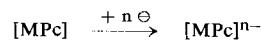


Reduktion des Phthalocyanins zu Tri- und Tetrolithiumphthalocyanin

Von Dr. R. Taube und Dipl.-Chem. P. Meyer

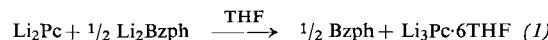
Institut für Anorganische Chemie der Universität Greifswald

Wie wir fanden, lassen sich Übergangsmetallphthalocyanine (MPc) in Tetrahydrofuran (THF) mit Lithium, Natrium oder Radikal anionen aromatischer Verbindungen mehrstufig reduzieren [1]:



Die entstehenden anionischen Phthalocyaninkomplexe können als wohlkristallisierte tetrahydrofuranhaltige Lithiumsalze isoliert werden [2]. Um die Konstitution dieser neuen elektronenreichen Komplexe zu verstehen, galt es zu klären, ob der Ligand Pc^{2-} selbst reduzierbar ist [3].

Setzt man Dilithiumphthalocyanin (Li_2Pc) [4], bei dem also nur eine Reduktion des Phthalocyaninsystems möglich ist [5], in Tetrahydrofuran mit Dilithiumbenzophenon (Li_2Bzph) um, so erhält man Trilithiumphthalocyanin (1).



Diese Verbindung bildet violettblaue glänzende Nadeln, löst sich in THF und Acetonitril mit intensiv blauer Farbe, kann aus THF umkristallisiert werden und verbraucht in THF ein Atom Jod. Bei 293°K ist $\chi_g = +(1,15 \pm 0,01) \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$. Daraus folgt $\mu_{\text{eff}} = 2,09 \pm 0,01 \text{ B.M.}$

Mit überschüssigem Li_2Bzph erhält man Tetrolithiumphthalocyanin (2).



Diese Verbindung bildet olivgrüne Kristalle mit gelbem Oberflächenglanz, ist in THF und Acetonitril nur wenig mit intensiv violetter Farbe löslich, Jodverbrauch in THF zwei Atome, χ_g (bei 293°K) = $-(0,05 \pm 0,02) \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ entsprechend $\mu_{\text{eff}} = 1,36 \pm 0,02 \text{ B.M.}$

Die Verbindungen (1) und (2) sind sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich, geben bei 250°C im Vakuum das THF quantitativ ab und sind ebenso wie Li_2Pc Elektrolyte, was durch Überführungsversuche in Acetonitril bewiesen wurde. Die Konstitution entspricht den Formeln $\text{Li}_2[\text{LiPc}] \cdot 6\text{THF}$ bzw. $\text{Li}_3[\text{LiPc}] \cdot 8\text{THF}$.

Nach der einfachen LCAO-MO-Theorie besetzen die aufgenommenen Elektronen das tiefste unbesetzte Energieniveau im Komplex. Das ist bei D_{4h} -Symmetrie das zweifach entartete, schwach antibindende π -Elektronenniveau $6e_g$ des Phthalocyanins [5]. Danach müßte (2) eine $(6e_g)^2$ -Besetzung

Symmetrierniedrigung resultieren, die zur Aufhebung der Entartung im $6e_g$ -Niveau führen würde.

Eingegangen am 5. September 1966 [Z 325]

[1] $\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn}$; $\text{Pc} = \text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8$; $n = 1-4$ oder 5.

[2] R. Taube, Chem. Zvesti 19, 215 (1965).

[3] Die Elektronenaffinität des Phthalocyanin-Anions Pc^{2-} ist auch für die elektrischen und katalytischen Eigenschaften der Phthalocyanine von Bedeutung.

[4] P. A. Barrett, D. A. Frye u. R. P. Linstead, J. chem. Soc. (London) 1938, 1157.

[5] R. Taube, Z. Chem. 6, 8 (1966).

[6] J. W. Dodd u. N. S. Hush, J. chem. Soc. (London) 1964, 4607.

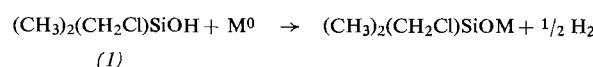
[7] L. C. Snyder, J. phys. Chem. 66, 2299 (1962).

Synthese und Reaktionen von Lithium-chlormethyldimethylsilanolat

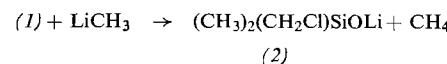
Von Doz. Dr. M. Wieber und Dr. C. D. Frohning

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

Alkali-trimethylsilanolate sind durch Einwirkung von Alkalimetall auf Trimethylsilanol darstellbar. Es gelingt nicht, diese Reaktionsweise auf das organofunktionelle Chlormethyldimethylsilanol (1) zu übertragen [1], da der entstehende



Wasserstoff eine Abspaltung des Halogens verursacht. Durch Verwendung stöchiometrischer Mengen Methylolithium (in Äther, Eiskühlung) kann diese Folgereaktion jedoch verhindert werden. Man erhält unter Methanentwicklung mit fast



quantitativer Ausbeute Lithium-chlormethyldimethylsilanolat (2) als einen in Äther kaum löslichen Niederschlag. Die Verbindung (2) ist ein farbloses Pulver ($\text{Fp} = 208-210^\circ\text{C}$, Zers.), das bei $200^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr unter teilweiser Zersetzung sublimiert werden kann. Die Zusammensetzung der Substanz wurde durch Elementaranalyse, Säureäquivalentsbestimmung, IR- und ^1H -NMR-Spektren (Varian A 60, 5% Lsg. in CHCl_3 , Tetramethylsilan als innerer Standard) bestimmt. Im ^1H -NMR-Spektrum finden sich erwartungsgemäß zwei Signale bei $\tau = 7,22$ und $\tau = 9,93$, deren Flächen sich wie 1:3 verhalten.

Tabelle 1. Organofunktionelle Heterosiloxane aus Lithium-chlormethyldimethylsilanolat.

Reaktion [a] von (2) mit	Mol-verh.	Produkt	Ausb. [%]	Kp [$^\circ\text{C}/12$ Torr]	^1H -NMR (τ)	
					Si— CH_3 Ge— CH_3	— CH_2
$(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$	1:1		80	62	9,87	7,4
$(\text{CH}_2\text{Cl})(\text{CH}_3)_2\text{GeCl}$	1:1		74	96	9,6 9,85	— 7,4
$(\text{CH}_2\text{Cl})(\text{CH}_3)\text{GeCl}_2$	1:2		68	147	9,5 9,8 9,3	7,0 7,3 7,0

[a] 24 Std. in siedendem Äther.

und gemäß der Hundschen Regel einen Triplett-Grundzustand besitzen. Das gefundene magnetische Moment spricht jedoch für einen Singulett-Zustand. Dieser soll sich im Mehrlektronenschema bei Berücksichtigung der Konfigurationswechselwirkung ergeben [6], könnte aber auch aus einer durch eine geometrische Instabilität [7] des Komplexes bedingt

Die Verbindung (2) dient als Ausgangsmaterial zur gezielten Synthese der bisher unbekannten organofunktionellen Heterosiloxane, was Tabelle 1 an drei Beispielen zeigt.

Eingegangen am 6. September 1966 [Z 324]

[1] M. Schmidt u. M. Wieber, Chem. Ber. 96, 1016 (1963).