

- [3] K. H. Ebert, M. Brosche, *Biopolymers* 5, 423 (1967).
 [4] K. H. Ebert, G. Schenk, *Adv. Enzymol.* 30, 179 (1968).
 [5] K. Frömling, F. Patat, *Makromol. Chem.* 25, 41 (1957).
 [6] O. Larm, B. Lindberg, S. Svensson, *Carbohydr. Res.* 20, 39 (1971).

trans-Bis(1-alkinyl)-4 B-metallphthalocyanine^{**}

Von Michael Hanack, Konrad Mitulla, Georg Pawłowski und L. R. Subramanian[†]

Professor Horst Pommer zum 60. Geburtstag gewidmet

Monomere Phthalocyaninderivate des Typs (3) von Elementen der 4. Hauptgruppe mit zwei axialen Metall-Kohlenstoff-Bindungen sind Modellsubstanzen für neue polymere Strukturen, die nach EHMO-Berechnungen eine ausgeprägte elektrische Leitfähigkeit haben sollten^[1].

Oktaedrische Siliciumphthalocyanine mit einer axialen Si-C-Bindung sind bekannt^[2], das Zinnphthalocyanin (3), R = C₆H₅, wurde mit nur 1% Ausbeute synthetisiert^[3]. Analoge *meso*-Tetraphenylporphyrine wurden kürzlich beschrieben^[4].

Wir erhielten *trans*-Bis(1-alkinyl)-4 B-metallphthalocyanine (3) in Ausbeuten um 90% durch Umsetzung der entsprechenden Dichloride (1a)^[5] mit Grignard-Verbindungen (2) in Tetrahydrofuran:

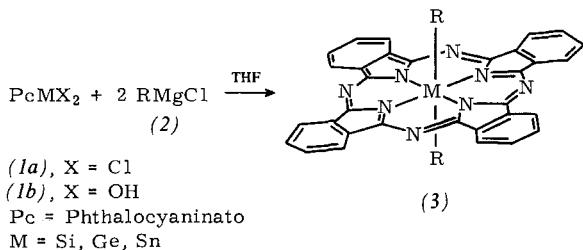


Tabelle 1. Auswahl neuer Phthalocyanine (3) aus (1a) und (2); Reaktionsbedingungen und physikalische Eigenschaften.

M R	(3)	T [°C]	t [h]	Ausb. [%]	IR [cm ⁻¹] vC≡C(v≡C—H)	¹ H-NMR δ [a]	m/e
Si C≡CPh	[b]	15	83	2148			742
C≡CMe	[b]	15	90	2164			618
C≡CH	[b]	15	90	2017 (3262)			590
C≡CrBu	[b]	15	90	2132, 2140	9.6 (m, arom.) 8.3 (m, arom.) -0.82 (s, CH ₃)	702	
Ge C≡CPh	[b]	15	89	2145			788
C≡CH	[b]	15	90	2013 (3273)			636
C≡CrBu	[b]	15	92[c]	2128, 2137	9.6 (m, arom.) 8.4 (m, arom.) -0.77, -0.67 (d, CH ₃)	748	
Sn C≡CPh	20	72	90[c]	2120			834
C≡CMe	20	72	90[c]	2125			710

[a] M⁺ mit ²⁸Si, ⁷⁴Ge, ¹²⁰Sn. [b] THF, Rückfluß. [c] Nicht analysenrein.

Die Produkte (3) wurden durch Extraktion mit Aceton oder Methanol gereinigt, ihre Löslichkeit in organischen Solventien ist abhängig vom Substituenten R, z. B. sind die Bis(3,3-dimethyl-1-butinyl)-Verbindungen (3), M=Si, Ge, gut löslich in Tetrahydrofuran, Aceton oder Trichlormethan.

Im Gegensatz zu den Silicium- und Germaniumphthalocyaninen (3) sind die homologen Zinnverbindungen nur schwer in reiner Form zu gewinnen, da sie sich leicht unter Reduktion zu Pcsn zersetzen. Versuche, die 4B-Phthalocyanine

[*] Prof. Dr. M. Hanack, Dipl.-Chem. K. Mitulla, Dipl.-Chem. G. Pawłowski, Dr. L. R. Subramanian

Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

[**] 3. Mitteilung über Synthese und Eigenschaften neuartiger eindimensionaler Leiter. - 1. und 2. Mitteilung: [1].

ne aus hochsiedenden Lösungsmitteln umzukristallisieren, führten in allen Fällen zur Spaltung der Metall-Kohlenstoff-Bindungen^[2]. Hydrolyse mit THF/HCl/H₂O bzw. NaOH/H₂O ergibt die Dichloride (1a) bzw. die entsprechenden Dihydroxide (1b)^[5], was die Struktur (3) bestätigt.

Bei der Umsetzung von (1a) mit Organolithiumverbindungen in Diethylether erhält man zwar ebenfalls (3), die Produkte sind jedoch wegen unkontrollierbarer Nebenreaktionen stärker verunreinigt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

1 mmol (1a) wird unter N₂-Schutz und Röhren zu 6 mmol (2) in 50 ml THF gegeben. Nach Beendigung der Reaktion (vgl. Tabelle 1) wird das Gemisch mit 10 ml 5proz. Salzsäure hydrolysiert und filtriert, der Rückstand mit Wasser gewaschen und getrocknet. unlösliche Produkte (3) wurden zur Reinigung mit Methanol extrahiert und bei 100°C getrocknet. Lösliche Produkte (3) wurden durch fraktionierende Extraktion mit THF und Einengen der tiefblauen Lösung isoliert.

Eingegangen am 1. Februar 1979 [Z 186]

- [1] a) M. Hanack, F. F. Seelig, J. Strähle, *Z. Naturforsch. B*, im Druck;
 b) F. F. Seelig, *ibid.*, im Druck.
 [2] J. N. Esposito, J. E. Lloyd, M. E. Kenney, *Inorg. Chem.* 5, 1979 (1966);
 J. N. Esposito, Ph. D. Thesis, Case Inst. Tech., Cleveland, Ohio 1966;
 S. L. Douglas, Ph. D. Thesis, Case Inst. Tech., Cleveland, Ohio 1975.
 [3] D. Bonderman, E. D. Cater, W. E. Bennett, *J. Chem. Eng. Data* 15, 396 (1970).
 [4] C. Cloutour, D. Lafargue, J. A. Richards, J. C. Pommier, *J. Organomet. Chem.* 137, 157 (1977); C. Cloutour, D. Lafargue, J. C. Pommier, *ibid.* 161, 327 (1978).
 [5] M. K. Lowery, A. J. Starshak, J. N. Esposito, P. C. Krueger, M. E. Kenney, *Inorg. Chem.* 4, 128 (1965); W. J. Kroenke, M. E. Kenney, *ibid.* 3, 251 (1964); R. D. Joyner, M. E. Kenney, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 5790 (1960); M. Hartmann, G. Meyer, D. Wöhrl, *Makromol. Chem.* 176, 831 (1975).

Neue Titanhalogenide mit Metall-Metall-Bindung: Ti₇Cl₁₆ und Ti₇Br₁₆

Von Harald Schäfer, Reinhard Laumanns, Bernt Krebs und Gerald Henkel[†]

Professor Horst Pommer zum 60. Geburtstag gewidmet

Unter den Halogeniden des Titans kennt man bisher keine stöchiometrische Verbindung mit einer Zusammensetzung zwischen Ti₂X₂ und Ti₃X₃. Die thermische Disproportionierung von TiCl₃ wird üblicherweise als Bildung von TiCl_{4,g} und TiCl_{2,f} formuliert. Jedoch führt sie zunächst zu wenig geordneten, unterschiedlich zusammengesetzten Produkten^[1], ehe sie beim TiCl₂ endet. Letzteres ist ebenfalls wenig geordnet und kann sich an feuchter Luft entzünden. Zur Deutung dieser – beim TiBr₃ analogen^[2] – Befunde wurde angenommen, daß es große Bereiche homogener fester Lösungen gibt.

Da die Trihalogenide schon bei 400–500°C disproportionieren, also bei Temperaturen, bei denen die Beweglichkeit der Atome im festen Zustand nicht groß sein darf, ergab sich die Frage, ob die Gleichgewichtseinstellung durch gasförmige Transportmittel soweit verbessert werden kann, daß gut kristallisierte Bodenkörper entstehen. Als Transportmittel für niedrige Titanhalogenide eignen sich Aluminiumhalogenide;

[*] Prof. Dr. H. Schäfer, Dipl.-Chem. R. Laumanns, Prof. Dr. B. Krebs, Dr. G. Henkel
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster

bekannt sind die Gaskomplexe $TiAlCl_6$ und $TiCl_2 \cdot nAlCl_3$ ^[3]. Unsere Experimente führten zu den neuen kristallisierten Verbindungen Ti_7Cl_{16} und Ti_7Br_{16} .

Ti_7Cl_{16} ist auf mehreren Synthesewegen zugänglich; als günstig erwies sich z. B. folgende Arbeitsweise: In eine zylindrische Ampulle (50 ml) wird zu 400 mg Ti-Folie und 50 mg NH_4Cl nach Spülung mit N_2 soviel Al_2Cl_6 (aus $Al + Cl_2$) sublimiert, daß der Al_2Cl_6 -Druck bei $375^\circ C$ ca. 5 atm beträgt; nach erneuter Spülung mit N_2 werden 1000 mg $TiCl_2$ (dargestellt nach Ehrlich et al.^[4]) zugegeben. Unter Hochvakuum abgeschmolzen, bilden sich beim Erhitzen im Temperaturgefälle ($400 \rightarrow 350^\circ C$, 3d) schwarze Kristalle von Ti_7Cl_{16} (37.2% Ti, 62.6% Cl) in der $350^\circ C$ -Zone. Das Röntgendiagramm dieses Produkts unterscheidet sich von denen des $TiCl_2$ und $TiCl_3$. Ti_7Cl_{16} ist hydrolyse- und oxidationsempfindlich, unter Inertgas aber unbegrenzt haltbar; mit verdünnten Säuren entstehen unter H_2 -Entwicklung braune Lösungen.

Ti_7Br_{16} kann aus einem Ti-Überschub und Br_2 in Gegenwart von Al_2Br_6 erhalten werden (Umsetzung zu $TiBr_3$ bei $350 \rightarrow 250^\circ C$ und weiter zu Ti_7Br_{16} bei $300 \rightarrow 250^\circ C$). Auch diese Verbindung ist analysenrein.

Das nach Guinier-Aufnahmen mit Ti_7Br_{16} isotype Ti_7Cl_{16} kristallisiert orthorhombisch ($a = 14.421$, $b = 9.987$, $c = 6.890 \text{ \AA}$), Raumgruppe Pnnm, $Z = 2$. Die Struktur ($R = 3.0\%$) enthält zwei Sorten von Titanatomen, die wir als Ti^{II} und Ti^{IV} ansehen. Es liegen trigonale, aus kantenverknüpften $Ti^{II}Cl_6$ -Oktaedern bestehende Ti_3Cl_{13} -Einheiten mit Ti—Ti-Bindungen ($2.954(2) \text{ \AA}$) vor [gleichseitige, bei ca. $1/6$ $1/3$ $1/2$, $2/3$ $1/6$ 0 , $5/6$ $2/3$ $1/2$ und $1/3$ $5/6$ 0 zentrierte Ti_3 -Dreiecke]. Die $Ti_3^{II}Cl_{13}$ -Gruppen sind ohne Ti—Ti-Bindungen ($Ti \dots Ti > 3.80 \text{ \AA}$) über Oktaederkanten untereinander und über $Ti^{IV}Cl_6$ -Oktaeder [in $0/0$ und $1/2$ $1/2$ $1/2$] dreidimensional miteinander verknüpft. Dies kommt in der Formel $Ti^{IV}Cl_{6/3} \cdot [Ti_3^{II}Cl_{12/3}Cl_{6/2}]_2$ (= „ $TiCl_4 \cdot 6TiCl_2$ “) zum Ausdruck. Die Cl-Atome bilden eine verzerrte kubische Dichtestpackung mit Schichten parallel (210).

Zwischen dem Auftreten von Ti_3 -Einheiten und den Strukturen von Nb_3Cl_8 , Nb_3Br_8 , Nb_3I_8 und $Zn_2Mo_3O_8$ ist ein Zusammenhang erkennbar^[5]. Die für den Aufbau der Ti_3 -Gruppen erforderlichen Elektronen liefert das „isoliert“ vorkommende Ti.

Eingegangen am 18. Januar 1979 [Z 188]

- [1] B. S. Sanderson, G. E. MacWood, J. Phys. Chem. 60, 316 (1956).
- [2] E. H. Hall, J. M. Blocher, J. Phys. Chem. 63, 1525 (1959).
- [3] M. Sørlie, H. A. Øye, Inorg. Chem. 17, 2473 (1978).
- [4] P. Ehrlich, H. J. Hein, H. Kühnl, Z. Anorg. Allg. Chem. 292, 139 (1957).
- [5] Vgl. H. Schäfer, H. G. v. Schnerring, Angew. Chem. 76, 833 (1964); A. Simon, H. G. v. Schnerring, J. Less-Common Met. 11, 31 (1966).

Homogenkatalytische Isoprendimerisierung zu 2,7-Dimethyl-2,trans-4,6-octatrien am Chromkatalysator^[**]

Von Heindirk tom Dieck und Alois Kinzel^[*]

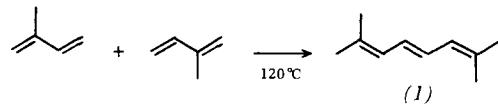
Professor Horst Pommer zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei Versuchen zur homogenkatalytischen Oligomerisierung von Dienen an dad-modifizierten Metallkatalysatoren (dad = 1,4-Diaza-1,3-dien) fanden wir, daß ein Chrom-dad-System Isopren sehr spezifisch unter Schwanz-Schwanz-Verknüpfung mit zweifacher Wasserstoffverschiebung zu 2,7-Dimethyl-2,trans-4,6-octatrien (1) umzusetzen vermag.

[*] Prof. Dr. H. tom Dieck, Dipl.-Chem. A. Kinzel

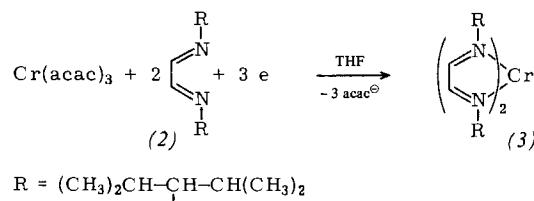
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und von der BASF AG unterstützt.



Offenkettige Dimere des Isoprens werden mit vielen Katalysatorsystemen gebildet. Dabei entsteht – oft nur in geringen Ausbeuten – das Kopf-Schwanz-Dimer 2,6-Dimethyl-1,3,6-octatrien (5). Lediglich an Palladium^[1] erhält man neben Polymeren 2,7-Dimethyl-1,3,7-octatrien, welches basekatalysiert in mäßigen Ausbeuten zu (1) umgelagert werden kann.

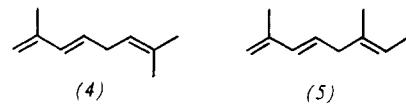
Zur katalytischen Direktsynthese von (1) wird vorzugsweise der Chrom(0)-Komplex (3) aus Chrom(III)-Verbindungen und dem dad-Liganden *N,N'*-Ethandiyliden-bis(2,4-dimethyl-3-pentanamin) (2) unter Reduktion in Tetrahydrofuran (THF) erzeugt.



Aktivierung von (3) mit Et_2AlOEt in Gegenwart von Isopren (Molverhältnis ca. 1:2:500) führt zum bisher besten Ergebnis: Neben wenig trimeren (10%) und höheren Produkten (10%) entstehen 80% (1).

Bei vereinfachter Reaktionsführung wird (3) nicht isoliert. Nach Reduktion in THF wird die Lösung zur Trockne eingeeignet, (3) mit Isopren aus dem Rückstand extrahiert und dann mit Et_2AlOEt aktiviert. Auch mit einer Chrom(III)-Verbindung, dem Liganden (2) und AlR_3 als Reduktionsmittel erhält man im Stahlautoklaven, allerdings neben viel polymerem Rückstand, als Dimer nur (1). Überschüssiges (2) erhöht die Ausbeute.

Chrom-Komplexe vom Typ (3) mit anderen Substituenten R geben weniger spezifische Reaktionen; die Produkte enthalten kein (1). Mit $R = Cyclohexyl$ wird unter anderem 2,7-Dimethyl-1,3,6-octatrien (4), die wahrscheinliche Vorstufe der letzten Wasserstoffwanderung, neben dem Kopf-Schwanz-Dimer 2,6-Dimethyl-1,3,6-octatrien (5) gebildet.



Die ausschließliche Bildung des Schwanz-Schwanz-Dimers (1) an einem Katalysatorsystem aus (3) legt eine starke sterische Wechselwirkung während der ersten C—C-Verknüpfung nahe.

Eine ähnliche sterische Kontrolle für Schwanz-Schwanz-Verknüpfung bei Metall-Diazadien-Katalyse ist auch im System V(dad)₃/AlR₃ zu beobachten^[2].

(1), $F_p = 35 \rightarrow 37^\circ C$, $K_p = 110 \rightarrow 115^\circ C / 55$ Torr, bildet mit Tetracyanoethylen das erwartete Diels-Alder-Addukt 3,3-Dimethyl-6-(2-methyl-1-propenyl)-4-cyclohexen-1,1,2,2-tetracarbonitril, während mit Maleinsäureanhydrid nur ein gelb-orange Charge-Transfer-Komplex beobachtet wird. Bei der uneinheitlichen Bromierung entsteht unter anderem 2,3,6,7-Tetrabrom-2,7-dimethyl-trans-4-octen in ca. 10% Ausbeute^[2].

Arbeitsvorschrift

Synthese von (3): Die Synthese gelang nur in geflammten Schlenk-Gefäßen unter nachgereinigtem Argon mit wasserfrei-