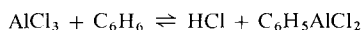


Wir nehmen an, daß sich bei der von uns untersuchten Reaktion HCl, welches nach



entsteht, oxidativ an ein Wolfram-Zentrum anlagert; dafür spricht, daß die katalytische Reaktion durch HCl-Fänger wie CaCO_3 inhibiert wird. Ligandenaustausch 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 $p_{\text{CO}}=20$ atm, $p_{\text{H}_2}=100$ 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

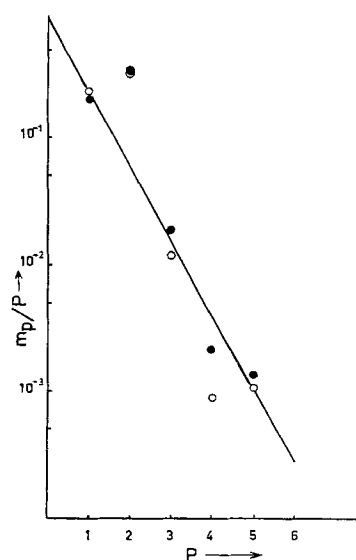


Abb. 1. Kettenlängen-Verteilung der Alkylketten; graphische Darstellung der Daten von Tabelle 2 gemäß $\lg(m_P/P) = \lg(\ln^2 \alpha) - P \lg \alpha$ [Schulz-Flory-Gleichung: α = Wachstumswahrscheinlichkeit, P = Zahl der C-Atome in der Kette, m_P = Gewichtsanteil von Ketten der Länge P].

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 stützten 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 HCo(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. Muetterties, J. Am. Chem. Soc. 98, 1296 (1976); G. C. Demitras, E. L. Muetterties, 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^[*]

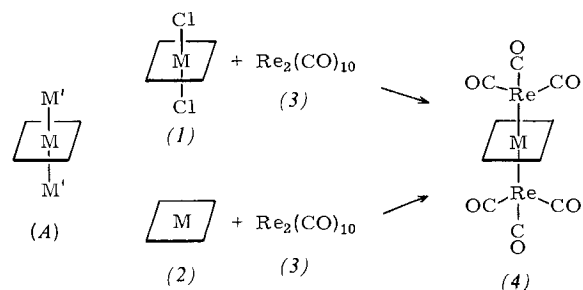
Mehrkernige Metalloporphyrine^[1] sind bekannt, während entsprechende Phthalocyanine noch nicht beschrieben wurden. Wir berichten hier über die Synthese neuartiger dreikerniger Metallophthalocyanine und -porphyrine vom Typ (A), M, M' = Metall.

Die in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen (4a) und (4d) wurden aus Dichloro(phthalocyaninato)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.

Sn(Pc)Cl₂, bzw. Dichloro(5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)zinn(IV) (1d), Sn(TPP)Cl₂, und Decacarbonyldirhenium (3) bei 180°C erhalten. Es ist interessant, daß die Reaktion von (3) mit Komplexen ohne axialen Liganden wie Zn(Pc) (2b) oder Mg(TPP) (2f) ebenfalls zu den dreikernigen Verbindungen (4) führt.



Die Verbindungen (4a)–(4g) ergaben korrekte Analysenwerte und passende UV/VIS-, IR- und Raman-Spektren. In den UV/VIS-Absorptionsspektren findet man charakteristische Banden oder eine Soret-Bande; die Maxima sind denen in den Spektren der Ausgangskomplexe (1) oder (2) sehr ähnlich, was auf die Anwesenheit der Phthalocyaninato- oder Porphyrinato-Metall-Gruppierung schließen läßt. In den Massenspektren trat kein Chlorid-Ion auf. Die IR-Spektren der

nato[bis(tricarbonylrhenium)]zinn (4a), dunkelgrüne Mikrokristalle.

Eingegangen am 10. Oktober 1978 [Z 129a]

- [1] a) J. W. Buchler in K. M. Smith: Porphyrins and Metalloporphyrins. Elsevier, New York 1974, S. 157; b) W. R. Scheidt, Acc. Chem. Res. 10, 339 (1977).
- [2] a) C. P. Hsung, Dissertation, Texas A & M University 1975; b) M. Tsutsui, C. P. Hsung, D. Ostfeld, T. S. Srivastava, D. L. Cullen, E. F. Meyer, Jr., J. Am. Chem. Soc. 97, 3952 (1975).
- [3] U. Kunze, S. B. Sastrawan, J. Organomet. Chem. 154, 223 (1978).
- [4] Kristalle für eine Röntgen-Strukturanalyse konnten noch nicht erhalten werden.
- [5] I. Noda, S. Kato, M. Mizuta, N. Yasuoka, N. Kasai, Angew. Chem. 91, 85 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, Nr. 1 (1979).

Ein Metalloporphyrin mit carbinähnlichem Carbid-Kohlenstoff: 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrinato- [bis(μ-carbido-tricarbonylrhenium)]zinn(IV)**

Von Ippei Noda, Shinzi Kato, Masateru Mizuta, Noritake Yasuoka und Nobutami Kasai[*]

Das dunkelgrüne 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrinato-
[bis(tricarbonylrhenium)]zinn (3)^[1] entsteht aus der Dichloro-
roverbindung (1) und Decacarbonyldirhenium (2) bei 180°C.

Tabelle 1. Dreikernige Metallophthalocyanin- und -porphyrin-Komplexe (4); L = Re(CO)₃. Alle Komplexe schmelzen oberhalb von 300°C.

Komplexe	Ausb. [%]	Solvens	UV/VIS λ _{max} [nm]	IR, Raman [a] ν(C≡O) [cm ⁻¹]
(1a) → (4a) Sn(Pc)L ₂	68	CH ₂ Cl ₂	446, 696	KBr 2000, 1995, 1980, 1940 sh, 1905
(2b) → (4b) Zn(Pc)L ₂	56	1-C ₁₀ H ₇ Cl	613, 648, 679	KBr 2050, 1995, 1920
(2c) → (4c) Mg(Pc)L ₂	37	o-Cl ₂ C ₆ H ₄	615, 644, 661, 698	CH ₂ Cl ₂ 2000, 1995, 1930
(1d) → (4d) Sn(TPP)L ₂	23	CH ₂ Cl ₂	436 sh, 446 (Soret), 576, 620	CH ₂ Cl ₂ 2000, 1995, 1920, 2280 [a], 2200 [a]
(2e) → (4e) Zn(TPP)L ₂	48	CHCl ₃	424 sh, 440 (Soret), 468, 510, 602, 653	KBr 2000, 1995, 1990
(2f) → (4f) Mg(TPP)L ₂	63	CH ₂ Cl ₂	400 sh, 409 (Soret), 458, 511, 658	CH ₂ Cl ₂ 2000, 1995, 1930, 2256 [a], 2194 [a]
(2g) → (4g) Co(TPP)L ₂	45	CH ₂ Cl ₂	418 (Soret), 479 sh, 653	KBr 2050, 1995, 1920, 2235 [a], 2175 [a]

[a] Raman in CHCl₃.

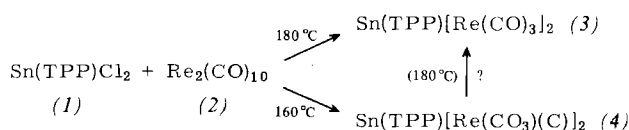
festen Komplexe (4) zeigen intensive Metall-Carbonyl-Streckschwingungsbanden und sind mit dem Spektrum von TPP[Re(CO)₃]₂ vergleichbar^[2]; dies spricht dafür, daß sich je eine Re(CO)₃-Gruppe oberhalb und unterhalb der Ebene des Pc- oder TPP-Liganden befindet. Im FIR-Bereich von 150 bis 250 cm⁻¹, in dem die Metall-Metall-Streckschwingungen von Zinn-Übergangsmetall-Komplexen zu beobachten sind^[3], erscheinen keine charakteristischen Absorptionen.

Obwohl Metall-Metall-Bindungen in den Komplexen (4) nicht nachgewiesen werden konnten, ordnen wir diesen Verbindungen Strukturen^[4] vom Typ (A) zu, und zwar aufgrund der spektralen Daten und der röntgenographischen Befunde beim Komplex [Sn(TPP){Re(CO)₃(C)}₂]^[5], der auf gleichem Wege bei 160–165°C erhalten wurde.

Arbeitsvorschrift

Eine Mischung von 70.2 mg (0.1 mmol) (1a) und 326 mg (0.5 mmol) (3) in 6 ml o-Dichlorbenzol wurde 7 h auf 180°C erhitzt. Dabei verschwanden die VIS-Banden bei 644 und 712 nm (in CH₂Cl₂), und es erschienen neue Banden bei 631 und 696 nm (in CH₂Cl₂). Nach Abziehen des Lösungsmittels und Absublimieren von überschüssigem (3) im Vakuum wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Sephadex LH-20, CH₂Cl₂) gereinigt. Es verblieben 79.2 mg (68 %) Phthalocyanin-

Bei 160–165°C bildet sich jedoch ein dunkelroter Komplex (4) mit ähnlichen IR-Daten wie (3). Eine Röntgen-Strukturanalyse^[3] von (4) ergab, daß es sich bei dieser Verbindung um das unseres Wissens erste Metalloporphyrin mit Carbido-Kohlenstoffliganden handelt.



Verbindung (4) wurde aus (1) und (2) durch 240 h langes Erhitzen auf 160–165°C synthetisiert [in Anlehnung an die Vorschrift in ^[2]; λ_{max} (CH₂Cl₂): 402 sh, 420 (Soret), 512, 552,

- [*] Prof. Dr. S. Kato [†], I. Noda, Prof. Dr. M. Mizuta
Department of Chemistry, Faculty of Engineering, Gifu University
Kagamihara, Gifu 504 (Japan)
Prof. Dr. N. Kasai [†], Prof. Dr. N. Yasuoka
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Osaka University
Yamadakami, Suita, Osaka 565 (Japan)

[†] Korrespondenzautoren.

[**] Wir danken Prof. Dr. A. Nakamura und Dr. K. Miki, Osaka University, sowie Prof. Dr. T. Ashida und Prof. Dr. T. Sakabe, Nagoya University, für Diskussionsbeiträge.