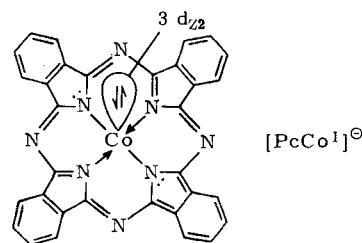


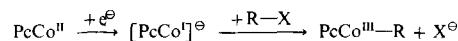
# Kobalt(I)-phthalocyanin-Salze, in neutralem Medium stabile „supernucleophile“ Vitamin-B<sub>12</sub>-Modellsubstanzen<sup>[\*\*]</sup>

Von Heiner Eckert und Ivar Ugi<sup>[\*]</sup>

Salze des Metallphthalocyanin-Anions  $[\text{PcM}]^{\ominus}$  mit einem Zentralatom in niedriger Oxidationsstufe und d<sup>8</sup>-Konfiguration mit überwiegend vom 3d<sub>z2</sub>-Orbital gebildeten 2a<sub>1g</sub>-Orbitalen.



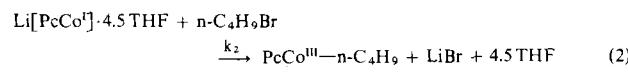
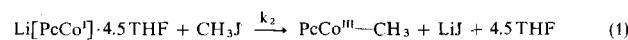
tal, wie  $\text{Li}_2[\text{PcFe}] \cdot 5.5 \text{ THF}$ <sup>[1]</sup> und  $\text{Li}[\text{PcCo}] \cdot 4.5 \text{ THF}$ , bilden in THF mit Alkyhalogeniden in einer Substitutionsreaktion stabile Organometallphthalocyanine<sup>[2]</sup>



Wir fanden kürzlich, daß das gegenüber Sauerstoff und Wasser stark empfindliche, bei deren Ausschluß jedoch völlig beständige  $\text{Li}[\text{PcCo}] \cdot 4.5 \text{ THF}$  mit Alkoholen (Äthanol, Methanol) stabile, neutrale Lösungen bildet und darin „supernucleophile“ Eigenschaften hat, welche bei vorangegangenen Untersuchungen in THF nicht beobachtet worden waren.

Anionische Komplexe mit formal negativ geladenen, stark nucleophilen Übergangsmetall-Zentralatomen und hohen Werten der relativen Nucleophilie ( $n_{\text{CH}_3} > \text{ca. } 10$ ; vgl. dazu Tabelle 2) bezeichnet man als „Supernucleophile“<sup>[3]</sup>. Die relative Nucleophilie wird aus der Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  der Methylierungsreaktion errechnet (Tabelle 1 und 2).

Tabelle 1. Konduktometrisch ermittelte kinetische Daten der folgenden Reaktionen 2. Ordnung:



in Methanol bei 25°C.

	Reaktion mit	
	$\text{CH}_3\text{J}$	$\text{n-C}_4\text{H}_9\text{Br}$
Geschwindigkeitskonstante $k_2$ [ $1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ]	bei 0°C	0.37
	bei 25°C	7.4
Aktivierungs-enthalpie $\Delta H^{\ddagger}$ [kcal/mol]		18.7
Aktivierungs-entropie $\Delta S^{\ddagger}$ [cal K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ]		7.0

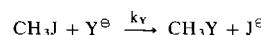
[\*] Dipl.-Chem. H. Eckert und Prof. Dr. I. Ugi

Laboratorium für Organische Chemie der Technischen Universität  
8 München 2, Arcisstraße 21

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – Wir danken Herrn Dr. D. Lenoir für die freundliche Hilfe bei den konduktometrischen Untersuchungen.

$[\text{PcCo}^{\text{I}}]^{\ominus}$  wird aus  $\text{PcCo}^{\text{II}}$  durch Reduktion mit Dilithium-benzophenon oder Naphthalin-natrium in THF bei 20°C dargestellt<sup>[2]</sup>. Das blaue  $\text{PcCo}^{\text{II}}$  ist in allen gängigen Lösungsmitteln praktisch unlöslich, während  $\text{Li}[\text{PcCo}^{\text{I}}]$  sowie  $\text{Na}[\text{PcCo}^{\text{I}}]$  in Methanol, Äthanol, Isopropanol, Acetonitril, DMSO, DMF,

Tabelle 2. Relative Nucleophilie  $n_{\text{CH}_3}$  nach Pearson<sup>[4]</sup> für Reaktionen vom Typ



$n_{\text{CH}_3}$  ist definiert als  $\log(k_Y/k_{\text{CH}_3\text{OH}})$ .  $k_Y$  ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante 2. Ordnung für die Methylierung des Nucleophils Y mit  $\text{CH}_3\text{J}$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$  bei 25°C (für  $[\text{PcCo}^{\text{I}}]^{\ominus}$  gilt  $k_Y = k_2$ );  $k_{\text{CH}_3\text{OH}}$  die entsprechende Konstante für die Solvolyse von  $\text{CH}_3\text{J}$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$  beträgt  $1.3 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Nucleophil Y	$n_{\text{CH}_3}$	Lit.
$\text{CH}_3\text{OH}$	0.00	[4]
$\text{Cl}^{\ominus}$	4.37	[4]
$\text{Br}^{\ominus}$	5.79	[4]
$\text{CN}^{\ominus}$	6.70	[4]
$\text{J}^{\ominus}$	7.42	[4]
$\text{S}_2\text{O}_3^{\text{2}\ominus}$	8.95	[4]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^{\ominus}$	9.92	[4]
$[\text{PcCo}^{\text{I}}]^{\ominus}$ [a]	10.8	
Cobaloxime <sub>s</sub> [a]	10.5–14.3 [b]	[3, 5]
Vitamin B <sub>12s</sub> [a]	14.4 [b]	[3]

[a] Enthält  $\text{Co}^{\text{I}}$ .

[b] Bei 30°C bestimmt.

Aceton und Pyridin gut mit grüner Farbe löslich sind. In kaltem THF und Dioxan lösen sie sich nur wenig und können aus diesen Lösungsmitteln umkristallisiert werden.

Das Ion  $[\text{PcCo}^{\text{I}}]^{\ominus}$  ist, im Gegensatz zu den nur in alkalischem Medium beständigen Cobaloxime<sub>s</sub>-Derivaten und Vitamin B<sub>12s</sub> (diese enthalten ebenfalls  $\text{Co}^{\text{I}}$ ), auch in neutraler, protonischer Lösung stabil.

Eingegangen am 12. September 1974, ergänzt am 21. Januar 1975 [Z 188]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

$[\text{PcCo}^{\text{I}}]^{\ominus}$ : 14516-90-6 /  $\text{CH}_3\text{J}$ : 74-88-4 /  $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{Br}$ : 109-65-9 /  $\text{PcCo}^{\text{III}}-\text{CH}_3$ : 18974-07-7 /  $\text{PcCo}^{\text{III}}-\text{n-C}_4\text{H}_9$ : 54774-62-8.

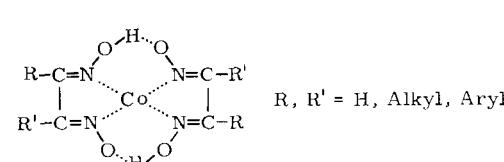
[1]  $\text{Pc}$  = Phthalocyanin, THF = Tetrahydrofuran.

[2] R. Taube, H. Drevs u. T. Duc-Hiep, Z. Chem. 9, 115 (1969).

[3] G. N. Schrauzer u. E. Deutsch, J. Amer. Chem. Soc. 91, 3341 (1969).

[4] R. G. Pearson, H. Sobel u. J. Songstad, J. Amer. Chem. Soc. 90, 319 (1968).

[5] Die Kobalt(II)-Komplexe des Typs



wurden von Schrauzer<sup>[3]</sup> Cobaloxime genannt. Die relative Nucleophilie der Cobaloxime mit  $\text{Co}^{\text{I}}$  (auch als Cobaloxime, bezeichnet) ist stark abhängig von der Art der Substituenten R und R', insbesondere von deren induktivem Effekt. So beträgt  $n_{\text{CH}_3}$  für Bis(glyoxalato)kobalt(II) 10.5 und für Bis(butandionato)kobalt(II) 13.3 (beide Komplexe haben als axiale Liganden Tri-n-butylphosphan).