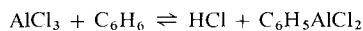


Wir nehmen an, daß sich bei der von uns untersuchten Reaktion HCl, welches nach



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

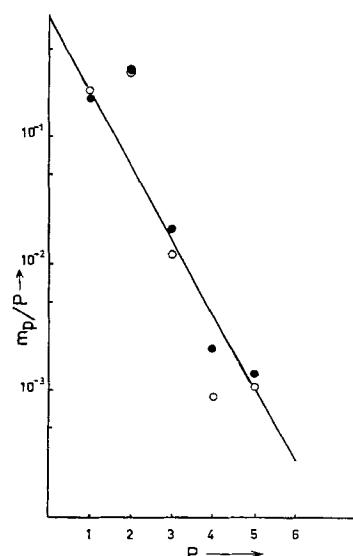


Abb. 1. Kettenlängen-Verteilung der Alkylketten; graphische Darstellung der Daten von Tabelle 2 gemäß $\lg(m_p/P) = \lg(\ln^2 \alpha) - P \log \alpha$ [Schulz-Flory-Gleichung: α = Wachstums wahrscheinlichkeit, P = Zahl der C-Atome in der Kette, m_p = Gewichtsanteil von Ketten der Länge P].

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^[*]

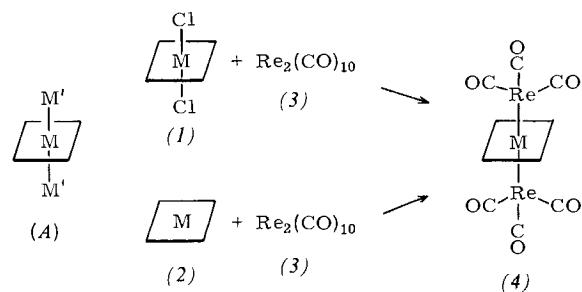
Mehrkernige Metalloporphyrine^[1] sind bekannt, während entsprechende Phthalocyanine noch nicht beschrieben wurden. Wir berichten hier über die Synthese neuartiger dreikerniger Metallophthalocyanine und -porphyrine vom Typ (A), M, M' = Metall.

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.

$\text{Sn}(\text{Pc})\text{Cl}_2$, bzw. Dichloro(5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)zinn(IV) (1d), $\text{Sn}(\text{TPP})\text{Cl}_2$, und Decacarbonyldirhenium (3) bei 180°C erhalten. Es ist interessant, daß die Reaktion von (3) mit Komplexen ohne axialen Liganden wie $\text{Zn}(\text{Pc})$ (2b) oder $\text{Mg}(\text{TPP})$ (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. Hrung, Dissertation, Texas A & M University 1975; b) M. Tsutsui, C. P. Hrung, 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 *Ipppei 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 Dichloroverbindung (1) und Decacarbonyldirhenium (2) bei 180°C .

Tabelle 1. Dreikernige Metallophthalocyanin- und -porphyrin-Komplexe (4); L = $\text{Re}(\text{CO})_3$. Alle Komplexe schmelzen oberhalb von 300°C .

Komplexe	Ausb. [%]	Solvans	UV/VIS λ_{\max} [nm]	IR, Raman [a] $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ [cm^{-1}]
(1a) → (4a)	Sn(Pc)L ₂	68	CH_2Cl_2	446, 696
(2b) → (4b)	Zn(Pc)L ₂	56	$1\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{Cl}$	613, 648, 679
(2c) → (4c)	Mg(Pc)L ₂	37	<i>o</i> -Cl ₂ C ₆ H ₄	615, 644, 661, 698
(1d) → (4d)	Sn(TPP)L ₂	23	CH_2Cl_2	436 sh, 446 (Soret), 576, 620
(2e) → (4e)	Zn(TPP)L ₂	48	CHCl_3	424 sh, 440 (Soret), 468, 510, 602, 653
(2f) → (4f)	Mg(TPP)L ₂	63	CH_2Cl_2	400 sh, 409 (Soret), 458, 511, 658
(2g) → (4g)	Co(TPP)L ₂	45	CH_2Cl_2	418 (Soret), 479 sh, 653

[a] Raman in CHCl_3 .

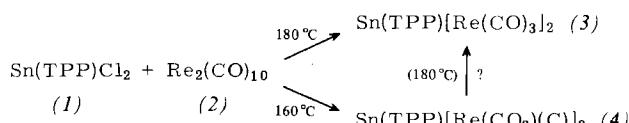
festen Komplexe (4) zeigen intensive Metall-Carbonyl-Streckschwingungsbanden und sind mit dem Spektrum von TPP[$\text{Re}(\text{CO})_3$]₂ vergleichbar^[2]; dies spricht dafür, daß sich je eine $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Gruppe oberhalb und unterhalb der Ebene des Pc- oder TPP-Liganden befindet. Im FIR-Bereich 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 $[\text{Sn}(\text{TPP})\{\text{Re}(\text{CO})_3\}_2]^{\pm}$ ^[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 CH_2Cl_2), und es erschienen neue Banden bei 631 und 696 nm (in CH_2Cl_2). Nach Abziehen des Lösungsmittels und Absublimieren von überschüssigem (3) im Vakuum wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Sephadex LH-20, CH_2Cl_2) gereinigt. Es verblieben 79.2 mg (68 %) Phthalocyanin-

Bei 160 – 165°C bildet sich jedoch ein dunkler roter 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 Carbid-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} (CH_2Cl_2): 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
Yamadaoka, 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.