

Metallkomplexe mit Tetrapyrrol-Liganden, XXXIV<sup>1)</sup>

## Reaktionen von Nitridochrom(V)- und Nitridomangan(V)-Porphyrinen mit Triphenylphosphan und Trimethylphosphit

Johann Walter Buchler\*, Christine Dreher und Kiong-Lam Lay

Institut für Anorganische Chemie, Technische Hochschule Darmstadt,  
Hochschulstr. 4, D-6100 Darmstadt

Eingegangen am 30. August 1983

Nitridochrom(V)- und Nitridomangan(V)-Komplexe des 5,10,15,20-Tetra-*p*-tolylporphyrins (**2Ad** und **2Bd**) bilden beim Erhitzen mit Triphenylphosphan oder Trimethylphosphit Addukte mit Phosphor-Stickstoff-Metallbindung, und zwar (Porphyrinato)metall-triphenylphosphanimide **2Ae** und **2Be** sowie nach Wanderung einer Methylgruppe (Porphyrinato)metall-(methylamido)dime-thoxophosphate **2Ag** und **2Bg**. Die Konstitution der Produkte wird durch Hydrolyse oder ben-zoylierende Spaltung, durch IR-, NMR-, Elektronenanregungs- und Massenspektren sowie durch Vergleich mit (Porphyrinato)chrom(III)- und -mangan(III)-Komplexen des Trimethylphosphits (**2Ai**, **2Bi**), Triphenylphosphans (**2Bj**) resp. Triphenylphosphanoxids (**2Ak**) belegt.

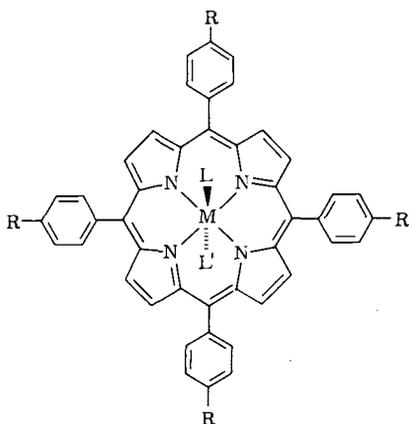
### Metal Complexes with Tetrapyrrole Ligands, XXXIV<sup>1)</sup>

#### Reactions of Nitridochromium(V)- and Nitridomanganese(V)-Porphyrins with Triphenylphosphane and Trimethylphosphite

Nitridochromium(V) and nitridomanganese(V) complexes of 5,10,15,20-tetra-*p*-tolylporphyrin (**2Ad** and **2Bd**) form adducts containing a phosphorus-nitrogen-metal bond on heating with triphenylphosphane or trimethyl phosphite, i. e. (porphyrinato)metal triphenylphosphane imides **2Ae** and **2Be**, and after a migration of a methyl group, (porphyrinato)metal (methylamido)dime-thoxophosphates **2Ag** und **2Bg**. Their constitution is proved by hydrolysis or benzoylating fission, by IR, NMR, electronic absorption, and mass spectra and by a comparison with (porphyrinato)chromium(III) and -manganese(III) complexes of trimethyl phosphite (**2Ai**, **2Bi**), triphenylphosphane (**2Bj**), and triphenylphosphane oxide (**2Ak**).

Mangan(III)- und Chrom(III)-Porphyrine, z.B. die Chloro-, Hydroxo- oder Methoxo-Komplexe des Tetraphenylporphyrins oder Tetra-*p*-tolylporphyrins, **1Aa**<sup>2)</sup>, **1Ba**<sup>3-5)</sup>, **2Aa**, **b**<sup>6-8)</sup> und **2Bb**, **c**<sup>9,10)</sup>, sind in letzter Zeit vielfach untersucht worden. Besonders interessant ist die Oxidation dieser Verbindungen zu hochreaktiven Cr<sup>IV</sup>-<sup>6,7)</sup>, Cr<sup>V</sup>-<sup>11)</sup>, Mn<sup>IV</sup>-<sup>12)</sup> oder Mn<sup>V</sup>-Porphyrinen<sup>5,13)</sup>, die zur Einführung von Sauerstoff-Funktionen in organische Substrate entsprechend der biologischen Funktion der Peroxidasen oder des Cytochroms P-450 dienen können. Jüngst stellten wir<sup>8,9,14)</sup> sowie Hill<sup>15)</sup> und Groves<sup>16,17)</sup> Nitridometall(V)-Porphyrine mit einer terminalen Stickstoff-Metall-Dreifachbindung dar, z. B. CrN(TTP) (**2Ad**)<sup>8,16)</sup> oder MnN(TTP)<sup>9)</sup> (**2Bd**)<sup>18)</sup>. Diese Systeme erwiesen sich als überraschend beständig, obwohl man von Cr<sup>V</sup>- oder

Mn<sup>V</sup>-Komplexen starke Oxidationskraft erwarten sollte. Groves gelang allerdings die Übertragung des Nitridstickstoffs auf Cycloocten nach vorheriger Aufhebung der Metall-Stickstoff-Dreifachbindung durch Anlagerung von Trifluoressigsäureanhydrid<sup>17)</sup>.



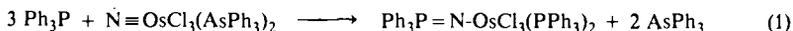
Typ 1:  $M(\text{TPP})\text{LL}'$  ( $R = \text{H}$ )  
 Typ 2:  $M(\text{TTP})\text{LL}'$  ( $R = \text{CH}_3$ )

1, 2	M
A	Cr
B	Mn
C	Os

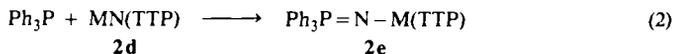
1, 2	L	L'
a	Cl	—
b	OH	H <sub>2</sub> O
c	OMe	—
d	N	—
e	NPPH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
f	N(CO) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	—
g	NMePO(OMe) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
h	OAc	H <sub>2</sub> O
i	P(OMe) <sub>3</sub>	— <sup>a)</sup>
j	PPh <sub>3</sub>	— <sup>a)</sup>
k	PPh <sub>3</sub> O	PPh <sub>3</sub> O <sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> Kationischer Komplex, Gegenion PF<sub>6</sub><sup>-</sup>.

Uns interessierte die Reaktionsbereitschaft der terminalen Nitridgruppe gegenüber Phosphanen, z. B. Triphenylphosphan, das sich nach Griffith<sup>19)</sup> und Skapski<sup>20)</sup> leicht an Nitridoruthenium(VI)- oder Nitridoosmium(VI)-Komplexe anlagert. Dabei entsteht nach Gl. (1) unter Metall-Reduktion und Ausbildung eines (Phosphanimido)-metall(IV)-Systems eine annähernd lineare P=N—Ru- oder P=N—Os-Gruppe.



Während eine entsprechende „reduzierende“ Addition an Nitridoosmium(VI)-Porphyrine auch bei erhöhter Temperatur nicht zu beobachten war<sup>21)</sup>, gelang dieselbe bei Nitridochrom(V)- und Nitridomangan(V)-Porphyrinen in siedendem Toluol gemäß Gl. (2); die Reduktion der roten Mn<sup>V</sup>-Porphyrine zu grünen Mn<sup>III</sup>-Porphyrinen ist optisch besonders schön zu verfolgen.



Über diese und die entsprechende, im Verlauf kompliziertere Reaktion mit Trimethylphosphit wird in der vorliegenden Arbeit berichtet.

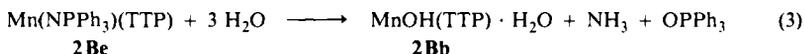
Nach einer Information von Groves<sup>22)</sup> soll diese Addition photochemisch viel rascher zu erzielen sein. In der Tat färben sich rote Lösungen von CrN(TTP) oder MnN(TTP) in Gegenwart von PPh<sub>3</sub> beim Belichten mit einer Xenon-Hochdrucklampe in Beckman-Küvetten sehr rasch grün.

Wir konnten jedoch anhand der optischen Spektren der Produkte nicht entscheiden, ob es sich um die Primärprodukte **2e** nach Gl. (2) oder um ebenfalls grüne Folgeprodukte handelte, weil die Lösungen sehr verdünnt waren.

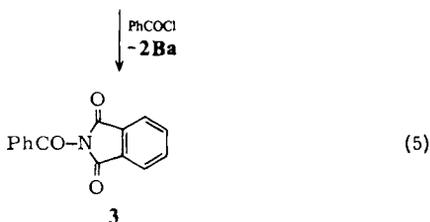
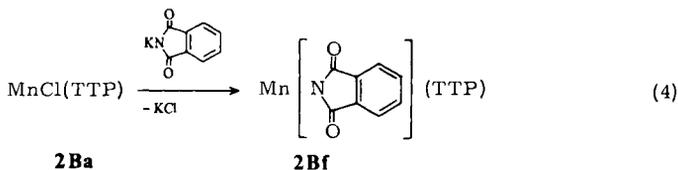
### Reaktionen von CrN(TTP) und MnN(TTP) mit Triphenylphosphan und chemische Identifizierung der Phosphanimido-Komplexe

In siedendem Toluol erfordert die vollständige Umsetzung von PPh<sub>3</sub> mit CrN(TTP) (**2Ad**) gemäß Gl. (2) etwa 24 h, mit MnN(TTP) (**2Bd**) jedoch nur 4 h (*Versuche 1, 2*). Die nach Entfernen des Lösungsmittels resultierenden blaugrünen Kristalle von Cr(NPPh<sub>3</sub>)(TTP) (**2Ae**) oder Mn(NPPh<sub>3</sub>)(TTP) (**2Be**) sind nicht rein und auch durch Umkristallisieren nur schwer zu reinigen, weil die Phosphanimide außerordentlich leicht hydrolytisch gespalten werden, aber auch PPh<sub>3</sub> oder durch Hydrolyse entstehendes Triphenylphosphanoxid wegen schlechter Löslichkeit aller Komponenten nur schwer abgetrennt werden können. Die bei Metallporphyrinen sonst übliche chromatographische Reinigung verbietet sich ebenfalls wegen der Hydrolysegefahr. Wegen des Paramagnetismus der Cr<sup>III</sup>- oder Mn<sup>III</sup>-Zentren in **2Ae** oder **2Be** waren <sup>1</sup>H- oder <sup>31</sup>P-Kernresonanzspektren nicht aufschlußreich. Daher wurde die Identität der Phosphanimido-Komplexe durch Abbau-Reaktionen und spektroskopisch (s. weiter unten) gesichert.

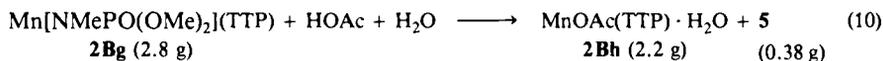
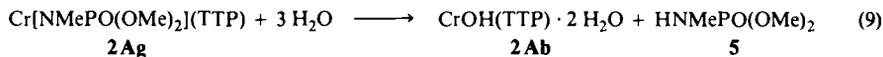
Zunächst wurde die Hydrolyse quantitativ verfolgt (*Versuch 3*). Eine in Toluol frisch bereitete Probe von **2Be** wurde durch Rühren mit Wasser gemäß Gl. (3) zersetzt.



In der wäßrigen Phase fand man mit der Indophenolreaktion<sup>23)</sup> über 90% des erwarteten NH<sub>3</sub>. Die Toluolphase wurde säulenchromatographisch an Kieselgel und durch Hochspannungs-Dünnschichtelektrophorese an Aluminiumoxid nach *Pastuska*<sup>24)</sup> getrennt, wobei das Mangan(III)-Porphyrin als Kation wanderte, während das neutrale PPh<sub>3</sub>O zurückblieb. Der Verlauf beweist die Überführung des festgebundenen Nitridstickstoffs in labilen Imidstickstoff sowie die Oxidation von P<sup>III</sup> zu P<sup>V</sup>.





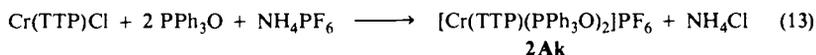
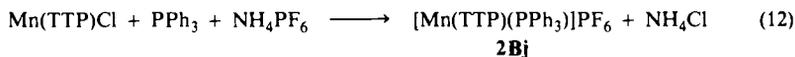
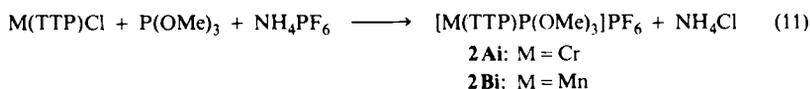


Die erwarteten Produkte, (Methylamido)phosphorsäure-dimethylester (**5**) und der Mangankomplex **2Bh**, wurden jeweils durch Vergleich mit unabhängig nach Gl. (8) bzw. *Versuch 12* synthetisiertem Material identifiziert. Das beweist den Brutto-Reaktionsverlauf nach Gl. (7).

Erleichtert wurde die Spaltungsreaktion durch die Tatsache, daß **5** offensichtlich recht beständig gegen Hydrolyse ist und deswegen dünn-schichtchromatographisch und elektrophoretisch gereinigt werden kann. Auch Trimethylphosphit und dessen Verunreinigungen lassen sich dünn-schichtchromatographisch an Kieselgel identifizieren. Die Flecke erkennt man nach Anfärben mit Ninhydrin und Trocknen bei 110 °C.

### Spektroskopische Charakterisierung der Phosphanimide **2e** und (Methylamido)dimethoxophosphate **2g**

*Elektronenanregungs-Spektren:* Um sicherzustellen, daß die Phosphanimide **2e** und die (Methylamido)dimethoxophosphate **2g** das Stickstoffatom noch enthielten und nicht einfach Reduktionsprodukte der Cr<sup>V</sup>- bzw. Mn<sup>V</sup>-Porphyrine waren, an deren Cr<sup>III</sup>- bzw. Mn<sup>III</sup>-Ion sich Triphenylphosphanoxid oder Trimethylphosphit angelagert hatte, wurden entsprechende Cr<sup>III</sup>- oder Mn<sup>III</sup>-Komplexe unabhängig nach Gl. (11) bis (13) dargestellt (*Versuche 13–16*).



Der Vergleich der in Tab. 1 zusammengestellten UV/Vis-Spektren mit Literaturdaten für Cr<sup>III</sup>-<sup>2b)</sup> und Mn<sup>III</sup>-Porphyrine<sup>4)</sup> lehrt, daß durchweg Porphyrinkomplexe mit den genannten dreiwertigen Zentralmetallen vorliegen, die einen sogenannten „Hyper-Typ“ des optischen Spektrums veranlassen<sup>29)</sup>. Die Cr<sup>III</sup>-Derivate (siehe die ersten vier Zeilen der Tab. 1) setzen sich so wenig voneinander ab, daß eine Unterscheidung der Derivate mit Cr–N-Bindung von denen mit Cr–P-Bindung nicht möglich ist. Bei den Mn<sup>III</sup>-Derivaten sind die Abweichungen der einzelnen Bandenmaxima vom Mittelwert größer, aber nicht charakteristisch für ein bestimmtes Mn<sup>III</sup>-Axialligand-System; die Spektren können daher auch hier nur die Individualität der Substanzen belegen.

Tab. 1. Elektronenanregungsspektren der neuen Cr<sup>III</sup>- und Mn<sup>III</sup>-Komplexe des 5,10,15,20-Tetra-*p*-tolylporphyrins

Formel	Komplex	Nr.	Absorptionsbanden $\lambda_{\text{max}}$ [nm]; log $\epsilon$ (in Klammern)					Solvens		
			I	II	III	IV	Sonstige Banden			
Cr(TTP)NPPPh <sub>3</sub>	2Ae	—	602 (3.63)	564 (3.56)	523 (3.26)	445 (4.78)	394 (4.07)	—	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	
Cr(TTP)NMePO(OMe) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	2Ag	—	603 (3.81)	564 (3.86)	523 (3.56)	439 (5.19)	394 (4.76)	426 <sup>a)</sup> (4.76)	360 (4.14)	Toluol <sup>b)</sup>
[Cr(TTP)P(OMe) <sub>3</sub> ]PF <sub>6</sub>	2Ai	—	603 (3.96)	565 (3.95)	524 (3.60)	444 (5.14)	393 (4.56)	—	364 (4.39)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
[Cr(TTP)(Ph <sub>3</sub> PO) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	2Ak	—	606 (4.07)	567 (4.03)	525 (3.67)	449 (5.48)	396 (4.53)	430 <sup>a)</sup> (4.38)	361 (4.27)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Mn(TTP)NPPPh <sub>3</sub>	2Be	—	620 (3.99)	579 (3.92)	536 (3.73)	474 (4.73)	423 (4.80)	446 (4.88)	380 (4.51)	Toluol
Mn(TTP)N(CO) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2Bf	—	626 (3.92)	590 (3.82)	531 (3.68)	483 (4.79)	402 (4.58)	418 (4.66)	382 (4.61)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Mn(TTP)NMePO(OMe) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	2Bg	672 (3.30)	615 (3.98)	579 (3.99)	530 (3.76)	469 (5.06)	399 (4.64)	444 (4.63)	376 (4.63)	Toluol
Mn(TTP)OAc · H <sub>2</sub> O	2Bh	—	617 (4.03)	579 (3.98)	532 (3.72)	474 (5.07)	400 (4.63)	421 <sup>a)</sup> (4.73)	375 (4.61)	Toluol
[Mn(TTP)P(OMe) <sub>3</sub> ]PF <sub>6</sub>	2Bi	670 (3.22)	610 (4.01)	575 (4.01)	522 (3.77)	474 (4.91)	445 (4.75)	445 (4.52)	384 (4.75)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
[Mn(TTP)PPh <sub>3</sub> ]PF <sub>6</sub>	2Bj	—	610 (3.99)	575 (3.98)	520 (3.78)	479 (4.76)	407 <sup>a)</sup> (4.72)	434 <sup>a)</sup> (4.49)	388 (4.80)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>

a) Schulter. — b) Toluol/Methanol (9:1).

Erschwerend für einen Vergleich kam hinzu, daß sich **2Ae**, **2Be**, **2Bg** und **2Bh** in Dichlormethan zersetzen und daher in Toluol gemessen wurden. Letzteres verursacht gegenüber erstem bei Chrom- und Manganporphyrinen eine unregelmäßige Verschiebung einzelner Banden um einige nm. Auf jeden Fall sind aber die Spezies **2Ae** und **2Ak**, **2Be** und **2Bj** sowie **2Bg** und **2Bi** deutlich verschieden.

*Infrarot-Spektren:* Das Vorhandensein der neu eingetretenen Gruppierungen wurde an Hand der in Tab. 2 zusammengestellten Gruppenfrequenzen in den IR-Spektren verfolgt (s. exp. Teil). Während Phthalimid und *N*-Benzoylphthalimid (**3**) zwischen 1600 und 1700  $\text{cm}^{-1}$  keine starke Bande zeigen, erscheint im Phthalimid-Komplex **2Bf** die stärkste Bande bei 1650  $\text{cm}^{-1}$ . Einerseits könnte die in **3** auftretende starke Bande bei 1720  $\text{cm}^{-1}$  im Metallkomplex zu niedrigerer Frequenz verschoben sein, andererseits könnte es sich um eine C=N-Bande handeln, die verstärkt auftreten dürfte, wenn das Phthalimid nicht über das N-Atom, sondern über ein Carbonyl-O-Atom an das  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Ion gebunden wäre, was nicht ausgeschlossen ist.

Tab. 2. Zur Identifizierung der neuen Verbindungen dienende Gruppenfrequenzen in den Infrarot-Spektren (im einzelnen gefundene Frequenzen siehe exp. Teil)

Atomgruppe	Frequenzbereich [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Komplex-Nr. (in Klammern Versuch Nr.)
P = N	1050 – 1200 <sup>19)</sup> 1332 <sup>30)</sup>	<b>2Ae</b> (1), <b>2Be</b> (2) <b>4</b> (6)
P = O	1250 – 1300 <sup>31)</sup>	<b>2Ag</b> (8), <b>2Bg</b> (9), <b>5</b> (11)
PPh <sub>3</sub>	1440, 525 <sup>32)</sup>	<b>2Be</b> (2), <b>2Bj</b> (15)
PPh <sub>3</sub> O	1195 <sup>33)</sup>	<b>2Ae</b> (1), <b>2Ak</b>
PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	850, 565 <sup>34)</sup>	<b>2Ai</b> (13), <b>2Ak</b> (16), <b>2Bi</b> (14), <b>2Bj</b> (15)
C – O – P	1030 – 1050 <sup>31)</sup>	<b>2Ag</b> (8), <b>2Bg</b> (9), <b>5</b> (11)
C = O (konj.)	1715, 1785 <sup>31)</sup>	<b>2Bf</b> (4), <b>3</b> (5)

Tab. 3. Massenspektrometrische Daten der Triphenylphosphanimide **2Ae** und **2Be**, des Phthalimids **2Bf** sowie der (Methylamido)dimethoxophosphate **2Ag** und **2Bg** (A = Massenzahl)

Komplex Nr.	A	Feldesorption Formel	Elektronenstoß		
			A	(rel. Int.) <sup>a)</sup>	Formel
<b>2Ae</b>	997	Cr(HNPPPh <sub>3</sub> )(TTP) <sup>+</sup>	278	(97)	PPh <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
	735	CrN(TTP) <sup>+</sup>	277	(100)	PPh <sub>3</sub> NH <sup>+</sup>
	721	Cr(TTP) <sup>+</sup>			
<b>2Be</b>	1000	Mn(HNPPPh <sub>3</sub> )(TTP) <sup>+</sup>	723	(44)	Mn(TTP) <sup>+</sup>
	723	Mn(TTP) <sup>+</sup>	276	(100)	PPh <sub>3</sub> N <sup>+</sup> b)
<b>2Bf</b>	869	Mn[N(CO) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ](TTP) <sup>+</sup>	724	(14)	Mn(TTP) <sup>+</sup>
			147	(100)	HN(CO) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>
<b>2Ag</b>	800, 769 (?)		755	(60)	CrCl(TTP) <sup>+</sup> c)
			755	(100)	Cr(TTP)Cl <sup>+</sup> c)
	734		360	(21)	Cr(TTP) <sup>2+</sup>
	720		139	(3)	MeNHPO(OMe) <sub>2</sub> <sup>+</sup>
			109	(8)	(MeO) <sub>2</sub> PO <sup>+</sup>
<b>2Bg</b>	848	Mn[NH <sub>2</sub> PO(OMe) <sub>2</sub> ](TTP) <sup>-</sup>	737	(15)	MnN(TTP) <sup>+</sup>
			723	(100)	Mn(TTP) <sup>+</sup>

a) Relative Intensität in %. – b) Zusammensetzung durch Hochauflösung bestätigt: ber. für <sup>12</sup>C<sub>18</sub><sup>1</sup>H<sub>15</sub><sup>31</sup>P<sup>14</sup>N 276.0942, gef. 276.0935 g/mol. – c) Artefakt (aus HCl im Restgas?).

**Massenspektren:** Wegen der Labilität der neuen Porphyrinkomplexe konnten allenfalls in den Felddesorptions-Massenspektren Ionen beobachtet werden, die Aufschluß über die Zusammensetzung der Moleküle gaben (siehe Tab. 3; Elektronenstoß-Massenspektren vermitteln nur Informationen über vorhandene Molekülteile). Die Molekülionen der Phosphanimide **2Ae** und **2Be** erschienen in protonierter Form, was bei organischen Aminen häufig ist; die von *Griffith*<sup>19)</sup> untersuchten Phosphanimide lassen sich auch in Substanz protonieren. Die (Methylamido)dimethoxophosphate **2Ag** und **2Bg** lieferten keine überzeugenden Daten. Möglicherweise zerstört das als labiler Axial-Ligand L' eingeschleppte Wasser die Komplexe beim Aufheizen, das ja auch bei der Feldionen-Desorption erfolgt. Eindeutige Massenspektren lieferten *N*-Benzoylphthalimid (**3**), (Benzoylimino)triphenylphosphoran (**4**) und (Methylamido)phosphorsäure-dimethylester (**5**) (s. Versuche 5, 6 und 11).

**NMR-Spektren:** <sup>1</sup>H-Kernresonanz-Daten sicherten die Identität des (Methylamido)phosphorsäure-dimethylesters (**5**). Die Übereinstimmung der von uns gefundenen Daten (s. Versuch 11) mit den von *Schmutzler*<sup>28)</sup> angegebenen ist in Anbetracht des geänderten Lösungsmittels befriedigend. Das <sup>31</sup>P-Kernresonanz-Signal des (Methylamido)dimethoxophosphat-Liganden konnte in **5** bei -14 ppm (gegen 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; Lit.<sup>28)</sup> -13.1 ppm) und mit einiger Mühe auch im Chromporphyrin Cr[NMePO(OMe)<sub>2</sub>](TTP) (**2Ag**) bei -12.9 ppm ausgemacht werden.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die finanzielle Förderung dieser Untersuchungen, Herrn Prof. Dr. J. Grobe für die Kernresonanz-Spektren sowie Herrn Priv.-Doz. Dr. J. J. Veith für die Massenspektren. Herrn Prof. Dr. R. Schmutzler danken wir für ein anregendes Gespräch.

## Experimenteller Teil

**Massenspektren:** Varian MAT-311A, Ionenquellentemperatur 200–250 °C, Direkteinlaß. – **IR-Spektren:** Perkin-Elmer 397, KBr-Preßlinge oder in NaCl-Fenstern. – **<sup>1</sup>H-NMR-Spektren:** Varian EM 360 L, 60 MHz, TMS interner Standard. – **<sup>31</sup>P-NMR:** Bruker WH 90, 100 MHz, P(OMe)<sub>3</sub> externer Standard. – **UV/Vis-Spektren:** Unicam SP 800 B in säurefreiem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder Toluol Uvasol der Fa. Merck. – **Hochspannungs-Elektrophorese:** Kammer nach *Pastuska*<sup>24)</sup> der Fa. Camag für 20 × 20 cm-Dünnschicht-Platten mit einer Hochspannungsquelle der Fa. Dr. Virus KG (max. 10 kV bei 200 mA; in der Regel 600 V ± ~20 V/cm). Grundelektrolyt: gesätt. Lösung von KCl (Merck, p. A.) in Methanol. – **Schmelzpunkte:** Gerät der Fa. Fisher-Johns, unkorrigiert. – **Elementaranalysen:** Analytische Laboratorien Malissa & Reuter, D-5250 Engelskirchen (AL), oder Herr F. Roth im mikrochemischen Laboratorium des Instituts für Organische Chemie der Techn. Hochschule Darmstadt (FR). Die Proben wurden jeweils i. Hochvak. bei 60 °C getrocknet.

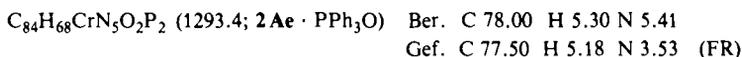
Folgende Firmen lieferten die verwendeten Chemikalien und chromatographischen Materialien: Merck-Schuchardt (Trimethylphosphit, Triphenylphosphan und Benzoylchlorid, jeweils zur Synthese); Merck [Pyridin reinst, Essigester, Ammonium-hexafluorophosphat, Phenol/Wasser Gemisch (10:1), DC-Fertigplatten Aluminiumoxid 150 F<sub>254</sub> (Typ T, 20 × 20 cm, Schichtdicke 0.25 mm, für Elektrophorese), DC-Alufolien Aluminiumoxid 60 F<sub>254</sub> (neutral, Typ E, Schichtdicke 0.2 mm für Dünnschichtchromatographie = DC), TLC-Kieselgel 60 GF<sub>254</sub> (für selbstbeschichtete Platten), Ninhydrin-Sprühreagens (0.1%)]]; Ega-Chemie (Triphenylphosphanoxid); Fluka (Phthalimid, Kaliumphthalimid, jeweils purum); Woelm Pharmaceuticals (Kieselgel, neutral, Akt.-Stufen II und III, für die Säulenchromatographie); BASF (Natriumhypochlorit-

Lösung, 13% aktives Chlor; Spende!). Trockenes Toluol wurde unter Stickstoff über Natrium destilliert, alle anderen Lösungsmittel wurden vor Gebrauch frisch destilliert.

Folgende Substanzen wurden nach den angegebenen Literatur-Vorschriften hergestellt: Nitrido[5,10,15,20-tetrakis(4-methylphenyl)porphyrinato]chrom(V) und -mangan(V), CrN(TTP) (**2Ad**)<sup>8</sup>) und MnN(TTP) (**2Bd**)<sup>9</sup>); *N*-Benzoylphthalimid (**3**)<sup>25</sup>); (Benzoylimino)triphenylphosphoran (**4**)<sup>26</sup>) aus Benzoylazid<sup>35</sup>) und Triphenylphosphan; (Methylamido)phosphorsäure-dimethylester (**5**) aus benzolischem HN<sub>3</sub> und P(OMe)<sub>3</sub><sup>27</sup>).

Die für die *Versuche 13–16* benötigten Chlorometallporphyrine, CrCl(TTP) (**2Aa**) oder MnCl(TTP) (**2Ba**), wurden aus CrOH(TTP) · 2 H<sub>2</sub>O (**2Ab**)<sup>8</sup>) oder MnOH(TTP) · H<sub>2</sub>O (**2Bb**)<sup>10</sup>) durch Umkristallisieren aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/2*N* HCl (20:1) erhalten und durch Vergleich ihrer UV/Vis-Spektren mit Literaturdaten für **2Aa** selbst<sup>6</sup>) oder das sehr verwandte MnCl(TTP) (**1Ba**)<sup>4</sup>) identifiziert [**2Aa**: λ<sub>max</sub> (log ε, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) = 605 (4.00), 564 (4.03), 527 (3.76), 449 (5.25), 398 (4.56), 361 (4.37) nm; **2Ba**: 621 (4.12), 580 (4.03), 533 (3.88), 478 (5.04), 426 (4.49, Schulter), 402 (4.70), 376 (4.78)].

Versuch 1: *Aqua*[5,10,15,20-tetrakis(4-methylphenyl)porphyrinato](triphenylphosphanimido)-chrom(III), Cr(NPPH<sub>3</sub>)(TTP) · H<sub>2</sub>O (**2Ae**): 100 mg (0.14 mmol) CrN(TTP) (**2Ad**) und 110 mg (0.42 mmol) PPh<sub>3</sub> wurden in trockenem Zustand durch langsames Aufheizen mittels Ölbad verschmolzen. Innerhalb 4 h wurde die Badtemp. auf 150°C gesteigert und anschließend 2 h i. Hochvak. überschüssiges PPh<sub>3</sub> absublimiert. Den abgekühlten Schmelzkuchen extrahierte man mit absol. Dioxan. Den Rückstand bildeten 22 mg CrOH(TTP) · 2 H<sub>2</sub>O (**2Ab**) (nach Trocknen bei 80°C; identifiziert durch UV/Vis- und IR-Spektrum<sup>8</sup>)). Das Filtrat wurde i. Vak. zur Trockne eingedampft und der Rückstand bei 60°C i. Hochvak. getrocknet: 134 mg violette, PPh<sub>3</sub>O enthaltende Plättchen von **2Ae**. – IR (KBr): 3430, 1640 (H<sub>2</sub>O); 1440, 1195, 730, 545 (PPh<sub>3</sub>O); 1120 (sst, P = N) cm<sup>-1</sup>.



Eine entsprechende Umsetzung in siedendem Toluol dauerte 24 h. Sie lieferte kein reineres Produkt.

Versuch 2: *Aqua*[5,10,15,20-tetrakis(4-methylphenyl)porphyrinato](triphenylphosphanimido)-mangan(III), Mn(NPPH<sub>3</sub>)(TTP) · H<sub>2</sub>O (**2Be**): Eine Lösung von 369 mg (0.50 mmol) MnN(TTP) (**2Bd**) in 300 ml trockenem Toluol wurde mit 656 mg (2.5 mmol) PPh<sub>3</sub> versetzt und unter N<sub>2</sub>-Überleiten 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand mit wenig absol. Ether gewaschen und aus säurefreiem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan (≈ 5:1) umkristallisiert: 397 mg (78%) blaugüne Kristalle. – IR (KBr): 3440, 1620–1650 (H<sub>2</sub>O); 1440, 995 (PPh<sub>3</sub>); 1130 (P = N) cm<sup>-1</sup>.



Versuch 3: *Hydrolyse von in situ bereitetem Mn(NPPH<sub>3</sub>)(TTP) mit quantitativer Erfassung der Produkte*: Eine Lösung von 25 mg (0.034 mmol) MnN(TTP) (**2Bd**) und 45 mg (0.17 mmol) PPh<sub>3</sub> in 60 ml Toluol wurde unter Rückfluß erhitzt, bis eine Probe der Lösung eine starke Bande bei 445 nm zeigte (ca. 3 h). Zweimal 30 ml dieser Lösung wurden mit 30 ml Wasser versetzt und 1 h bei 20°C intensiv gerührt. Die abgetrennte wäßr. Phase mischte man mit 30 ml Methanol, gab zur NH<sub>3</sub>-Bestimmung nach der Indophenol-Methode<sup>23</sup>) nacheinander 1 ml wäßrige Phenol-Lösung (10:1) sowie 2 ml NaOCl-Lösung hinzu und füllte mit Methanol/Wasser (1:1) auf 100 ml auf. In den beiden Proben fand man photometrisch 0.016 bzw. 0.0153 mmol (94 bzw. 90%) NH<sub>3</sub>. – Die Toluolphase jeder Probe wurde zur Trockne eingedampft und der Rückstand in Toluol aufgenommen. Bei der Chromatographie an einer Kieselgelsäule (Akt. III, neutral, 20 × 2 cm) mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde zunächst überschüssiges PPh<sub>3</sub> eluiert. Das grüne, am Säulenkopf verbliebene Ma-

terial wurde herausgenommen und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Methanol (9:1) gerührt, um das Mangan(III)-Porphyrin und das gebildete  $\text{PPh}_3\text{O}$  herauszulösen. Diese Lösung wurde eingengt, auf 8  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Platten aufgetragen und mittels Hochspannungselektrophorese getrennt (600 V, 35 min).  $\text{PPh}_3\text{O}$  verblieb in der Startzone, während das Mangan(III)-Porphyrin in Richtung Kathode lief. Elution der Startzone mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Entfernen des letzteren lieferte 8.1 mg (0.029 mmol, 85%)  $\text{PPh}_3\text{O}$ , das durch IR- und DC-Vergleich mit authentischem Material identifiziert wurde. – Die braungüne Zone wurde mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Methanol (5:1) eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels verblieben 18.9 mg eines grünen, kristallinen Gemischs von  $\text{MnCl}(\text{TTP})$  (**2Ba**) und  $\text{MnOMe}(\text{TTP})$  (**2Be**) (0.025 mmol, bez. auf 1:1-Gemisch = 74%), das an seinem charakteristischen UV/Vis-Spektrum erkannt wurde<sup>10</sup> [ $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 622, 584, 533, 475, 420 (Schulter), 403, 376 nm (rel. Intensität: IV > VII > VI > V > I > II > III; 622 nm typisch für **2Ba**, 420 nm für **2Be**)].

Versuch 4: *Phthalimido[5,10,15,20-tetrakis(4-methylphenyl)porphyrinato]mangan(III)*,  $\text{Mn}[\text{N}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4](\text{TTP})$  (**2Bf**): Eine Lösung von 100 mg (0.132 mmol)  $\text{MnCl}(\text{TTP})$  (**2Ba**) in 300 ml Toluol wurde mit einer Aufschlämmung von 278 mg (1.5 mmol) Kaliumphthalimid in 50 ml Toluol versetzt und 8 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abfiltrieren der Kaliumsalze wurde das Toluol i. Vak. entfernt und der Rückstand aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Aceton (6:1) umkristallisiert. – Man erhielt 91 mg (79%) grüne Kristalle. – IR (KBr): 1780, 1729 (m; CO), 1650 (sst, CN od.  $\text{CO}_2$ ), 1290 (sst,  $\text{CN}^{31}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{56}\text{H}_{40}\text{MnN}_5\text{O}_2$  (869.9) Ber. C 77.32 H 4.63 N 8.05 Gef. C 77.03 H 4.80 N 7.52 (FR)

Versuch 5: *Benzoylierende Spaltung von 2Bf*: Zu einer Lösung von 220 mg (0.25 mmol) **2Bf** und 0.2 ml (2.5 mmol) Pyridin in 70 ml absol. Toluol tropfte man unter Eiskühlung die Lösung von 0.29 ml (2.5 mmol) Benzoylchlorid in 2 ml Toluol, erhitze dann 1 h unter Rückfluß und ließ schließlich 18 h bei 20°C stehen. Nach dreimaligem Waschen der Toluolphase mit je 20 ml Wasser wurde das Toluol i. Vak. entfernt und der Rückstand nach Lösen in  $\text{CHCl}_3$  an einer Kieselgelsäule (Aktivität III, neutral, 40 × 3 cm) mit  $\text{CHCl}_3$ /*n*-Hexan (3:1 – 5:1) chromatographiert. Zunächst wurden 2 Fraktionen zu je 40 ml eluiert, die nach Geruch noch Benzoylchlorid enthielten. Anschließend wurde mit  $\text{CHCl}_3$  eluiert. Die zunächst auslaufenden etwa 50 ml wurden als Mischfraktion verworfen. Die dann auslaufenden 4 Portionen zu je etwa 50 ml enthielten nach DC-Analyse das erwartete *N-Benzoylphthalimid* (**3**). Sie wurden vereinigt und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand lieferte nach zweimaligem Umkristallisieren aus Ethanol 32 mg (51%) farblose Nadeln von **3**, Schmp. 168°C, in jeder Hinsicht identisch mit einer authentischen Probe<sup>25</sup>. – IR (KBr): 1785 (st), 1720 (sst; CO), 1700 (st; CO), 1300 (sst,  $\text{CN}^{31}$ )  $\text{cm}^{-1}$ . – MS: A = 251 [62%;  $\text{PhCON}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4^+$ ]; 105 [100;  $\text{PhCO}^+$ ]. – DC- $R_F$ -Wert: 0.44 an Kieselgel mit  $\text{CHCl}_3$ .

Das grüne Material am Kopf der Kieselgelsäule wurde mit  $\text{CHCl}_3$ /Methanol (10:1) eluiert; man erhielt nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. 178 mg (94%; bez. auf mittlere Molmasse) grüne Kristalle, die nach UV/Vis-Spektrum aus  $\text{MnCl}(\text{TTP})$  (**2Ba**) und  $\text{MnOMe}(\text{TTP})$  (**2Be**) bestanden [ $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{CHCl}_3$ /Methanol, 10:1): 621, 587, 531, 478, 418, 376 nm (rel. Intensität IV > VI > V > I > II > III; s. Versuch 3, dort gab es eine zusätzliche Bande bei 403 nm)].

Versuch 6: *Benzoylierende Spaltung von in situ bereitetem  $\text{Mn}[\text{NPPH}_3](\text{TTP})$* : Eine Lösung von 80 mg (0.11 mmol)  $\text{MnN}(\text{TTP})$  (**2Bd**) und 144 mg (0.55 mmol)  $\text{PPh}_3$  in 120 ml Toluol wurde 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf 20°C tropfte man langsam 0.2 ml (1.7 mmol) Benzoylchlorid in 10 ml Ether hinzu, ließ 16 h bei 20°C rühren, erhitze noch 3 h unter Rückfluß und entfernte das Toluol i. Vak. Die Lösung des Rückstandes in 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde an 10 Kieselgel-DC-Platten (20 × 20 cm) chromatographiert. Zur Identifizierung der einzelnen Zonen ließ man authentische Proben von  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{PhCOCl}$  und  $\text{PhCONPPH}_3$  (**4**) mitlaufen. Die Platten wurden zunächst mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  entwickelt; die zuerst laufende Zone enthielt ein Gemisch aus wenig  $\text{MnN}(\text{TTP})$  sowie überschüssigem  $\text{PPh}_3$  und  $\text{PhCOCl}$ . Anschließend entwickelte man mit

$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton}$  (10:1) eine mittlere Zone, die abgenommen und mit  $\text{CHCl}_3$  eluiert wurde. Nach Abziehen des  $\text{CHCl}_3$  erhielt man 28 mg (67%) rohes *N*-(Triphenylphosphoranyliden)benzamid [(Benzoylimino)triphenylphosphoran] (**4**), nach Umkristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  (5:1) Schmp.  $192^\circ\text{C}$ , identisch mit der authent. Verbindung<sup>26</sup>. – IR (KBr): 1595, 1560 (st, CO), 1445 (st,  $\text{PPh}_3$ ), 1320 (sst,  $\text{P}=\text{N}$ )  $\text{cm}^{-1}$ . – MS: A = 381 [13%;  $\text{PhCONPPh}_3^+$ ], 304 [100;  $\text{Ph}_3\text{PNCO}^+$ ]. – DC- $R_f$ -Wert: 0.48 an Kieselgel mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton}$  (10:1).

Die grünen Startzonen der Kieselgelplatten wurden abgenommen und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  eluiert. Nach Entfernen des  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i. Vak. erhielt man 72 mg (0.095 mmol; 86%) grüne Kristalle von  $\text{MnCl}(\text{TTP})$  (**2Ba**), die im UV/Vis-Spektrum mit dem in Versuch 3 beschriebenen Material übereinstimmen.

Versuch 7: *Benzoylierende Spaltung von in situ vorbereitetem Cr[NPPh<sub>3</sub>](TTP) (2Ae)*: Eine Lösung von 30 mg (0.041 mmol)  $\text{CrN}(\text{TTP})$  und 54 mg (0.21 mmol)  $\text{PPh}_3$  in 150 ml absol. Toluol wurde 24 h unter  $\text{N}_2$  und Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf  $20^\circ\text{C}$  tropfte man die Lösung von 0.2 ml (1.7 mmol) Benzoylchlorid in 5 ml absol. Toluol hinzu und erhitze weitere 5 h unter Rückfluß. Anschließend wurde das Toluol i. Vak. entfernt und der ölige Rückstand an einer Kieselgel-Säule (Akt. II, neutral,  $35 \times 2.5$  cm) chromatographiert. Überschüssiges  $\text{PPh}_3$  und  $\text{PhCOCl}$  sowie geringe Mengen von unumgesetztem  $\text{CrN}(\text{TTP})$  wurden als erste, leicht rosafarbene Fraktionen eluiert. Mit Dichlormethan/Aceton (9:1) eluierte man anschließend das gesuchte  $\text{PhCONPPh}_3$  (**4**). Nach Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisieren erhielt man 9.2 mg (59%) farblose Kristalle, Schmp.  $193^\circ\text{C}$ , die wie in Versuch 6 identifiziert wurden.

Die am Säulenkopf verbliebene blaugrüne Substanz wurde mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Methanol}$  (9:1) eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. isolierte man 28 mg (89%, bez. auf mittlere Molmasse) eines Gemischs von  $\text{CrCl}(\text{TTP})$  (**2Aa**) und  $\text{CrOH}(\text{TTP}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**2Ab**), das durch sein charakteristisches UV/Vis-Spektrum identifiziert wurde [ $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Methanol}$ , 9:1) = 606, 567, 525, 442, 436 (Schulter), 395 nm (rel. Intensitäten: IV > V > VI > I > II > III; 606, 442 nm typisch für **2Aa**, 436 nm typisch für **2Ab**)].

Versuch 8: *Aqua[(methylamido)dimethoxophosphato][5,10,15,20-tetrakis(4-methylphenyl)porphyrinato]chrom(III)*,  $\text{Cr}[\text{NMePO}(\text{OMe}_2)](\text{TTP}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**2Ag**): Eine Lösung von 0.90 g (1.23 mmol)  $\text{CrN}(\text{TTP})$  (**2Ad**) und 0.6 ml (5.1 mmol) frisch dest.  $\text{P}(\text{OMe})_3$  in 400 ml absol. Toluol wurde 12 h unter  $\text{N}_2$  und Rückfluß erhitzt. Der nach Entfernen von Toluol und  $\text{P}(\text{OMe})_3$  i. Vak. verbliebene Rückstand wurde aus Dichlormethan/Ethanol (10:1) umkristallisiert: 992 mg (92%) dunkelviolettes Pulver. – IR (KBr): 2840 (CH/NMe), 1240 ( $\text{P}=\text{O}$ , st, Schulter), 1040 (C–O–P)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta$  = –128.1 gegen ext.  $\text{P}(\text{OMe})_3$ , –12.9 gegen ext.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

$\text{C}_{51}\text{H}_{47}\text{CrN}_5\text{O}_4$  (876.9) Ber. C 69.85 H 5.40 N 7.99 P 3.53

Gef. C 70.11 H 5.65 N 7.81 P 3.23 (AL)

Versuch 9: *Aqua[(methylamido)dimethoxophosphato][5,10,15,20-tetrakis(4-methylphenyl)porphyrinato]mangan(III)*,  $\text{Mn}[\text{NMePO}(\text{OMe}_2)](\text{TTP}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**2Bg**): Eine Lösung von 1.5 g (2.03 mmol)  $\text{MnN}(\text{TTP})$  (**2Bd**) in 400 ml absol. Toluol wurde mit 0,75 ml (6.4 mmol) frisch dest.  $\text{P}(\text{OMe})_3$  3 h unter  $\text{N}_2$  und Rückfluß erhitzt. Der nach Entfernen von Toluol und  $\text{P}(\text{OMe})_3$  i. Vak. verbleibende Rückstand wurde aus Dichlormethan/Cyclohexan (1:1) zweimal umkristallisiert. Ausb. 1.55 g (87%) grüne Kristalle. – IR (KBr): 2840 (CH/NMe), 1230 ( $\text{P}=\text{O}$ , st, Schulter), 1050 (C–O–P), 990  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{51}\text{H}_{47}\text{MnN}_5\text{O}_4$  (879.9) Ber. C 69.62 H 5.38 N 7.96 P 3.52

Gef. C 69.76 H 5.20 N 7.42 P 3.46 (AL)

Versuch 10: *Hydrolyse von 2Ag*: Die Lösung von 500 mg (0.57 mmol) **2Ag** in 50 ml Essigester/Wasser (1:2) wurde 1 h bei  $20^\circ\text{C}$  gerührt. Aus der Essigesterphase erhielt man nach Eindampfen i. Vak. 387 mg (0.50 mmol, 88%) violette Kristalle von  $\text{CrOH}(\text{TTP}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**2Ab**), die nach IR-

und Elektronenspektrum mit authentischem Material<sup>8)</sup> identisch waren. – Die wäßrige Phase wurde i. Vak. eingedampft und das verbliebene grünbraune Öl einer DC-Analyse an einer Kieselgelkarte mit Dichlormethan/Ethanol/Pyridin (6:3:1) als Laufmittel unterworfen. Mit  $R_F = 0.74$  lief der blaugrüne Fleck eines Cr<sup>III</sup>-Porphyrins, mit  $R_F = 0.61$  der durch Hydrolyse entstandene (*Methylamido*)phosphorsäure-dimethylester (5).

Versuch 11: *Hydrolyse von Mn[NMepO(OMe)<sub>2</sub>](TTP) · H<sub>2</sub>O (2Bg) und Isolierung von 5*: Eine Lösung von 2.8 g (3.18 mmol) **2Bg** in 200 ml Wasser/Essigester/Eisessig (10:20:1) wurde 1 h bei 20 °C gerührt. Die organische Phase wurde i. Vak. entfernt und die ausgefallene grüne Substanz von der zurückbleibenden wäßrigen Phase abgesaugt. Die grüne Substanz bestand nach Trocknen i. Hochvak. bei 70 °C aus 2.19 g (86%) MnOAc(TTP) · H<sub>2</sub>O (**2Bh**), identisch mit dem Material aus Versuch 12. – Das wäßrige Filtrat wurde i. Vak. eingedampft, wobei ein grünelbes Öl zurückblieb. Dessen DC-Analyse entsprechend Versuch 10 zeigte mit  $R_F = 0.61$  das Vorliegen von MeNHPO(OMe)<sub>2</sub> (5) neben geringen Mengen eines grünen Mn<sup>III</sup>-Porphyrins mit  $R_F = 0.76$ . Das Öl wurde durch Hochspannungs-Dünnschicht-Elektrophorese an 5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Platten vom Manganporphyrin befreit. Dieses wanderte in Methanol bei 600 V in 40 min zur Kathode. 375 mg (0.31 ml, 2.7 mmol, 85%) des an der Startlinie verbliebenen farblosen Öls wurden nach Elution mit CHCl<sub>3</sub> und Abziehen des letzteren i. Vak. isoliert. Das Öl war in jeder Beziehung identisch mit authentischem **5**, das nach längerem Stehenlassen zu Kristallen vom Schmp. 31 °C (Lit.<sup>28)</sup> 30–31 °C erstarrte. – IR (Kap., NaCl): 3250 (NH), 2950 (CH), 2850 (CH/OMe), 1575 (NH), 1252 (st, P=O), 1038 (sst, C–O–P), 852, 830 cm<sup>-1</sup>. – <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = –127 gegen ext. P(OMe)<sub>3</sub>, –14 gegen ext. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 2.44 (dd; 3H, NMe,  $J_1 = 6$ ,  $J_2 = 13$  Hz); 3.50 (d; 6H, 2 OMe,  $J = 11.0$  Hz); 4.76 (m, 1H, NH). – MS: A = 139 [77%; MeNHPO(OMe)<sub>2</sub><sup>+</sup>], 110 [100; HPO(OMe)<sub>2</sub><sup>+</sup>].

Versuch 12: *Acetatoaqua[5,10,15,20-tetrakis(4-methylphenyl)porphyrinato]mangan(III)*, MnOAc(TTP) · H<sub>2</sub>O (**2Bh**): Eine Lösung von 50 mg (0.066 mmol) MnOH(TTP) · H<sub>2</sub>O (**2Bb**) in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde mit 5 ml Eisessig versetzt und 30 min bei 20 °C gerührt. Der i. Vak. eingedampfte und mit wenig Wasser gewaschene Rückstand wurde aus Dichlormethan/*n*-Hexan (10:1) unter Zugabe von 2–3 Tropfen Eisessig umkristallisiert. Nach Trocknen i. Hochvak. bei 80 °C 49 mg (93%) dunkelgrüne Kristalle. – IR (KBr): 3420 (breit, H<sub>2</sub>O), 1620 (ν<sub>as</sub>/CO), 1355 (ν<sub>s</sub>/CO), 695 (OCO) cm<sup>-1</sup>. – Das UV/Vis-Spektrum (s. Tab. 1) entspricht dem für **1Bh** beschriebenen<sup>12a)</sup>.

C<sub>50</sub>H<sub>41</sub>MnN<sub>4</sub>O<sub>3</sub> (800.9) Ber. C 74.99 H 5.16 N 7.00 Gef. C 74.73 H 4.85 N 6.88 (FR)

Versuch 13: *[5,10,15,20-Tetrakis(4-methylphenyl)porphyrinato](trimethylphosphit)chrom-(III)-hexafluorophosphat*, [Cr(TTP)P(OMe)<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub> (**2Ai**): Eine Lösung von 100 mg (0.132 mmol) CrCl(TTP) (**2Aa**) in 100 ml absol. Toluol wurde mit 0.3 ml (2.5 mmol) frisch dest. P(OMe)<sub>3</sub> versetzt und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand aus Dichlormethan/Ethanol (9:1) unter Zugabe einer Lösung von 212 mg (1.3 mmol) NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> in 3 ml Aceton kristallisiert. Ausb. 107 mg (82%) violette Plättchen. – IR (KBr): 1045 (st, C–O–P), 850 (sst, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), 565 (st, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) cm<sup>-1</sup>.

C<sub>51</sub>H<sub>45</sub>CrF<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub> (989.9) Ber. C 61.88 H 4.58 N 5.66 Gef. C 61.62 H 4.77 N 5.65 (FR)

Versuch 14: *[5,10,15,20-Tetrakis(4-methylphenyl)porphyrinato](trimethylphosphit)mangan-(III)-hexafluorophosphat*, [Mn(TTP)P(OMe)<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub> (**2Bi**): Eine Lösung von 100 mg (0.13 mmol) MnCl(TTP) (**2Ba**) in 70 ml absol. Toluol wurde mit 0.3 ml P(OMe)<sub>3</sub> wie in Versuch 13 umgesetzt und aufgearbeitet. Nach Kristallisation aus reinem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anstelle von Dichlormethan/Ethanol 108 mg (84%) dunkelgrüne Plättchen. – IR (KBr): 1045 (st, C–O–P), 850 (sst, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), 565 (st, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) cm<sup>-1</sup>.

C<sub>51</sub>H<sub>45</sub>F<sub>6</sub>MnN<sub>4</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub> (992.8) Ber. C 61.70 H 4.57 N 5.64 P 6.24  
Gef. C 61.11 H 4.42 N 5.60 (FR) P 6.50 (AL)

Versuch 15: [5,10,15,20-Tetrakis(4-methylphenyl)porphyrinato](triphenylphosphan)mangan(III)-hexafluorophosphat,  $[\text{Mn}(\text{TTP})\text{PPh}_3]\text{PF}_6$  (**2Bj**): Eine Lösung von 150 mg (0.198 mmol)  $\text{MnCl}(\text{TTP})$  (**2Ba**) und 210 mg (0.80 mmol)  $\text{PPh}_3$  in 300 ml Toluol wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt. Der nach Entfernen des Toluols i. Vak. verbleibende Rückstand wurde bei 80–100°C im Hochvak. von  $\text{PPh}_3$  befreit (ca. 5 h). Die erhaltene Kristallmasse wurde mit *n*-Hexan gewaschen und unter Zugabe von 245 mg (1.5 mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  in 4 ml Aceton aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umkristallisiert. Ausb. 199 mg (89%) schwarzgrüne Plättchen. – IR (KBr): 1440, 995, 525 ( $\text{PPh}_3$ ), 840, 565 ( $\text{PF}_6^-$ ).

$\text{C}_{66}\text{H}_{51}\text{F}_6\text{MnN}_4\text{P}_2$  (1131.0) Ber. C 70.09 H 4.55 N 4.95 P 5.48  
Gef. C 69.36 H 4.52 N 5.29 (FR) P 5.47 (AL)

Versuch 16: [5,10,15,20-Tetrakis(4-methylphenyl)porphyrinato]bis(triphenylphosphanoxid)-chrom(III)-hexafluorophosphat,  $[\text{Cr}(\text{TTP})(\text{OPPh}_3)_2]\text{PF}_6$  (**2Ak**): Eine Lösung von 100 mg (0.13 mmol)  $\text{CrCl}(\text{TTP})$  (**2Aa**) und 140 mg (0.50 mmol)  $\text{PPh}_3\text{O}$  in 150 ml Toluol wurde mit 163 mg (1.0 mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  in 5 ml Ethanol versetzt und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Der nach Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. erhaltene, mit wenig *n*-Hexan gewaschene Rückstand lieferte nach Umkristallisieren aus Dichlormethan/*n*-Hexan 124 mg (67%) violette Kristalle. – IR: 1435, 1160 (sst), 1120, 550 ( $\text{PPh}_3\text{O}$ ), 840, 565 ( $\text{PF}_6^-$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{84}\text{H}_{66}\text{CrF}_6\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_3$  (1422.4) Ber. C 70.94 H 4.68 N 3.94 P 6.53  
Gef. C 70.14 H 4.81 N 3.70 P 8.15 (AL)

- 1) 1a) XXXIII. Mittell.: s. Lit.<sup>10)</sup>. – 1b) Teil der Dissertation C. Dreher, Technische Hochschule Darmstadt 1983.
- 2) 2a) A. D. Adler, F. R. Longo, F. Kampas und J. Kim, J. Inorg. Nucl. Chem. **32**, 2443 (1970). – 2b) D. A. Summerville, R. D. Jones, B. M. Hoffman und F. Basolo, J. Am. Chem. Soc. **99**, 8195 (1977).
- 3) E. B. Fleischer, J. M. Palmer, T. S. Srivastava und A. Chatterjea, J. Am. Chem. Soc. **93**, 3162 (1971).
- 4) R. R. Gaughan, D. F. Shriver und L. J. Boucher, Proc. Nat. Acad. Sci. USA **72**, 433 (1975).
- 5) C. L. Hill und B. Schardt, J. Am. Chem. Soc. **102**, 6374 (1980).
- 6) J. T. Groves, W. J. Kruper jr., R. C. Haushalter und W. M. Butler, Inorg. Chem. **21**, 1363 (1982).
- 7) J. W. Buchler, K. L. Lay, L. Castle und V. Ullrich, Inorg. Chem. **21**, 842 (1982).
- 8) J. W. Buchler, C. Dreher, K. L. Lay, A. Raap und K. Gersonde, Inorg. Chem. **22**, 879 (1983).
- 9) J. W. Buchler, C. Dreher und K. L. Lay, Z. Naturforsch., Teil B **37**, 1155 (1982).
- 10) J. W. Buchler und C. Dreher, Z. Naturforsch., Teil B **39**, 222 (1984).
- 11) J. T. Groves und W. J. Kruper jr., J. Am. Chem. Soc. **101**, 7613 (1979).
- 12) 12a) M. J. Camenzind, F. J. Hollander und C. L. Hill, Inorg. Chem. **21**, 4301 (1982). – 12b) J. A. Smegal und C. L. Hill, J. Am. Chem. Soc. **105**, 2920 (1983). – 12c) J. A. Smegal, B. C. Schardt und C. L. Hill, J. Am. Chem. Soc. **105**, 3510 (1983). – 12d) J. A. Smegal und C. L. Hill, J. Am. Chem. Soc. **105**, 3515 (1983), und dort zit. Lit.
- 13) J. T. Groves, W. J. Kruper jr. und R. C. Haushalter, J. Am. Chem. Soc. **102**, 6375 (1980).
- 14) J. W. Buchler, C. Dreher, K. L. Lay, Y. J. A. Lee und W. R. Scheidt, Inorg. Chem. **22**, 888 (1983).
- 15) C. L. Hill und F. J. Hollander, J. Am. Chem. Soc. **104**, 7318 (1982).
- 16) J. T. Groves, T. Takahashi und W. M. Butler, Inorg. Chem. **22**, 884 (1983).
- 17) J. T. Groves und T. Takahashi, J. Am. Chem. Soc. **105**, 2073 (1983).
- 18) Verwendete Abkürzungen:  $(\text{TPP})^{2-}$  bzw.  $(\text{TTP})^{2-}$ : Dianionen des 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrins oder 5,10,15,20-Tetra-*p*-tolylporphyrins.
- 19) D. Pawson und W. P. Griffith, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1975**, 417.
- 20) F. L. Phillips und A. C. Skapski, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 49.
- 21) J. W. Buchler, K. L. Lay und K. Oesten, unveröffentlichte Versuche.
- 22) J. T. Groves, persönliche Mitteilung.
- 23) 23a) A. D. Orr, Anal. Chem. **69**, 368 (1926). – 23b) D. D. van Slyke und A. Hiller, J. Biol. Chem. **102**, 499 (1933). – 23c) H. Borsook, J. Biol. Chem. **110**, 482 (1935).
- 24) Handelsübliche Bezeichnung der bei CAMAG, Berlin, erhältlichen Ausrüstung.

- 25) A. W. Titherley und W. L. Hicks, J. Chem. Soc. **89**, 708 (1906).  
26) H. Staudinger und E. Hauser, Helv. Chim. Acta **4**, 876 (1922).  
27) M. J. Kabachnik und V. A. Gilyarov, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk **1961**, 816.  
28) O. Schlak, W. Stadelmann, O. Stelzer und R. Schmutzler, Z. Anorg. Allg. Chem. **419**, 275 (1976).  
29) M. Gouterman in The Porphyrins (D. Dolphin, ed.), Vol. III, S. 1 – 165, Academic Press, New York 1978.  
30) W. Wiegräbe und H. Bock, Chem. Ber. **101**, 1414 (1968).  
31) M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie, Thieme, Stuttgart 1979.  
32) J. W. Buchler und K. Rohbock, J. Organomet. Chem. **65**, 223 (1974).  
33) K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 3. Aufl., Wiley, New York 1978.  
34) J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, Schwingungsfrequenzen I, Thieme, Stuttgart 1979.  
35) G. Powell, J. Am. Chem. Soc. **51**, 2436 (1929).

[297/83]