OÄP)MOR ^{2⊕}	(OÄP)M ^{2⊕}
(OÄP)AlOMe	3		590 (100)	559 (80)		295 (4)	279.5 (8)
(OÄP)FeOMe	3		619 (28)	588 (100)		309.5 (6)	294 (15)
(OÄP)Si(OMe) ₂	6	622 (12)	591 (100)	560 (5)	311 (2)	295.5 (19)	280 (6)
(OÄP)Ge(OMe) ₂	6	668 (6)	637 (100)	606 (6)	334 (0.2)	318.5 (12)	303 (1)
(OÄP)Sn(OMe) ₂	6	714 (0.5)	683 (60)	652 (100)	357 (8)	341.5 (3)	326 (24)
(OÄP)AlOPh	4		652 (65)	559 (100)		326 (12)	279.5 (34)
(OÄP)GaOPh	4		694 (3)	601 (100)		347 (2)	300.5 (23)
(OÄP)InOPh	4		740 (3)	647 (100)		370 (3)	323.5 (35)
(OÄP)MnOPh	4		680 (0.2)	587 (100)		340 (0.2)	293.5 (32)
(OÄP)FeOPh	4		681 (7)	588 (100)		340.5 (1)	294 (24)
(OÄP)CrOPh(PhOH)	5	771 (1)	677 (3)	584 (100)	385.5 (0)	338.5 (1)	292 (28) ^{a)}
(OÄP)Si(OPh) ₂	7	746 (1)	653 (100)	^{b)}	373 (0.1)	326.5 (28)	280 (8)
(OÄP)Ge(OPh) ₂	7	792 (0.8)	699 (100)	606 (7)	396 (0.4)	349.5 (13)	303 (24)
(OÄP)Sn(OPh) ₂	7	838 (0.3)	745 (100)	652 (57)	419 (2)	372.5 (23)	326 (75)

^{a)} Außerdem: 161.3 [1, (OÄP)Cr^{3⊕}], 94 (78, PhOH).

^{b)} Verdeckt durch OÄP-Ligand-Fragmentierung.

Tab. 3. Massenspektrometrische Daten der (Methoxo)- und (Phenoxo)oxometallporphine **8** und **9**; Massenzahlen für das häufigste enthaltene Metallisotop (in Klammern: relative Intensität in %; R = Me oder Ph)

Formel	Typ	(OÄP)MO(OR) [⊖]	(OÄP)MO [⊕]	(OÄP)M [⊕]	(OÄP)MO(OR) ₂ [⊕]	(OÄP)MO ₂ [⊕]	(OÄP)M ₂ [⊕]	a)
(OÄP)MoO(OMe)	8	b)	646 (100)	630 (5)	b)	323 (13)	315 (7)	32 (10)
(OÄP)WO(OMe)	8	b)	732 (100)	716 (13)	b)	366 (13)	358 (6)	32 (4)
(OÄP)MoO(OPh)	9	b)	646 (100)	630 (6)	b)	323 (15)	315 (7)	94 (21)
(OÄP)WO(OPh)	9	825 (1)	732 (100)	716 (8)	fehlt	366 (15)	358 (6)	93 (22)
(OÄP)ReO(OPh)	9	828 (1)	735 (100)	719 (6)	414 (2)	367.5 (26)	359.5 (8)	94 (15)

a) ROH[⊖]- bzw. RO[⊖]-Ion.

b) Thermische Reduktion zu (OÄP)MO unter Bildung von ROH vereitelt Nachweis des Molekül-Ions.

Tab. 4. Elektronenanregungsspektren der Methoxo- bzw. Phenoxometalporphine (300–700 nm; 1. Abschnitt: Normaltyp des Spektrums; 2. Abschnitt: allo-Typ des Spektrums)

Formel	Typ	a)	λ_{\max} [nm], in Klammern: $\log \epsilon$ (Sch = Schulter) ^{b)}
(OÄP)AlOMe	3	C	571 (4.32), 533 (4.12), 500 (3.28 Sch), 484 (3.19 Sch), 470 (2.89 Sch), 399 (5.26), 380 (4.81 Sch), 330 (4.26).
(OÄP)GaOPh	4	B	574 (4.34), 537 (4.21), 500 (3.29), 486 (3.12 Sch), 404 (5.43), 386 (4.77 Sch), 340 (4.29).
(OÄP)Si(OMe) ₂	6	B	573 (4.16), 538 (4.10), 502 (3.08 Sch), 408 (5.45), 390 (4.63 Sch), 337 (4.29).
(OÄP)Si(OPh) ₂	7	B	574 (4.31), 538 (4.18), 505 (3.27 Sch), 408 (5.50), 390 (4.79 Sch), 337 (4.43).
(OÄP)Ge(OMe) ₂	6	B	574 (4.27), 538 (4.26), 502 (3.26 Sch), 475 (2.82 Sch), 410 (5.58), 389 (4.72 Sch), 341 (4.41).
(OÄP)Ge(OPh) ₂	7	B	573 (4.39), 537 (4.25), 500 (3.25), 470 (2.98 Sch), 409 (5.46), 390 (4.73), 341 (4.37).
(OÄP)Sn(OMe) ₂	6	B	578 (4.26), 542 (4.31), 504 (3.31 Sch), 480 (2.87 Sch), 410 (5.50), 390 (4.74 Sch), 354 (4.45).
(OÄP)Sn(OPh) ₂	7	B	578 (4.29), 541 (4.28), 503 (3.34), 406 (5.29), 348 (4.28 Sch).
(OÄP)CrOPh(PhOH)	5	B	654 (2.59), 576 (3.98), 544 (4.05), 425 (5.20), 386 (4.43), 370 (4.41), 350 (4.41).
(OÄP)MnOPh	4	B	758 (2.80), 557 (3.95), 462 (4.31), 437 (4.62), 355 (4.69).
(OÄP)MoO(OMe)	8	C	595 (4.00), 562 (4.18), 512 (3.55 Sch), 443 (4.94), 342 (4.73).
(OÄP)MoO(OPh)	9	B	606 (3.91), 573 (4.15), 454 (4.84), 343 (4.77).
(OÄP)W(OMe)	8	C	594 (3.73), 557 (3.94), 432 (5.13), 360 (4.38).
(OÄP)W(OPh)	9	B	598 (3.90), 562 (4.09), 433 (5.28), 356 (4.26).
(OÄP)ReO(OPh)	9	B	596 (3.93), 578 (3.98), 454 (4.79), 337 (4.81).

a) B: Benzol, C: CH₂Cl₂ als Lösungsmittel.

b) Soret-Bande kursiv gedruckt.

Tab. 5. Magnetische Daten der paramagnetischen Komplexe in CDCl_3 -Lösung

Komplex	Typ	$\mu_{\text{eff}}^{\text{a)}$ (B. M.)	Literatur-Werte ^{b)} Komplex-Typ	μ_{eff}	Ref.
(OÄP)MnOPh	4	4.2	„(P)MnCl(H ₂ O)“ ^{c)}	4.9	3)
(OÄP)CrOPh(PhOH)	5	3.2	„(P)CrOH · 2 H ₂ O“ ^{d)}	3.6	11)
(OÄP)MoO(OMe)	8	1.6	„(P)MoO(OH)“ ^{d)}	1.8	11)
(OÄP)MoO(OPh)	9	1.4			
(OÄP)WO(OMe)	8	1.7			
(OÄP)WO(OPh)	9	1.4			

a) Gemessen nach der NMR-Methode in $\text{CDCl}_3/\text{SiMe}_4$ nach Evans³⁹⁾.

b) Gemessen an festen Proben.

c) P = Hämatoporphyrin.

d) P = Tetraphenylporphyrin.

Betrachtet man die Bindung zwischen Porphinligand und Zentralmetall in grober Näherung als ionogen, so kann man die beobachteten Wertigkeiten mit Hilfe der ihnen entsprechenden Ionenradien plausibel machen. Den in einigen, z.T. schon länger bekannten, an der Luft stabilen Porphinkomplexen sitzenden Übergangsmetall-Ionen mit variabler Wertigkeit können die folgenden Ionenradien²⁰⁾ zugeordnet werden:

Ion:	V ^{IV}	Cr ^{III}	Mn ^{III}	Fe ^{III}	Co ^{II}	Cu ^{II}	Sn ^{IV}
Radius (pm):	59	62	65	64	65	62	69

Sn^{IV} ist hier mit aufgeführt, weil die Kristallstrukturanalyse von (OÄP)SnCl₂ eine genau koplanare Lage des Sn-Ions relativ zur Porphin-Ebene ergeben hat²¹⁾, die auch an oktaedrischen low-spin-Fe^{III}- und -Co^{II}- bzw. planaren Cu^{II}-Porphinen festgestellt wurde⁸⁾. Bei einem mittleren Radius von etwa 64 pm scheint also das Optimum des „Lochs“ im Porphin-System zu liegen. Vanadin liegt in der vierwertigen Stufe vor, da V^V mit 54 pm zu klein und V^{III} zu stark reduzierend ist. Mn^{III} stellt ebenfalls ein Optimum dar: Mn^{II} ist mit 82 pm zu groß und unterliegt im Porphin-System der Autoxidation, während Mn^{IV} mit 54 pm zu klein ist.

Die Tab. 6 zeigt nun übereinstimmend mit dem hier gegebenen Bild, daß die gemessenen bzw. interpolierten Ionenradien von Mo, W und Re die größte Oxidationsstufe dieser Metalle weniger erwarten lassen als die besser passenden und auch im Porphin-System beobachteten Ionen Mo^V, Mo^{IV}, W^V und Re^V; die letzten beiden sollten ebenfalls noch — wenn auch schwieriger — zur vierwertigen Stufe reduziert werden können.

Der in den Tabellen von Shannon und Prewitt²⁰⁾ mit 52 pm als fragwürdig angesehene Radius von Re^V scheint uns in Anbetracht der auch sonst beobachteten chemischen Ähnlichkeit von Mo^V, W^V und Re^V gleichfalls zweifelhaft.

²⁰⁾ R. D. Shannon und C. T. Prewitt, Acta Crystallogr. **B 25**, 925 (1969), **B 26**, 1046 (1970).

²¹⁾ D. L. Cullen und E. F. Meyer jr., Chem. Commun. **1971**, 616.

Tab. 6. Effektive Ionenradien für Metalle (M = Mo, W und Re) in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe

M	M ^{III}	Radius (pm) ^{a)}			
		M ^{IV}	M ^V	M ^{VI}	M ^{VII}
Mo	67	65	63	60	
W		65	62	58	
Re		63	52 ^{b)}	52 ^{b)}	57

^{a)} Fettdruck: Tabellenwerte²⁰⁾; Kursivdruck: geschätzter Wert.

^{b)} Tabellenwert fraglich.

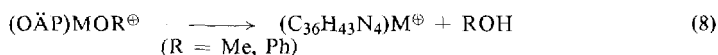
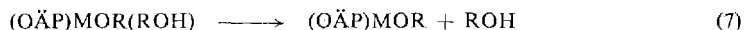
Zuordnung der Koordinationstypen

Da aufgrund der vorstehenden Überlegungen angenommen werden konnte, daß alle hier behandelten Metall-Ionen ins Porphyrin-System hineinpassen und daher oktaedrische oder quadratisch pyramidale Komplexe vorlagen, ließ sich die Zuordnung der Koordinationstypen 3–9 spektroskopisch durch Feststellung von Art und Anzahl der axialen Liganden treffen. Dabei ist hinsichtlich der Feinstruktur zu bedenken, daß quadratisch pyramidal koordinierte Metall-Ionen in der Regel in Richtung eines negativ geladenen oder polarisierten Axial-Liganden aus der Porphin-Ebene herausragen⁸⁾, worauf weiter unten zurückzukommen sein wird.

Massenspektren: Die Massenspektren der Methoxo- und Phenoxometallporphine des Typs (OÄP)M(OMe)_n bzw. (OÄP)M(OPh)_n (n = 1 oder 2) stimmen mit den ihnen in Tab. 2 zugeordneten Koordinationstypen überein. Dabei ist die Festlegung der oktaedrischen Typen 5, 6 und 7 eindeutig, weil die geforderten einfach geladenen Molekül- und Fragment-Ionen alle beobachtet wurden. (Tab. 2 enthält nur die auf die relativ häufigsten Metallisotopen bezogenen Massenzahlen; die stereotype Fragmentierung des OÄP-Liganden⁶⁾ ist weggelassen.)

Das Ion (OÄP)AlOMe⁺ sticht dadurch hervor, daß es unter den Molekül-Ionen als einziges den Basispeak im Massenspektrum bildet. Die Intensität der Molekül- und Fragment-Ionen relativ zu den Fragment-Ionen der nächstniederen Massenzahl nimmt bei gleichem Koordinationstyp im allgemeinen mit steigender Ordnungszahl des Zentral-Ions ab. Eine Ausnahme bildet (OÄP)MnOPh; hier ist offensichtlich die besonders leichte Zugänglichkeit einer niederen Oxidationsstufe ebenso wie bei den Sn-Komplexen ein zusätzlicher destabilisierender Faktor. Die den einfach geladenen Ionen entsprechenden doppelt geladenen Spezies wurden so gut wie alle beobachtet.

Die pentakoordinierten Typen 3 und 4 konnten allerdings aufgrund der Massenspektren nicht festgelegt werden, da in ihnen in wechselnden Intensitäten auch die Ionen MeOH (MZ = 32) und PhOH (MZ = 94) auftraten. Ob diese durch eine vor oder während der Ionisation erfolgende Abspaltung neutraler Axial-Liganden gemäß Gl. (7) hervorgerufen wurden, oder ob diese Ionen durch Fragmentierung



eines Molekül-Ions unter Verbleib der positiven Ladung auf dem RO-Fragment und Rückübertragung eines H-Atoms nach Gl. (8) entstanden, läßt sich nicht ohne weiteres entscheiden.

Bei den Oxometall(V)-Verbindungen konnte der Typ **8** überhaupt nicht, der Typ **9** nur teilweise mit Hilfe der Massenspektren festgestellt werden, weil die Molekül-Ionen in der Mehrzahl der Fälle nicht auftraten; zumindest für $M = Mo$ ist dies auf die schon erwähnte thermische Reduktion zu $(O\ddot{A}P)Mo=O^{6+}$ zurückzuführen. Allerdings bildeten die Ionen $(O\ddot{A}P)MO^{\oplus}$ und $(O\ddot{A}P)MO^{2\oplus}$ stets die intensivsten Spezies in den jeweiligen Spektren der einfach und doppelt geladenen Ionen, so daß hier wenigstens der Nachweis des sehr fest gebundenen terminalen Oxid-Liganden in den Oxometall(V)-porphinen gelang.

IR-Spektren: Die IR-Spektren lieferten die Festlegung der Koordinationstypen **3**, **4**, **8** und **9**. Hierzu bedarf es jedoch eines Überblicks über alle IR-Spektren (Tab. 7 und 8, Abb. 1 und 2).

Tab. 7. Charakteristische IR-Banden der Axial-Liganden in den Methoxometallporphinen **3**, **6** und **8** (Wellenzahlen in cm^{-1})

Formel	Typ	$\nu(C-H)$	$\nu(C-O)$	$\nu(M-O)^{a)}$	$\nu(M=O)$
$(O\ddot{A}P)AlOMe$	3	2770	1100	820 ? b)	
$(O\ddot{A}P)Si(OMe)_2$	6	2800	1085	825 ?	
$(O\ddot{A}P)Ge(OMe)_2$	6	2800	1080	560	
$(O\ddot{A}P)Sn(OMe)_2$	6	2780	1070	490	
$(O\ddot{A}P)FeOMe$	3	2770	1085	530	
$(O\ddot{A}P)MoO(OMe)$	8	2775	1090	442	896
$(O\ddot{A}P)WO(OMe)$	8	2777	1094	450	901
$(O\ddot{A}P)WO(OCD_3)$	8	2020	1100	442	900

a) Diese Zuordnungen sind bis zum Abschluß laufender Untersuchungen³⁶⁾ als vorläufig anzusehen.

b) Dieses Methoxid enthält noch eine starke Bande bei 640 cm^{-1} , die in $(O\ddot{A}P)AlF$ und $(O\ddot{A}P)AlCl$ fehlt^{16, 25)}.

Die Methoxide wiesen in ihren Spektren eine von *Caughey* und *Mitarbb.*²²⁾ erstmals gefundene sehr charakteristische, sich von den C—H-Valenzschwingungen der Porphyrin-Alkylgruppen deutlich zu niedrigeren Wellenzahlen hin absetzende C—H-Valenzbande bei $2770\text{--}2880\text{ cm}^{-1}$ auf (Abb. 1). Daß diese auch in den Oxometall(V)-porphinen **8** von der CH_3 -Gruppe stammte, ließ sich durch die an $(O\ddot{A}P)WO(OCD_3)$ beobachtete Verschiebung auf 2020 cm^{-1} zeigen. Von den charakteristischen IR-Banden des $(O\ddot{A}P)M$ -Gerüsts^{23, 24)} heben sich weitere, zusätzliche Banden ab, die der C—O-Valenzschwingung ($1070\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$) bzw. der M—O-Valenzschwingung ($442\text{--}560\text{ cm}^{-1}$) zugeordnet wurden. Ob die um 820 cm^{-1} erscheinende Bande in $(O\ddot{A}P)AlOMe$ und $(O\ddot{A}P)Si(OMe)_2$ tatsächlich zur Al—O- bzw.

22) J. O. Alben, W. H. Fuchsman, C. A. Beaudreau und W. S. Caughey, *Biochemistry* **7**, 624 (1968).

23) H. Bürger, K. Burczyk, J. W. Buchler, J. H. Fuhrhop, F. Höfler und B. Schrader, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **6**, 171 (1970).

24) H. Ogoshi, N. Masai, Z. Yoshida, J. Takemoto und K. Nakamoto, *Bull. Chem. Soc. Japan* **44**, 49 (1971).

25) K. L. Lay, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Aachen 1972.

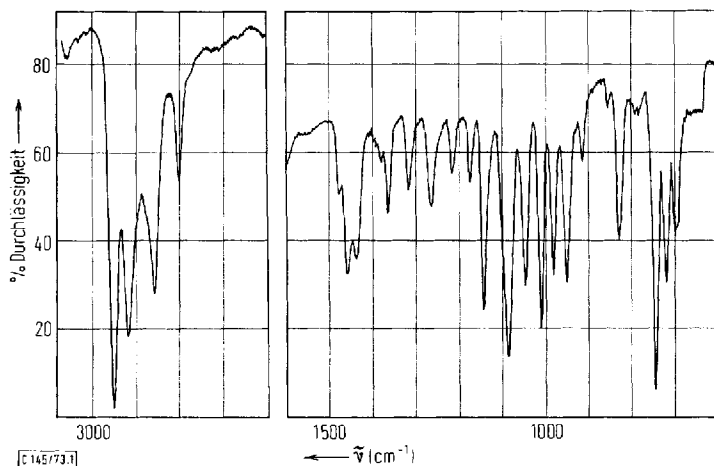
Tab. 8. Charakteristische IR-Banden der Axial-Liganden in den Phenoxometallporphinen 4, 5, 7 und 9 (Wellenzahlen in cm^{-1} , KBr-Preßlinge)

Formel	Typ	$\nu(\text{C}-\text{C})^{\text{a)}$	$\nu(\text{C}-\text{O})^{\text{b)}$	$\gamma(\text{C}-\text{H})^{\text{a)}$	$\varnothing(\text{C}-\text{C})^{\text{a)}$	$\nu(\text{M}=\text{O})$
(OÄP)AlOPh	4	1590 1480	1270	750	690	
(OÄP)GaOPh	4	1580 1480	1260	760	695	
(OÄP)InOPh	4	1590 1480	1285	750	685	
(OÄP)MnOPh	4	1585 1478	1278	755	692	
(OÄP)FeOPh	4	1580 1485	1275	750	690	
(OÄP)CrOPh(PhOH)	5	1630 1468				
		1590 1480	1250	760	690	
(OÄP)Si(OPh) ₂	7	1590 1490	1250	760	695	
(OÄP)Ge(OPh) ₂	7	1590 1485	1240	760	695	
(OÄP)Sn(OPh) ₂	7	1580 1480	1255	755	690	
(OÄP)MoO(OPh)	9	1575 1478	1260	745	685	910
(OÄP)WO(OPh)	9	1579 1470	1260	740	685	946
(OÄP)ReO(OPh)	9	1580 1470	1255	740	685	946
PhOD ^{c)}		1590 ^{d)}	1240	755	690	

a) Bezeichnung nach Whiffen²⁸⁾.b) Nur teilweise (C—O)²⁸⁾.c) Literaturwerte in CS₂ nach Mecke²⁷⁾.

d) Durch Lösungsmittel verdeckt.

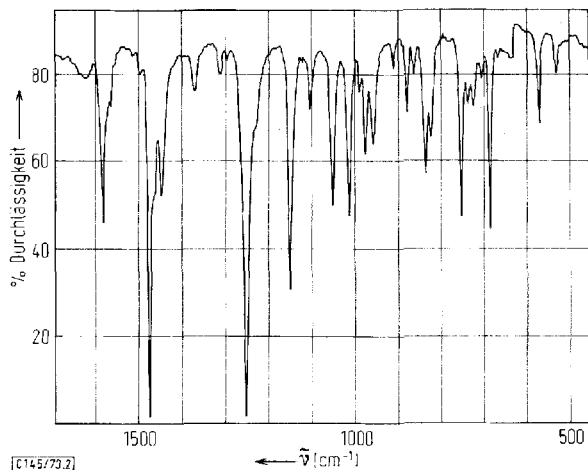
Si—O-Valenzschwingung gehörte, ließ sich noch nicht klären, da im Spektrum von (OÄP)AlOMe noch eine weitere, an (OÄP)AlF²⁵⁾ und (OÄP)AlCl¹⁶⁾ nicht beobachtete Bande bei 640 cm^{-1} vorhanden war, und das (OÄP)M-System selbst bei 830 cm^{-1} eine mittelstarke Bande besitzt. In verschiedenen Methoxy-silanen wurden Si—O-Banden oberhalb 800 cm^{-1} gefunden²⁶⁾.

Abb. 1. Infrarotspektrum von (OÄP)Si(OMe)₂ (6) (KBr)

²⁶⁾ R. Forneris und E. Funck, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **62**, 1130 (1958); H. Kriegsmann und K. Licht, ebenda **62**, 1163 (1958).

²⁷⁾ R. Mecke und G. Rossmly, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **59**, 866 (1955).

²⁸⁾ D. H. Whiffen, J. Chem. Soc. **1956**, 1350.

Abb. 2. Infrarotspektrum von (OÄP)Si(OPh)₂ (7) (KBr)

Die Spektren der Phenoxide (Tab. 8) zeigten die für die C₆H₅O-Gruppierungen charakteristischen Banden um 1590, 1480, 1260, 750 und 690 cm⁻¹, für die deuteriertes Phenol²⁷⁾ als Referenzsubstanz mit aufgeführt ist. Sie hoben sich deutlich von den (OÄP)-Banden ab und dienten daher zum Nachweis des Phenoxid-Restes. Die M—O-Schwingungen konnten nicht identifiziert werden.

Die mit starkem C—O-Valenzschwingungs-Charakter behaftete Bande um 1260 cm⁻¹²⁸⁾ trat bei den pyramidalen Komplexen **4** in den untersuchten Fällen oberhalb oder bei 1260 cm⁻¹, bei den oktaedrischen Komplexen **5**, **7** und **9** unterhalb oder bei 1260 cm⁻¹ auf. Die Herstellung von (OÄP)InOPh⁶⁾ und (OÄP)FeOPh¹⁾ haben wir früher beschrieben. Es fällt auf, daß in den Spektren des Koordinations-typs **4** (M = In) das schwerste Metall die höchste „C—O“-Frequenz des Phenoxid-Restes erzeugte; jedoch erscheint der Gang in den Wellenzahlen zu unsystematisch, um ihn einem einzigen metalleigenen Parameter, z. B. dem Ionenradius, zuzuordnen.

Für die Feststellung bzw. gegenseitige Abgrenzung der Koordinationstypen **4** und **5** waren folgende Beobachtungen sehr nützlich: (OÄP)CrOPh(PhOH) verdampfte im Massenspektrometer ohne die sonst in der Regel vor oder bei der Ionisation erfolgende vollständige Abspaltung des neutralen Axial-Liganden [Gl. (7), M = Cr, R = Ph]. Im IR-Spektrum dieser Verbindung erschienen neben den bei den übrigen Phenoxiden beobachteten Ring-C—C-Banden noch zusätzliche bei 1630 und 1468 cm⁻¹ sowie eine scharfe OH-Bande bei 3580 cm⁻¹; der letztgenannte hohe Wellenzahl-Wert erscheint für das isolierte H-Atom am Oxonium-Sauerstoff des neutralen PhOH-Liganden plausibel. 2 Axial-Liganden und Cr^{III} im Zentrum bedeuten für (OÄP)CrOPh(PhOH) den Koordinationstyp **5**.

Da derartige Befunde bei den übrigen Phenoxiden mit dreiwertigen Zentralmetallen nicht vorlagen, wurde ihnen der Koordinationstyp **4** zugeordnet. Diese quadratisch-pyramidale Geometrie ist generell für high-spin-Eisen(III)-porphine charakteristisch⁸⁾. Bei keinem der weiteren von uns hergestellten Aluminiumporphine (OÄP)AlX

(X = F, Cl, OSiMe₃, OSiPh₃, OAc^{6,16,25,29)} fanden wir Anhaltspunkte für das Vorhandensein eines neutralen zweiten Axial-Liganden (z.B. H₂O). Die vollständigen analytischen Daten von (OÄP)InCl³⁰⁾ bestätigen auch für In-Porphine die Koordinationszahl 5. Die sehr ähnlichen IR-Spektren der Phenoxide (OÄP)MOPh erweitern dieses Ergebnis auf Gallium- und Mangan(III)-porphine.

(OÄP)MnOPh stellt mit Typ 4 einen weiteren Vertreter quadratisch pyramidalen Mn^{III}-Porphine dar. Diese Geometrie ist unseres Erachtens überzeugender bewiesen als die vielfach angenommene oktaedrische, z.B. in Porphinkomplexen des Typs (P)MnOR(H₂O) mit R=H oder CH₃CO¹⁷⁾. Hydroxomangan(III)-porphine haben wir überdies niemals beobachtet, das Vorliegen pyramidalen μ -Oxo-Komplexe (P)MnOMn(P) ist wahrscheinlicher¹⁷⁾.

Der Koordinationstyp 3 folgte für (OÄP)AlOMe und (OÄP)FeOMe¹⁾ aus der weitgehenden Analogie zum Typ 4 und ist für (P)FeOMe (P = Mesoporphyrin-IX-dimethylester) durch Kristallstrukturanalyse bewiesen^{8,31)}.

Die kombinierte Interpretation der IR- und Massenspektren ermöglichte erstmals die eindeutige Festlegung der Typen 8 und 9 für die Oxometall(V)-porphine. Zunächst war aus den Massenspektren das Vorhandensein des fest gebundenen Oxid-Liganden ersichtlich. Dann zeigten die IR-Spektren die Anwesenheit des Methoxid- bzw. Phenoxid-Liganden (s. Tab. 7 und 8). Zusätzlich zu den Banden dieser Liganden trat noch je eine ausgeprägte Bande bei 896–900 cm⁻¹ in den Methoxiden und bei 910–946 cm⁻¹ in den Phenoxiden auf. In den Methoxiden konnte durch Vergleich von (OÄP)WO(OMe) mit (OÄP)WO(OCD₃) sichergestellt werden, daß diese Bande nicht durch die OCH₃-Gruppe verursacht wurde, da sie im Methoxid und im Deuterio-methoxid die gleiche Wellenzahl besaß.

Der terminale Oxid-Ligand ist durch eine p_σ-d_σ-Bindung und 2 p_π-d_π-Bindungen mit dem Metall-Atom in z-Richtung verbunden (Abb. 3); daher wird diesen Bindungen zusammengenommen vielfach der Bindungsgrad 3 zugeschrieben³²⁾. Die Valenzschwingung der MO-Gruppierung erscheint in den zahlreichen, neuerdings untersuchten Oxometall(V)- und Oxometall(IV)-Komplexen des Molybdäns, Wolframs und Rheniums durchweg um 950 cm⁻¹^{32,33)}, ebenso wie in (OÄP)MoO⁶⁾. Die auffällige langwellige Verschiebung dieser Bande in den Methoxiden führen wir darauf zurück, daß das O-Atom der OCH₃-Gruppe mit einem freien p_x- oder p_y-Elektronenpaar in das d_{xz}- oder das d_{yz}-Orbital des Metalls eingreift und so in Konkurrenz mit den p_x- oder p_y-Orbitalen des terminalen Oxid-Liganden tritt, dessen π -Bindungen auf diese Weise geschwächt werden.

²⁹⁾ J. W. Buchler, L. Puppe und H. H. Schneehage, Liebigs Ann. Chem. **749**, 134 (1971).

³⁰⁾ J. W. Buchler und H. Stoppa, unveröffentlicht.

³¹⁾ J. L. Hoard, M. S. Hamor, T. A. Hamor und W. S. Caughey, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 2312 (1965).

³²⁾ W. P. Griffith, Coordin. Chem. Rev. **5**, 459 (1970).

³³⁾ F. A. Cotton und R. M. Wing, Inorg. Chem. **4**, 867 (1965); J. Selbin, Angew. Chem. **78**, 736 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 712 (1966); C. G. Barraclough und D. J. Kew, Aust. J. Chem. **23**, 2387 (1970); S. Midollini und M. Bacci, J. Chem. Soc. A **1970**, 2964; A. V. Butcher und J. Chatt, ebenda **1971**, 2356; J. F. Rowbottom und G. Wilkinson, J. C. S. Dalton **1972**, 826; S. R. Fletcher und A. C. Skapski, ebenda **1972**, 1073; W. Andruchow jr. und R. D. Archer, J. Inorg. Nucl. Chem. **24**, 3185 (1972).

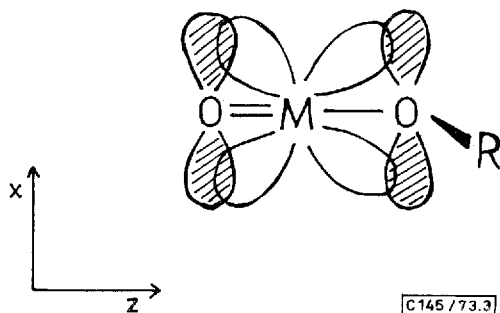


Abb. 3. Schema der $p\pi$ - $d\pi$ -Orbital-Überlappung in der x/z -Ebene des $trans$ - $O=M-OR$ -Systems

Die $trans$ -Anordnung der sich gegenseitig im Bindungsgefüge störenden Liganden wird hier durch den alle äquatorialen Positionen des Oktaeders besetzenden Porphin-Liganden erzwungen. Normalerweise erstreben zwei in der π -Bindungstendenz gleichartige Liganden die eine geringere Konkurrenz bedeutende cis -Position; so wird z.B. das Ion $MoOF_5^\ominus$ durch $OC_2H_5^\ominus$ in cis -Stellung zur Oxogruppe substituiert³⁴⁾. In zahlreichen Oxokomplexen ähnlichen Typs nimmt der zur Oxogruppe $trans$ -ständige Ligand einen größeren Abstand ein als der gleiche Ligand in cis -Position^{32,35)}. Zur Diagnose derartiger $trans$ -Effekte eignen sich die Porphyrinkomplexe in hervorragender Weise, wie an anderen Porphyrinkomplexen $(O\ddot{A}P)MO(X)$ [$M = Mo, W, Re$; $X = F, Cl, Br, J, SCN, N_3, OAc, OM(O\ddot{A}P)$] gezeigt werden konnte^{5,12,36)}.

Wegen der geringen Ausdehnung der d -Orbitale ist der IR-spektroskopisch ermittelte $trans$ -Effekt bei den Mo -Komplexen größer als bei den W - und Re -Komplexen (s. Tab. 7 und 8). Er ist ferner bei den Methoxiden wesentlich ausgeprägter als bei den Phenoxiden, in denen der Phenylrest Elektronendichte vom O -Atom abzieht und dessen Basizität herabsetzt. Die Methoxide waren wegen dieses starken $trans$ -Effektes auch besonders labil und setzten sich leicht mit den μ -Oxo-Komplexen des Typs **11** ins Gleichgewicht nach Gl. (6). $(O\ddot{A}P)ReO(OMe)$ ließ sich nach den für die Herstellung der entsprechenden Mo - und W -Methoxide verwendeten Methoden nicht darstellen. Im Lichte unserer hier und andernorts¹²⁾ gegebenen Befunde möchten wir den von *Fleischer* und *Srivastava*^{10,11)} im IR vermessenen Mo^V -Komplex des Tetraphenylporphins, dem die Autoren die Formel $(P)MoO(OH)$ zugewiesen haben, als Gemisch von $[(P)MoO]_2O$ und $(P)MoO(OC_2H_5)$ ansprechen. Einmal haben wir einen analogen Hydroxokomplex $(O\ddot{A}P)MoO(OH)$ niemals beobachtet. Die $M-OH$ -Gruppierung hätte sich überdies an einer scharfen IR-Bande über 3600 cm^{-1} verraten müssen^{5,29)}. Dann konnten wir die von *Fleischer* für seine Substanz angegebenen starken IR-Banden im Bereich $614-648\text{ cm}^{-1}$ und die Bande bei 900 cm^{-1} dem Koordinationstyp **11**¹²⁾ bzw. **8** (hier OC_2H_5 statt OCH_3) zuordnen. Die OC_2H_5 -

³⁴⁾ Yu. A. Buslaev, Yu. V. Kokunov, V. A. Bochkaryova und E. M. Shustorovich, J. Inorg. Nucl. Chem. **34**, 2861 (1972).

³⁵⁾ Zum Beispiel: R. W. Scheidt, C. Tsai und J. L. Hoard, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 3867 (1971), und folgende Arbeiten.

³⁶⁾ H. Bürger, J. W. Buchler und K. Rohbock, unveröffentlicht.

Gruppe dürfte während der Chromatographie entstanden sein, da CHCl_3 als Elutionsmittel benutzt wurde, das nicht von dem als Stabilisator zugesetzten Äthanol befreit war. Wir haben aus diesen Gründen den Gebrauch von CHCl_3 möglichst vermieden und CH_2Cl_2 oder Benzol verwendet.

^1H -NMR-Spektren: Die ^1H -NMR-Spektren der diamagnetischen Komplexe (Tab. 9) bestätigen die vorstehenden Schlußfolgerungen vollauf. Die Methoxide hydrolysierten zum Teil bei den Meßbedingungen: $(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{AlOMe}$ wies wegen der Einstellung des weit rechts liegenden Gleichgewichts (4) die verbreiterten Signale der nach (4) entstandenen Produkte auf; $(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{Si}(\text{OMe})_2$ zeigte im Gebiet der Porphin-Protonensignale Aufspaltungen. Diese Störung verschwand bei $(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{Si}(\text{OMe})_2$, wenn der Probe Methanol zugesetzt wurde, das das Hydrolysegleichgewicht (4) nach links verschob. Wegen des Porphin-Ringstrom-Effektes erschienen die Methoxid-Protonen-Signale stets bei höherem Feld als das Tetramethylsilan-Signal³⁷⁾. Ein Zusatz überschüssigen Deuteriomethanols ließ diese Signale verschwinden. Die gemessenen Integralverhältnisse bestätigten die erwartete Anzahl der Methoxid-Reste.

Tab. 9. ^1H -NMR-Daten (δ in ppm) der diamagnetischen Methoxo- und Phenoxometallporphine in CDCl_3/TMS

Formel	Typ	Äthylgruppen		Methin- gruppen	CH_3O - Gruppe	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ -Gruppe ^{a)}	
		t	q			A	B
$(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{AlOMe}$	3	1.94	4.13	10.38	3.15 ^{b)}		
$(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{AlOPh}$	4	1.86	4.14	10.31		d)	5.60
$(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{GaOPh}$	4	1.87	4.05	10.13		d)	5.61
$(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{InOPh}$	4	1.95	4.14	10.30		2.59	5.80
$(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{Si}(\text{OMe})_2$	6	1.99	4.14	9.85	— 2.95 ^{c)}		
$(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{Si}(\text{OPh})_2$	7	1.90; 1.93	4.12	10.07		1.33	5.49
$(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{Ge}(\text{OMe})_2$	6	1.98	4.17	10.36	— 3.01		
$(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{Ge}(\text{OPh})_2$	7	1.93	4.15	10.30		1.35	5.43
$(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{Sn}(\text{OMe})_2$	6	2.01	4.20	10.40	— 2.57		
$(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{Sn}(\text{OPh})_2$	7	1.93	4.15	10.32		1.45	5.40
$(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{ReO}(\text{OPh})$	9	1.95	4.19	10.55		1.35	5.26

a) Multipl. A: 2,6-Protonen, Multipl. B: 3,4,5-Protonen des Phenylrests. Jeweils ist die Lage des intensivsten Signals notiert.

b) Signal des durch Hydrolyse entstandenen Methanols.

c) Gemessen unter CH_3OH -Zusatz; Methanol-Signale bei δ 3,38 (CH) und 2,52 ppm (OH).

d) Verdeckt unter dem Äthylgruppen-Triplett bei δ etwa 1,9 ppm.

Bei den Phenoxiden war die NMR-Analyse deswegen schwieriger, weil die Phenylprotonen-Signale stark aufgespalten waren und die Intensität einzelner Signale daher besonders bei den Komplexen des Typs 4 in die Nähe des Rauschens abfiel. Jedoch waren stets 2 Signalfaufen ausfindig zu machen: das sog. „Multipl. A“ wurde den am stärksten vom Ringstrom-Effekt beeinflussten 2,6-Protonen, das sog. „Multipl. B“ den weniger stark abgeschirmten 3,4,5-Protonen zugeordnet.

Wie aus Tab. 9 hervorgeht, reagierten die dem Metallatom näherliegenden 2,6-Protonen auch empfindlicher auf eine Variation des Zentralmetalls als die 3,4,5-Protonen.

³⁷⁾ E. D. Becker und R. B. Bradley, J. Chem. Phys. 31, 1413 (1959).

Dabei scheint der Abstand vom Porphin-Liganden der entscheidende Parameter zu sein. Nach den Beträgen der chemischen Verschiebungen lassen sich die Phenoxide in 3 Klassen einteilen: 1. Die oktaedrischen Phenoxide des Typs **7** und **9** zeigen Multipllett A zwischen δ 1.33 und 1.45 ppm, Multipllett B zwischen 5.26 und 5.49 ppm ohne systematische Variation mit M. — 2. In den Phenoxiden (OÄP)AlOph und (OÄP)GaOph sind beide Protonensorten weniger stark abgeschirmt (Multipllett A ist unter dem Tripllett der Äthylgruppen bei δ etwa 1.9 ppm verborgen, Multipllett B liegt bei 5.6 ppm). — 3. Die geringste Abschirmung liegt in (OÄP)InOph vor (Multipllett A: δ 2.59 ppm, Multipllett B: 5.80 ppm).

Offenbar ist in den Oktaedern **7** und **9** bei annähernd koplanarer Lage des Zentralmetalls der Phenylrest am weitesten in den Abschirmkegel des Porphin-Liganden hineingezogen. Bei den pyramidalen Komplexen des Typs **4** ragt er dagegen wegen der schon erwähnten nicht koplanaren Lage des Zentral-Ions weiter heraus, und zwar am meisten bei dem verhältnismäßig dicken In^{III} -Ion, das mit einem Radius von 79 pm²⁰⁾ nur schlecht ins Porphin-System hineinpaßt und in Richtung des Phenoxid-Liganden herausgehoben sein dürfte. In diesem Zusammenhang sei daran erinnert, daß (OÄP)InOph auch mit der Wellenzahl der „C—O“-Bande seines Phenoxid-Restes (s. Tab. 8) einen Extremwert einnimmt. Es eröffnet sich hier die Möglichkeit, die Feinstruktur der Porphyrinkomplexe mit indirekten spektroskopischen Methoden zu erforschen.

Über das chemische Verhalten der hier beschriebenen Komplexe, insbesondere über ihre reduzierende Methylierung¹⁶⁾ und reduzierende Protonierung³⁸⁾ sowie über die Substitution ihrer axialen Liganden^{12,18)} soll nach einer schon gegebenen Übersicht⁵⁾ an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

Herrn Prof. Dr. H. H. Inhoffen und Herrn Prof. Dr. H. Pommer (Badische Anilin- & Soda-Fabrik) danken wir für das kostbare Octaäthylporphin. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die gewährte finanzielle Unterstützung, Herrn Prof. Dr. H. Bürger für die Messung von IR-Spektren und Herrn Dr. H. Maisch für die Messung der Massenspektren gedankt. Herrn Prof. Dr. H. J. Becher verdanken wir ein erleuchtendes Gespräch.

Experimenteller Teil

(Mitbearbeitet von K. L. Lay)

Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte: Varian CH-5 (Massenspektren bei einer Elektronenstoß-Energie von 70 eV und einer Quellentemperatur von 250°C; Direkt-einlaß); Perkin-Elmer 521 oder Beckman IR 12 (IR-Spektren an KBr-Preßlingen); Jeol JNM-C-60-HL (¹H-NMR-Spektren bei 60 MHz in CDCl₃ mit TMS als internem Standard); Unicam SP 800B (Elektronenspektren in CH₂Cl₂ oder C₆H₆ der Qualität Uvasol von Merck). — Die magnetischen Momente wurden im ¹H-NMR-Spektrometer nach Evans³⁹⁾ bestimmt. Die erhebliche diamagnetische Suszeptibilitäts-Korrektur für den OÄP-Liganden ($407.4 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^{-1}$) wurde nach Haberditzl⁴⁰⁾ errechnet und stimmt mit dem für (OÄP)H₂ von Burczyk⁴¹⁾ gefundenen Wert ($415 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^{-1}$) befriedigend überein.

³⁸⁾ Kurzmitteil.: J. W. Buchler und H. H. Schneehage, Tetrahedron Lett. **1972**, 3803; H. H. Schneehage, Dissertation, Techn. Hochschule Aachen 1971.

³⁹⁾ D. F. Evans, J. Chem. Soc. **1959**, 2003.

⁴⁰⁾ W. Haberditzl, Magnetochemie, Akademie-Verlag, Berlin 1968.

⁴¹⁾ K. Burczyk, Diplomarbeit, Techn. Univ. Braunschweig 1968.

Die Elementaranalysen führte H. Bernhardt, Engelskirchen, aus. — Die Schmelzpunkte wurden auf einem Kofler-Block bestimmt und sind unkorrigiert. Wenn keine Schmelzpunkte angegeben sind, schmolzen die Substanzen bis 300°C nicht.

Analytische Dünnschichtchromatographie (DC): DC-Karten mit Kieselgel SI (Riedel-de Haën), für die präparative DC: Kieselgel H nach *Stahl* (Merck), für die Säulenchromatographie: neutrales Aluminiumoxid (Woelm) oder Kieselgel (Merck, Korngröße 0.05–0.2 mm), gegebenenfalls nach Wasserzusatz zur Einstellung der Aktivitätsstufe. Für 1 g zu reinigendes Rohprodukt kamen folgende Säulendimensionen in Betracht: für Kieselgel Innendurchmesser 4.5 cm, Füllhöhe 40 cm; für Aluminiumoxid Innendurchmesser 3.9 cm, Füllhöhe 30–35 cm bzw. 20 cm für die kurzen, zur Filtration der Phenoxide verwandten Säulen.

Die in Tab. 1 aufgeführten Metallsender waren größtenteils handelsüblich. $\text{Ga}(\text{acac})_3$ ⁴²⁾, $\text{Mo}(\text{acac})_3$ ⁴³⁾ und $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$ ⁴⁴⁾ wurden nach Literaturmethoden hergestellt. — Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert. Die Bezeichnung i. Vak. bedeutet Vakuum bis 10^{-2} Torr, i. Hochvak. Hochvakuum zwischen 10^{-3} und 10^{-4} Torr.

Die Umsetzungen in geschmolzenem Phenol wurden in offenen (oder bei Inertgas-Überleiten in mit einem geeigneten Aufsatz versehenen) dickwandigen Duran-Reagenzgläsern durchgeführt, wobei ein Rückfließen der entweichenden Stoffe (H_2O , Phenol, Acetylaceton) vermieden wurde.

Die zur Charakterisierung der Produkte dienenden spektroskopischen Daten sind in den Tab. 2–5 und 7–9 zusammengestellt. Eine Übersicht und die Reihenfolge der Versuche gibt Tab. 1. Elementaranalysen wurden nur für die Übergangsmetallkomplexe beigebracht, da die Koordinationstypen der anderen Komplexe eindeutig aus den Massenspektren (Tab. 2 und 3) und aus dem Spektrenvergleich mit schon bekannten Verbindungen analogen Aufbaus hervorgingen.

(*Octaäthylporphinato*)aluminium-methoxid [(OÄP)AlOMe, 3]: 276 mg (0.51 mmol) (OÄP) H_2 , 1.05 g (3.2 mmol) $\text{Al}(\text{acac})_3$ und 2.87 g Phenol erhitzte man 2 h auf 230°C. Die erkaltete Schmelze wurde in Methanol aufgelöst und mit 25proz. wäßr. Kalilauge 2 h ausgekocht. Der Rückstand wurde abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet und mit CH_2Cl_2 an einer Säule aus Al_2O_3 (Aktiv.-Stufe III) chromatographiert. Das Produkt wurde mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ eluiert. Man dampfte ein, kristallisierte aus CH_3OH und erhielt nach Trocknen i. Hochvak. 246 mg (81%) violette Plättchen von (OÄP)AlOMe.

(*Octaäthylporphinato*)gallium-phenoxid [(OÄP)GaOPh, 4]: 391 mg (0.73 mmol) (OÄP) H_2 , 483 mg (1.3 mmol) Gallium-acetylacetonat und 2.5 g Phenol erhitzte man in einem offenen Duranrohr 20 min auf 220°C. Das Elektronenspektrum zeigte nach dieser Zeit vollständige Umsetzung an. Die Lösung der kalten aber noch flüssigen Schmelze in Benzol filtrierte man über eine Trockensäule aus Al_2O_3 (Aktiv.-Stufe IV) unter Zusatz von Phenol. Die rote Hauptfraktion wurde eingedampft und das überschüss. Phenol i. Hochvak. bei 100°C entfernt. Den phenolfreien Rückstand löste man in heißem Benzol, engte bis zur beginnenden Kristallisation ein und erhielt 520 mg (OÄP)GaOPh· C_6H_6 (92%) in Form dunkelroter spießförmiger Kristalle, die nach dem ^1H -NMR-Spektrum noch Solvat-Benzol enthielten. Schmp. 270°C.

Silicium-Komplexe

a) *Metalleinführung*: Insgesamt 658 mg (1.2 mmol) (OÄP) H_2 wurden auf vier Einschlußrohre verteilt, in jeweils 14 ml Pyridin gelöst, die Lösungen eingefroren und mit je 1.8 ml (15 mmol) Siliciumtetrachlorid versetzt. Die Rohre schmolz man bei einem Druck von

⁴²⁾ R. J. Meyer und H. Winter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **67**, 398 (1910).

⁴³⁾ L. Larson und F. W. Moore, *Inorg. Syn.* **8**, 153 (1966).

⁴⁴⁾ O. Olson, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **46**, 566 (1913).

ungefähr 15 Torr ab und erhitzte sie 15 h auf 180°C. Der Inhalt wurde mit Methanol herausgelöst und über eine Porzellan-Nutsche filtriert. Dem Filtrerrückstand wurde nicht umgesetztes (OÄP)H₂ mit Chloroform entzogen. Das weitgehend eingeeengte Filtrat versetzte man mit methanolischem HCl und CH₂Cl₂. Diese Lösung wurde mehrfach mit Wasser ausgeschüttelt, zur Abtrennung der ausgefallenen Kieselsäure filtriert und eingedampft. Den Rückstand chromatographierte man an einer Al₂O₃-Trockensäule (Aktiv.-Stufe III) mit CH₂Cl₂. Der Vorlauf enthielt weiteres, nicht umgesetztes (OÄP)H₂. Mit dem vorher erhaltenen (OÄP)H₂ wurden insgesamt 369 mg (56% der eingesetzten Menge) zurückgewonnen. Die nachfolgende rote Zone lieferte beim Eindampfen ein Rohprodukt A (234 mg).

b) (*Octaäthylporphinato*)silicium-dimethoxid [(OÄP)Si(OMe)₂, 6]: 211 mg Rohprodukt A lieferten beim Kristallisieren aus Methanol 192 mg (49%, bezogen auf umgesetztes (OÄP)H₂) (OÄP)Si(OMe)₂ in Form violetter Nadelchen.

c) (*Octaäthylporphinato*)silicium-diphenoxid [(OÄP)Si(OPh)₂, 7]: 234 mg Rohprodukt A wurden mit 3 g Phenol unter Rückfluß in einem offenen Duranrohr 1.5 h erhitzt. Die erkaltete Schmelze nahm man mit Benzol auf und filtrierte über eine kurze Säule aus Al₂O₃ (Aktiv.-Stufe IV) unter Phenol-Zusatz. Das eingedampfte Filtrat befreite man i. Hochvak. bei 100°C vom überschüss. Phenol, kristallisierte den Rückstand aus heißem Benzol und erhielt 220 mg (47%, bezogen auf umgesetztes (OÄP)H₂) feine rote Kristalle von (OÄP)Si(OPh)₂. Schmp. 272°C (Zers.).

Germanium-Komplexe

a) *Metalleinführung*: 600 mg (1.1 mmol) (OÄP)H₂ und 1.2 g (3.0 mmol) GeBr₄ erhitzte man in 50 ml Pyridin 3 h unter Rückfluß ohne quantitativen Umsatz. Auch längeres Erhitzen brachte keine vollständige Umsetzung. Die Pyridinlösung wurde eingeeengt, der Rückstand mit CH₂Cl₂ aufgenommen, mit Wasser das restliche Pyridin ausgewaschen und dann getrocknet. Den Rückstand chromatographierte man an einer Al₂O₃-Säule (Aktiv.-Stufe III) mit CH₂Cl₂. Der Vorlauf enthielt das nicht umgesetzte (OÄP)H₂, die nachfolgende Hauptfraktion das Produkt B.

b) (*Octaäthylporphinato*)germanium-dimethoxid [(OÄP)Ge(OMe)₂, 6]: Aus 576 mg Rohprodukt B erhielt man nach Kristallisation aus Methanol 436 mg (58%) dunkelrote Nadelchen von (OÄP)Ge(OMe)₂.

c) (*Octaäthylporphinato*)germanium-diphenoxid [(OÄP)Ge(OPh)₂, 7]: 240 mg (0.36 mmol) (OÄP)Ge(OMe)₂ erhitzte man mit 3 g Phenol 1 h unter Rückfluß. Nach Filtration über eine kurze Säule aus Al₂O₃ (Aktiv.-Stufe IV) mit Benzol unter Zusatz von Phenol wurde der Eindampfrückstand nach vorheriger Entfernung des überschüss. Phenols aus heißem Benzol kristallisiert. Es resultierten 205 mg (71%) dunkelrote, feine Nadeln von (OÄP)Ge(OPh)₂. Zers.-P. 280°C.

Zinn-Komplexe

1. (*Octaäthylporphinato*)zinn(IV)-dimethoxid [(OÄP)Sn(OMe)₂, 6]: Eine Lösung von 300 mg (0.56 mmol) (OÄP)H₂ in 50 ml heißem Pyridin versetzte man mit 900 mg (4 mmol) SnCl₂ · 2 H₂O, in wenig Pyridin, und erhitzte 2 h unter Rückfluß. Die erkaltete Lösung wurde in verd. Kalilauge gegossen. Das ausgefallene Produkt wurde mit Wasser ausgewaschen und nach Trocknen in Methylenchlorid aufgenommen. Bei der nachfolgenden Chromatographie an einer Aluminiumoxid-Säule (Aktiv.-Stufe IV) trennte sich im Vorlauf das nicht umgesetzte (OÄP)H₂ von der (OÄP)Sn(OMe)₂ enthaltenden Hauptfraktion gut ab. Bei der Kristallisation des Eindampfrückstandes der Hauptfraktion aus Methanol erhielt man 310 mg (78%) des dunkelroten, feinkristallinen (OÄP)Sn(OMe)₂.

2. (*Octaäthylporphinato*)zinn(IV)-diphenoxid [(OÄP)Sn(OPh)₂, 7]: 373 mg (0.52 mmol) (OÄP)SnCl₂ wurden mit 2 g (21 mmol) Phenol 2 h auf 220°C erhitzt. Die erkaltete Schmelze

löste man in Benzol und filtrierte unter Zusatz von Phenol über eine kurze Aluminiumoxid-Säule (Aktiv.-Stufe IV). Der Eindampfdruckstand der roten Hauptfraktion wurde i. Hochvak. bei 100°C vom Phenol befreit, in heißem Benzol gelöst und die Lösung langsam eingengt. Dabei kristallisierten 310 mg (72%) dunkelrote, feine Nadeln von (OÄP)Sn(OPh)₂ (Zers.-P. 250°C).

Übergangsmetall-Komplexe

(*Octaäthylporphinato*)phenolchrom(III)-phenoxid [(OÄP)CrOPh · PhOH, 5]: 1.0 g (1.9 mmol) (OÄP)H₂ und 2.66 g (7.6 mmol) Cr(acac)₃ erhitzte man mit 3 g Phenol auf 250°C. Nach 13 h destillierte man das überschüss. Phenol i. Vak. bei 90°C ab und chromatographierte den Rückstand in Benzol an Al₂O₃ (Aktiv.-Stufe IV). Nach blaßgrünem Cr(acac)₃ eluierte man mit Benzol unter Zusatz von 2% Phenol eine erdbeerröte Fraktion. Der Eindampfrückstand wurde bei 60°C i. Vak. vom Phenol befreit und aus Benzol kristallisiert: 941 mg (70%) violettfarbenes, würfelförmiges (OÄP)CrOPh · PhOH (Schmp. 180°C; Zers.).

CrC₄₈H₅₅N₄O₂ (782.1) Ber. C 73.72 H 7.24 N 7.16 O 4.09 Cr 9.72
Gef. C 73.10 H 7.02 N 7.12 O 6.19 Cr 7.65

(*Octaäthylporphinato*)mangan(III)-phenoxid [(OÄP)MnOPh, 4]: 1.2 g (2.1 mmol) (OÄP)H₂ und 2.65 g (10 mmol) Mn(acac)₂ wurden mit 4 g Phenol 20 min auf 185°C erhitzt. Die Lösung der Schmelze in Benzol filtrierte man über Al₂O₃ (Aktiv.-Stufe IV). Nach Abtrennung eines geringfügigen roten Vorlaufs wurde die Hauptfraktion eingedampft, der Rückstand i. Hochvak. bei 160°C von restlichem Phenol befreit und aus Benzol kristallisiert: 1.26 g (82%) schwarzbraune Nadelchen vom Schmp. 258°C (Zers.).

MnC₄₂H₄₉N₄O (680.8) Ber. C 74.10 H 7.25 N 8.23 MnO₂ 12.77
Gef. C 75.17 H 7.10 N 7.85 MnO₂ 10.37
Gef. C 74.04 H 7.40 N 8.20 MnO₂ 10.99

Aufgrund der Analysendaten (oberes Ergebnis) wurde ein Phenol- oder Benzol-Einschluß vermutet. Das untere Analysenergebnis wurde an einer aus Methanol umkristallisierten Probe erzielt, die bei 100°C zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde.

(*Octaäthylporphinato*)molybdän(V)-oxid-methoxid [(OÄP)MoO(OMe), 8]

a) In Benzonitril: 500 mg (0.94 mmol) (OÄP)H₂ wurden in 50 ml siedendem Benzonitril unter N₂-Durchleiten im Verlauf von 30 min gelöst. Zur abgekühlten Lösung gab man unter N₂-Schutzgas 650 mg (3.9 mmol) MoCl₂ und erhitzte weitere 11 h unter Rückfluß. Das Benzonitril destillierte man i. Vak. ab, löste das Produkt in CH₂Cl₂ und filtrierte den schwarzbraunen Rückstand ab. Chromatographie des Filtrats an Al₂O₃ (Aktiv.-Stufe III; CH₂Cl₂) ergab 260 mg (52%) nicht umgesetztes (OÄP)H₂, während der braungüne Mo-Komplex mit CH₂Cl₂/CH₃OH (99.5:0.5) eluiert wurde. Nach Kristallisation aus 20 ml CH₂Cl₂/CH₃OH (1:2) unter Zusatz von 1 ml 10proz. wäbr. Kalilauge resultierten 247 mg [83%, bez. auf umgesetztes (OÄP)H₂] schwarzgrüne Nadeln von (OÄP)MoO(OMe).

b) In Phenol: 200 mg (0.37 mmol) (OÄP)H₂ und 545 mg (1.86 mmol) MoO₂(acac)₂ wurden mit 1.5 g Phenol erhitzt (Badtemp. 240°C). Nach 1 h wurde das Phenol i. Vak. bei 130°C abdestilliert. Das Produkt chromatographierte man in CH₂Cl₂ an Al₂O₃ (Aktiv.-Stufe III). Mit CH₂Cl₂/CH₃OH (99.5:0.5) eluierte man den Mo-Komplex, der aus 10 ml CH₂Cl₂/CH₃OH (3:7) unter Zusatz von 0.5 ml 10proz. wäbr. Natronlauge kristallisierte (87 mg; 37%).

MoC₃₇H₄₇N₄O₂ (675.8) Ber. C 65.76 H 7.01 N 8.29 O 4.74
Gef. C 65.40 H 6.75 N 8.62 O 4.85

(*Octaäthylporphinato*)molybdän(*V*)-oxid-phenoxid [(OÄP)MoO(OPh), 9]: 600 mg (1.1 mmol) (OÄP)H₂ und 2 g Phenol wurden unter Argon-Durchleiten 30 min unter Rückfluß erhitzt. Zur abgekühlten Schmelze gab man unter Argon 1.0 g (2.5 mmol) Mo(acac)₃ und erhitze 6 h auf 230°C unter gelindem Überleiten von Argon. Das Phenol wurde bei 130°C i. Vak. abdestilliert, das Produkt in CH₂Cl₂ an Al₂O₃ (Aktiv.-Stufe IV) chromatographiert. Nach Kristallisation aus Benzol und Waschen mit wenig Benzol und Petroläther (Siedebereich 40–60°C) erhielt man 615 mg (75%) braungüne Plättchen von (OÄP)MoO(OPh).

MoC₄₂H₄₉N₄O₂ (732.8) Ber. C 68.37 H 6.69 N 7.59 O 4.34
Gef. C 68.16 H 6.72 N 7.45 O 4.18

(*Octaäthylporphinato*)wolfram(*V*)-oxid-methoxid [(OÄP)WO(OMe), 8]: 800 mg (1.5 mmol) (OÄP)H₂ wurden in 50 ml Benzonitril unter Durchleiten von N₂ 1 h unter Rückfluß erhitzt. Zur abgekühlten Lösung gab man unter N₂ 1.7 g (2.1 mmol) K₃W₂Cl₉ (mit wenig SnCl₂ verunreinigt), erhitze 8 h unter N₂-Überleiten unter Rückfluß und destillierte anschließend das Benzonitril i. Vak. ab. Das Produkt wurde in CH₂Cl₂ gelöst und vom unlöslichen Rest abfiltriert. Die Chromatographie an Al₂O₃ (Aktiv.-Stufe III) mit CH₂Cl₂/CH₃OH (99:1) ergab zunächst geringe Mengen nicht charakterisierter unpolarer Produkte, während das Hauptprodukt, geringfügig mit rotem Sn-Komplex verunreinigt, mit CH₂Cl₂/CH₃OH (95:5) eluiert wurde. Nach weiterer Chromatographie an einer DC-Platte [Kieselgel; Schichtdicke 0.5 mm; CH₂Cl₂/CH₃OH (93.5:3.5)] ließ sich der weniger polar laufende Sn-Komplex vom Hauptprodukt abtrennen. Die Kristallisation aus 50 ml CH₂Cl₂/CH₃OH (1:1) unter Zusatz von 2 ml 10proz. methanolischem KOH ergab nach Waschen mit wenig Methanol und Petroläther (40–60°C) 851 mg (75%) schwarzgrüne Nadeln von (OÄP)WO(OMe). — Bei einem zweiten Ansatz von 1.2 g (2.25 mmol) (OÄP)H₂ und 3.2 g (4.57 mmol) K₃W₂Cl₉ in 50 ml Benzonitril wurde reineres, umkristallisiertes K₃W₂Cl₉ verwendet. Die Reaktionszeit erhöhte sich dabei auf 191 h. Man erhielt nach einmaliger Chromatographie an Al₂O₃ (Aktiv.-Stufe IV; CH₂Cl₂) und in oben beschriebener Kristallisation 1.58 g (92%) (OÄP)WO(OMe).

WC₃₇H₄₇N₄O₂ (763.7) Ber. C 58.19 H 6.20 N 7.34 O 4.19 W 24.07
Gef. C 58.43 H 5.71 N 7.41 O 4.07 W 23.88

(*Octaäthylporphinato*)wolfram(*V*)-oxid-trideuteriomethoxid [(OÄP)WO(OD₃)], Eine Lösung von 100 mg (0.13 mmol) (OÄP)WO(OMe) in wenig CH₂Cl₂ versetzte man mit 3 ml 20proz. wäbr. Schwefelsäure und dampfte das CH₂Cl₂ unter Rühren bei gelinder Wärme ab. Der in der wäbr. Phase ausgefallene W-Komplex wurde mit Wasser gewaschen, in 2 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit 1 ml CD₃OD sowie 0.2 ml 10proz. wäbr. Kalilauge versetzt. Man erhielt nach langsamem Abdampfen des CH₂Cl₂ bei Raumtemp. 92 mg (92%) violettfarbenes (OÄP)WO(OD₃).

(*Octaäthylporphinato*)wolfram(*V*)-oxid-phenoxid [(OÄP)WO(OPh), 9]: Ein Gemisch von 1.0 g (1.87 mmol) (OÄP)H₂ und 1.5 g (6.0 mmol) H₂WO₄ erhitze man mit 3 g Phenol auf 220°C. Die Schmelze färbte sich durch Reaktion der Wolframsäure mit Phenol zuerst braunorange, bei fortschreitender (OÄP)W-Komplex-Bildung jedoch immer stärker rötlich grün. Nach 7 und 22 h wurden noch je 500 mg (2.0 mmol) H₂WO₄ zugegeben. Nach 46 h nahm man die Schmelze in CH₂Cl₂ auf und chromatographierte an Al₂O₃ (Aktiv.-Stufe IV). Mit CH₂Cl₂ eluierte man das undefinierte orangefarbene Produkt; unter Zusatz von 2% Phenol erhielt man den Hauptteil des (OÄP)W-Komplexes (A). Der restliche W-Komplex (B) wurde mit CH₂Cl₂/CH₃OH (9:1) eluiert. Das zweite Eluat (A) befreite man i. Vak. bei 120°C vom Phenol und erhielt aus Benzol 748 mg (49%) braungüne Plättchen von (OÄP)WO(OPh).

[Das dritte Eluat (B) enthielt noch ölige Verunreinigungen, die bei $140^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr absublimiert wurden. Der Sublimationsrückstand wurde in 10 ml $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ (3:7) gelöst und in Gegenwart von 1 ml 10proz. wäßr. Kalilauge kristallisiert. Man erhielt 100 mg (7%) $(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{WO}(\text{OMe})$.]

$\text{WC}_{42}\text{H}_{49}\text{N}_4\text{O}_2$ (825.8) Ber. C 61.09 H 5.98 N 6.78 W 22.28

Gef. C 61.55 H 5.90 N 6.61 W 21.36

(Octaäthylporphinato)rhenium(V)-oxid-phenoxid [$(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{ReO}(\text{OPh})$, **9**]: 100 mg (0.19 mmol) $(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{H}_2$ und 53 mg (0.11 mmol) Re_2O_7 erhitze man 7 h mit 500 mg Phenol auf 210°C , destillierte anschließend das Phenol bei 60°C i. Vak. ab, löste den Rückstand in CH_2Cl_2 und chromatographierte an einer DC-Platte (Kieselgel; Schichtdicke 0.5 mm). Mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ (98.5:1.5) erhielt man das Hauptprodukt. Aus Benzol kristallisierten 126 mg (81%) schwarzgrüne Plättchen von $(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{ReO}(\text{OPh})$.

$\text{ReC}_{42}\text{H}_{49}\text{N}_4\text{O}_2$ (828.1) Ber. C 60.92 H 5.97 N 6.77 O 3.86

Gef. C 61.07 H 5.91 N 6.74 O 3.94

[145/73]