

Bei 40°C und 40 bar CO entsteht aus (1) unter Öffnung beider Mn—Fe-Bindungen der Metallacyclopophosphor-Komplex $C_5H_5(CO)_2MnPC_6H_5)Fe_2(CO)_8^{[5]}$, der ebenfalls unter 1 bar N_2 bei 80°C vollständig in (1) übergeht.

Mit Triphenylphosphoran reagiert (1) analog: In Toluol-Lösungen, die (1) und PPh_3 in äquimolaren Mengen enthalten, liegt bei 50°C das Addukt (2b) zu 73% vor, bei 80°C sind dagegen nur mehr 31% (2b) neben 69% (1) im Gleichgewicht vorhanden. Die Additionsreaktion von (1) mit PPh_3 ist von 2. Ordnung, ihre Aktivierungsenthalpie klein; der Zerfall von (2b) zu (1) und PPh_3 ist von 1. Ordnung, die Aktivierungsenthalpie beträgt $\Delta H^\ddagger = 115 \text{ kJ mol}^{-1}$. Insgesamt ist die Öffnung des Clusters (1) zu (2b) mit $\Delta H = -81 \text{ kJ mol}^{-1}$ exotherm. Daß die Struktur des Adduktes (2b) der von (2a)^[4] analog ist, wurde durch Röntgen-Strukturanalyse^[6] bewiesen.

Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten sind unter Schutzgas in wasserfreien Lösungsmitteln auszuführen [Massenspektrum: Atlas CH 7, Direkteinlaß; Strukturbestimmung: Diffraktometer Syntex P 3, λ -Mo = 71.069 pm, Graphit-Monochromator; Lösung: Syntex XTL, konventionell; kinetische Daten: Cary 17-UV-Spektrometer].

Synthese von (2b): 300 mg (0.532 mmol) (1) und 1 g (3.8 mmol) PPh_3 werden in 200 ml Toluol 20 h bei 40°C gerührt. Die ursprünglich rote Lösung nimmt dabei allmählich die grüne Farbe des Komplexes (2b) an. Das Rohprodukt wird auf 5 g Silicagel aufgezogen und bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Chromatographie bei -10°C (Säule 20 × 2.5 cm, Silicagel Merck 0.063–0.200 mm, Pentan) mit *n*-Pentan/Toluol (1:1) liefert neben wenig gelbem Vorlauf eine breite grüne Zone von (2b); unumgesetztes (1) kann anschließend mit *n*-Pentan/Toluol (1:2) ausgewaschen werden. Umkristallisieren aus 5 ml CH_2Cl_2 und 5 ml *n*-Pentan ergibt 380 mg (86.5%) analysenreines (2b) als grüne Kristalle, $F_p = 153^\circ\text{C}$ (Rotfärbung ab 80°C). Im Massenspektrum von (2b) beobachtet man nur das Molekülion von (1) und dessen Fragmente.

Eingegangen am 23. Oktober 1978 [Z 124]

[1] Übersicht: E. L. Muetterties, Angew. Chem. 90, 577 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 545 (1978); Science 196, 839 (1977); H. Vahrenkamp, Struct. Bonding (Berlin) 32, 1 (1977); J. R. Shapley, Strem Chem. 6, 3 (1978).

[2] Bei $Os_3(CO)_{10}H_2$ wurde eine reversible Addition von CO unter Anlagerung an eine Metall-Metall-Mehrachsfachbindung beobachtet: A. J. Deeming, S. Hasso, J. Organomet. Chem. 88, C 21 (1975); J. R. Shapley, J. B. Keister, M. R. Churchill, B. G. De Boer, J. Am. Chem. Soc. 97, 4145 (1975); J. B. Keister, J. R. Shapley, ibid. 98, 1056 (1976). – Bei $[Rh_{12}(CO)_{30}]^{12-}$ wurde ebenfalls reversible CO-Addition gefunden, deren Mechanismus unbekannt ist: P. Chini, S. Martinengo, Inorg. Chim. Acta 3, 299 (1969).

[3] G. Huttner, A. Frank, G. Mohr, Z. Naturforsch. B 31, 1161 (1976).

[4] G. Huttner, G. Mohr, A. Frank, Angew. Chem. 88, 719 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 687 (1976).

[5] G. Huttner, G. Mohr, P. Friedrich, H.-G. Schmid, J. Organomet. Chem. 160, 59 (1978).

[6] Raumgruppe $P2_1/c$, $Z=4$; $a=1262$, $b=1586$, $c=1737$ pm, $\beta=92.99^\circ$; $R_1=0.058$; Fe—Mn 291, Fe—Fe 278, Fe— PPh_3 214, 223, Mn— PPh_3 223 pm.

Katalytische Alkylierung von Benzol mit CO und H_2 : Eine homogene katalysierte Fischer-Tropsch-Synthese

Von Gisela Henrici-Olivé und Salvador Olivé^[*]

Benzolderivate $C_6H_5(CH_2)_nH$ mit $n=1-5$ (Maximum bei $n=2$) bilden sich entsprechend einer Fischer-Tropsch-Synthese, wenn eine homogene Lösung von $W(CO)_6$ und $AlCl_3$ in Benzol bei 200°C unter Druck mit CO und H_2 umgesetzt wird. Xylool entsteht dabei nicht; in der Gasphase findet man aber kleine Mengen von Methan, Ethan und Ethylen. Die Ausbeute an Alkylbenzolen steigt, wenn ein chelatbildendes tertiäres Phosphoran, z. B. Ethylenbis(diphenylphosphoran) (diphos) oder Bis(2-diphenylphosphinoethyl)phenylphosphoran (triphos), im Molverhältnis Phosphoran/Wolfram von 1–2 zugegeben wird. Ausbeutewerte, ausgedrückt als Katalysator-Umsatz („Turnover“, d. h. zu Alkylketten umgesetzte mol CO pro mol $W(CO)_6$), zeigt Tabelle 1. Unter vergleichbaren Bedingungen nimmt der Umsatz etwa linear mit dem Druckverhältnis p_{H_2}/p_{CO} zu. Kontrollversuche ohne $W(CO)_6$ oder ohne $AlCl_3$ ergaben, daß beide Komponenten notwendig sind.

Tabelle 1. Katalysator-Umsatz („Turnover“) bei der durch $W(CO)_6$ katalysierten Bildung von Alkylbenzolen aus C_6H_6 , CO und H_2 als Funktion des Druckverhältnisses p_{H_2}/p_{CO} . $[W(CO)_6] = [\text{triphos}] = 4.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$; $[AlCl_3] = 0.25 \text{ mol/l}$; $T = 200^\circ\text{C}$; $t = 3 \text{ h}$.

p_{CO} [atm]	p_{H_2} [atm]	p_{H_2}/p_{CO}	Umsatz CO/W
100	20	0.2	7
11	9	0.8	38
60	60	1.0	11 [a]
60	60	1.0	44
60	60	1.0	82 [b]
10	30	3.0	105
20	100	5.0	230

[a] Ohne Phosphoran. [b] $t = 14 \text{ h}$.

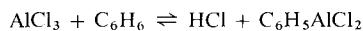
Die Reaktionsgeschwindigkeit wird bei längerer Reaktionsdauer geringer: nach 14 h ist der Umsatz nur etwa zweimal so hoch wie nach 3 h (Tabelle 1). Der Katalysator $W(CO)_6$ ist am Ende der Reaktion quantitativ in der Lösung enthalten. Die Geschwindigkeitsverminderung wird wahrscheinlich durch Verlust an $AlCl_3$ hervorgerufen, das in festen Nebenprodukten (anellierte Aromaten durch Friedel-Crafts-Reaktion) eingeschlossen wird.

Die umgekehrte Proportionalität zwischen Umsatz und CO-Druck weist darauf hin, daß vor der Bildung der eigentlich aktiven Spezies CO-Liganden abdissoziieren müssen – ähnlich wie es von der Hydroformylierungs-Katalyse bekannt ist^[11]. Das Phosphoran dürfte dazu dienen, die aktive Spezies in Lösung zu halten. Andere Metallcarbonyle, z. B. $Rh_6(CO)_{16}$, $Ru_3(CO)_{12}$, $Cr(CO)_6$ und $Co_2(CO)_8$, katalysieren die Reaktion ebenfalls, jedoch mit in dieser Reihenfolge abnehmender Aktivität.

Die Insertion von CO in eine durch $AlCl_3$ destabilisierte aromatische C—H-Bindung wurde schon 1897 von Gattermann et al.^[12] beschrieben; Heck^[3] gelang die Einschiebung von CO in die C—X-Bindung halogenierter Arene mit $Ni(CO)_4$; Casey et al.^[14] konnten den Phenylliganden des Komplexes $[(CO)_5WC_6H_5]^-$ carbonylieren. In keinem Fall wurde jedoch die eingeschobene $>C=O$ -Gruppe zu $—CH_2—$ reduziert, was offensichtlich die Voraussetzung für weiteres Kettenwachstum nach dem Fischer-Tropsch-Mechanismus gewesen wäre.

[*] Dr. G. Henrici-Olivé, Prof. Dr. S. Olivé
Monsanto Triangle Park Development Center, Inc.
P.O. Box 12274, Research Triangle Park, N.C. 27709 (USA)

Wir nehmen an, daß sich bei der von uns untersuchten Reaktion HCl, welches nach



entsteht, oxidativ an ein Wolfram-Zentrum anlagert; dafür spricht, daß die katalytische Reaktion durch HCl-Fänger wie CaCO_3 inhibiert wird. Liganden austausch zwischen dem Wolfram-Zentrum und $\text{C}_6\text{H}_5\text{AlCl}_2$ (Cl gegen C_6H_5) erzeugt eine Aryl-Wolfram-Spezies, wo koordiniertes CO in die Metall-Kohlenstoff-Bindung eingeschoben wird. Die weiteren Schritte der Alkylbenzol-Synthese können analog dem für die heterogen katalysierte Fischer-Tropsch-Reaktion vorgeschlagenen Mechanismus^[5] verlaufen.

Das Wachstum der Alkylketten nach einem Fischer-Tropsch-Mechanismus ist aus der Kettenlängenverteilung ersichtlich. Die Primärprodukte der „klassischen“ Fischer-Tropsch-Reaktion haben eine Schulz-Flory-Verteilung^[5a, c]. Tabelle 2 zeigt die Kettenlängenverteilung von Alkylbenzolen, die in zwei Parallelversuchen, bei $p_{\text{CO}} = 20 \text{ atm}$, $p_{\text{H}_2} = 100 \text{ atm}$ erhalten wurden (vgl. Tabelle 1). Diese Verteilung wurde aus der gaschromatographischen Analyse der Alkylbenzole berechnet. Im Schulz-Flory-Diagramm^[6] (Abb. 1) liegen die Meßpunkte angenähert auf einer Geraden. Es ist jedoch bemerkenswert, daß bei beiden Meßreihen übereinstimmend beträchtlich mehr Ethylbenzol vorhanden ist, als der erwarteten

Tabelle 2. Gewichtsverteilung der $\text{C}_{n}\text{H}_{2n+1}$ -Ketten der Alkylbenzole; Bedingungen wie in Tabelle 1, unterste Zeile.

Kettenlänge, P	[Alkylbenzol] (10^2 mol/l)	[Alkylketten] (g/l)	Gewichtsanteil m_p/P	m_p/P
1	25.3	3.79	0.240	0.240
2	39.0	11.31	0.715	0.357
3	1.3	0.56	0.035	0.012
4	0.11	0.06	0.0038	0.001
5	0.13	0.09	0.0057	0.001
1	23.4	3.51	0.207	0.207
2	42.0	12.18	0.719	0.359
3	2.3	0.99	0.058	0.019
4	0.26	0.15	0.009	0.0022
5	0.17	0.12	0.007	0.0014

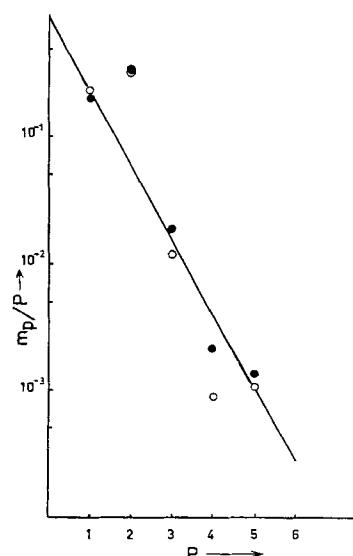


Abb. 1. Kettenlängen-Verteilung der Alkylketten; graphische Darstellung der Daten von Tabelle 2 gemäß $\lg(m_p/P) = \lg(\ln^2 \alpha) - P \log \alpha$ [Schulz-Flory-Gleichung: α = Wachstums wahrscheinlichkeit, P = Zahl der C-Atome in der Kette, m_p = Gewichtsanteil von Ketten der Länge P].

Verteilung entspricht; offenbar entsteht diese Komponente nach mehr als einem Mechanismus.

Homogene Fischer-Tropsch-Katalyse ist bisher nur in wenigen Fällen beobachtet worden. So führte die Hydrierung von CO mit löslichen Übergangsmetallclustern bei niedrigem Druck unter geringem Umsatz lediglich bis zu C_2 ^[7]; bei höheren Drücken ließen sich mit Clusterverbindungen sauerstoffhaltige Produkte herstellen^[8]. Diese Ergebnisse stützen die Annahme^[7], daß nur Cluster imstande seien, die feste Oberfläche der konventionellen Fischer-Tropsch-Katalysatoren nachzuahmen. Kürzlich gelang jedoch die Synthese von Methanol mit $\text{HCo}(\text{CO})_4$ bei 200°C und 300 atm als erstes Beispiel der katalytischen Hydrierung von CO mit einer löslichen einkernigen Spezies^[9]; einige höhere Alkohole entstanden dabei durch Sekundärreaktionen des Methanols, nicht aber durch Bildung von C-C-Bindungen nach einem Fischer-Tropsch-Mechanismus.

Mit der Synthese von Alkylbenzolen aus Benzol, CO und H_2 haben wir nun erstmals wirkliches Fischer-Tropsch-Kettenwachstum an einem löslichen einkernigen Katalysator nachgewiesen. Im Gegensatz zur heterogenen Fischer-Tropsch-Katalyse, bei der Kettenstart an einer Metall-Wasserstoff-Bindung anzunehmen ist^[5], wird die Kette hier durch eine Aryl-Metall-Spezies initiiert. Andererseits weist das Überwiegen von Ethylbenzol darauf hin, daß dieses Produkt zusätzlich nach einem anderen Mechanismus entsteht. Da C_1 - und C_2 -Kohlenwasserstoffe in den Reaktionsgasen auftreten, nehmen wir an, daß Ethylen nach dem „klassischen“ Mechanismus, d. h. über Kettenstart an einer M—H-Bindung (vielleicht an der bei der oben erwähnten oxidativen Addition von HCl an den löslichen Metallkomplex erzeugten) gebildet wird. Das Ethylen alkyliert dann Benzol in einer Friedel-Crafts-Reaktion.

Eingegangen am 31. Oktober 1978 [Z 127]

- [1] Vgl. z.B. G. Henrici-Olivé, S. Olivé: Coordination and Catalysis, Kap. 10.2. Verlag Chemie, Weinheim 1977.
- [2] L. Gattermann, J. A. Koch, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30, 1622 (1897).
- [3] R. F. Heck, J. Am. Chem. Soc. 85, 2013 (1963).
- [4] C. P. Casey, S. W. Polichnowski, R. L. Anderson, J. Am. Chem. Soc. 97, 7375 (1975).
- [5] a) G. Henrici-Olivé, S. Olivé, Angew. Chem. 88, 144 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 136 (1976); b) J. Mol. Catal. 3, 443 (1978); c) 4, 379 (1978).
- [6] Vgl. z.B. G. Henrici-Olivé, S. Olivé: Polymerisation – Katalyse, Kinetik, Mechanismen, Kap. 1.6. Verlag Chemie, Weinheim 1969.
- [7] M. G. Thomas, B. F. Beier, E. L. Muettterties, J. Am. Chem. Soc. 98, 1296 (1976); G. C. Demirras, E. L. Muettterties, ibid. 99, 2796 (1977).
- [8] R. L. Pruett, Ann. N. Y. Acad. Sci. 295, 239 (1977).
- [9] J. W. Rathke, H. M. Feder, J. Am. Chem. Soc. 100, 3623 (1978).

Eine neue Reihe dreikerniger Metallophthalocyanine und -porphyrine

Von Shinzi Kato, Ippei Noda, Masateru Mizuta und Yuji Itoh^[*]

Mehrkernige Metalloporphyrine^[1] sind bekannt, während entsprechende Phthalocyanine noch nicht beschrieben wurden. Wir berichten hier über die Synthese neuartiger dreikerniger Metallophthalocyanine und -porphyrine vom Typ (A), M, M' = Metall.

Die in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen (4a) und (4d) wurden aus Dichloro(phthalocyanato)zinn(IV) (1a),

[*] Prof. Dr. S. Kato [+], I. Noda, Prof. Dr. M. Mizuta, Y. Itoh
Department of Chemistry, Faculty of Engineering, Gifu University
Kagamihara, Gifu 504 (Japan)

[+] Korrespondenzautor.