

- [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 Pawlowski 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<sup>[1]</sup>.

Oktaedrische Siliciumphthalocyanine mit einer axialen Si—C-Bindung sind bekannt<sup>[2]</sup>, das Zinnphthalocyanin (3), R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, wurde mit nur 1% Ausbeute synthetisiert<sup>[3]</sup>. Analoge meso-Tetraphenylporphyrine wurden kürzlich beschrieben<sup>[4]</sup>.

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

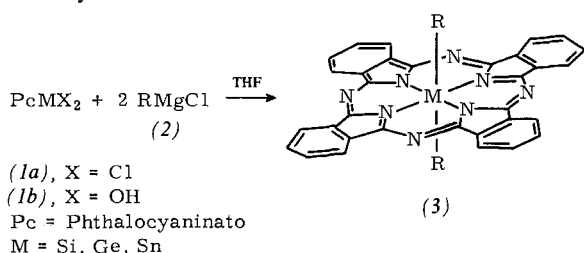


Tabelle 1. Auswahl neuer Phthalocyanine (3) aus (1a) und (2); Reaktionsbedingungen und physikalische Eigenschaften.

(3)	T	t	Ausb.	IR [cm <sup>-1</sup> ]	<sup>1</sup> H-NMR	m/e
M R	[°C]	[h]	[%]	νC≡C(ν=C—H) δ		[a]
Si C≡CPh	[b]	15	83	2148		742
	C≡CMe	[b]	15	90	2164	618
	C≡CH	[b]	15	90	2017 (3262)	590
	C≡CtBu	[b]	15	90	2132, 2140	702
Ge C≡CPh	[b]	15	89	2145	9.6 (m, arom.)	788
	C≡CH	[b]	15	90	8.3 (m, arom.)	636
	C≡CtBu	[b]	15	92[c]	9.6 (m, arom.)	748
					8.4 (m, arom.)	
Sn C≡CPh	20	72	90[c]	2120	–0.77, –0.67 (d, CH <sub>3</sub> )	834
	C≡CMe	20	72	90[c]	2125	710

[a] M<sup>+</sup> mit <sup>28</sup>Si, <sup>74</sup>Ge, <sup>120</sup>Sn. [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 4 B-Phthalocyanine

[\*] Prof. Dr. M. Hanack, Dipl.-Chem. K. Mitulla, Dipl.-Chem. G. Pawlowski, 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<sup>[2]</sup> Hydrolyse mit THF/HCl/H<sub>2</sub>O bzw. NaOH/H<sub>2</sub>O ergibt die Dichloride (1a) bzw. die entsprechenden Dihydroxide (1b)<sup>[5]</sup>, 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 N<sub>2</sub>-Schutz und Rühren 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. Wöhrle, *Makromol. Chem.* 176, 831 (1975).

## Neue Titanhalogenide mit Metall-Metall-Bindung: Ti<sub>7</sub>Cl<sub>16</sub> und Ti<sub>7</sub>Br<sub>16</sub>

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 TiX<sub>2</sub> und TiX<sub>3</sub>. Die thermische Disproportionierung von TiCl<sub>3</sub> wird üblicherweise als Bildung von TiCl<sub>4,g</sub> und TiCl<sub>2,f</sub> formuliert. Jedoch führt sie zunächst zu wenig geordneten, unterschiedlich zusammengesetzten Produkten<sup>[1]</sup>, ehe sie beim TiCl<sub>2</sub> endet. Letzteres ist ebenfalls wenig geordnet und kann sich an feuchter Luft entzünden. Zur Deutung dieser – beim TiBr<sub>3</sub> analogen<sup>[2]</sup> – 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 dürfte, ergab sich die Frage, ob die Gleichgewichtseinstellung durch gasförmige Transportmittel soweit verbessert werden kann, daß gut kristallisierte Bodenkörper entstehen. Als Transportmittel für niedrigere 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