

Wir fanden (s. Tabelle 1), daß hierbei zunächst α,γ -Dihydroporphine $(\text{PH}_2)\text{M}$ entstehen, die sich mit $\text{M} = \text{Mg}$ gar nicht, in den anderen Fällen je nach Stärke der Säure HX langsam in Chlorine $(\text{H}_2\text{P})\text{M}$ umlagern.

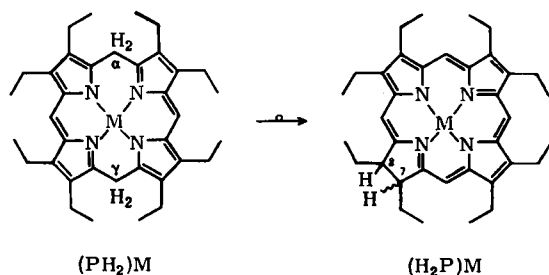


Tabelle 1. Variation von M und HX .

Mn^\oplus	HX	Ergebnis
$\text{Mg}^{2\oplus}$	CH_3OH	Entmetallierung
$\text{Zn}^{2\oplus}$	CH_3OH	Umlagerung
$\text{Zn}^{2\oplus}$	CH_3COOH	Entmetallierung
$\text{Al}^{3\oplus}$ oder $\text{Sn}^{4\oplus}$	CH_3OH	keine Umlagerung
$\text{Al}^{3\oplus}$ oder $\text{Sn}^{4\oplus}$	HCl	Umlagerung

Die luftempfindlichen α,γ -Dihydroporphine $(\text{PH}_2)\text{M}$ wurden in Form ihrer durch reduzierende Methylierung aus $(\text{P})\text{M}$ gewonnenen Methylderivate charakterisiert^[1]. Den Angaben in Tabelle 1 und weiteren Beobachtungen entnehmen wir die Arbeitshypothese, daß die Umlagerung $(\text{PH}_2)\text{M} \rightarrow (\text{H}_2\text{P})\text{M}$ — und damit die Bildung von Chlorinen — unter partieller Entmetallierung von $(\text{PH}_2)\text{M}$ am besten verläuft. Dieser Zustand läßt sich bei Magnesium als Zentralmetall möglicherweise unter besonders milden Bedingungen einstellen, worin ein Aspekt seiner Bedeutung im Chlorophyll liegen könnte. Für $\text{M} = \text{Zn}$ wurde festgestellt, daß sich *cis*- und *trans*-Octaäthylchlorin^[2] etwa zu gleichen Teilen bilden.

[*] Dr. J. W. Buchler [**] und
Dipl.-Chem. H. H. Schneehage [**]
Institut für Organische Chemie
der Technischen Universität Braunschweig

[**] Neue Anschrift:
Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der Technischen Hochschule
51 Aachen, Templergraben 55

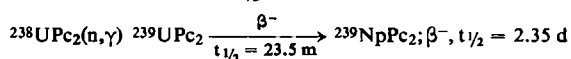
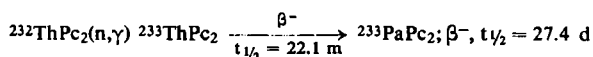
[1] Übersichtsreferat: H. H. Inhoffen, J. W. Buchler u. P. Jäger, Fortschr. Chem. org. Naturstoffe 26, 284 (1968).

[2] H. H. Inhoffen, J. W. Buchler u. R. Thomas, Tetrahedron Letters 1969, 1145.

Phthalocyanin- und Perfluorophthalocyaninkomplexe von Thorium, Protactinium, Uran und Neptunium

Von F. Lux, D. Brown, D. Dempf (Vortr.), R. D. Fischer und W. Hagenberg [*]

Bis(phthalocyaninato)thorium(IV) (ThPc_2) und -uran(IV) (UPc_2) wurden bereits beschrieben^[1]. Bei der Ausdehnung der Verbindungsgruppe auf weitere Actinoide wurden zunächst PaPc_2 und NpPc_2 radiochemisch nachgewiesen:



Die Existenz der Protactinium- und Neptuniumverbindung wird durch die Feststellung bewiesen, daß bei mehrfachen Resublimationen des bestrahlten ThPc_2 bzw. UPc_2 die spezifischen Aktivitäten von ^{233}Pa bzw. ^{239}Np in den Sublimaten konstant bleiben.

Ein weiterer Nachweis von NpPc_2 : Aus neutronenbestrahltem und damit ^{239}Np -haltigem Uran-Metall wurde Urantetra-

jodid und daraus UPc_2 dargestellt, wobei sich das ^{239}Np praktisch wie das Uran verhielt.

Wägbare Mengen von Bis(phthalocyaninato)protactinium(IV) (PaPc_2) wurden analog zur Thorium- und Uranverbindung aus PaJ_4 und Phthalodinitril dargestellt. Man kann auch vom PaJ_5 ausgehen. Das ist bemerkenswert, da ansonsten Pa(V) nur mit sehr starken Reduktionsmitteln in Pa(IV) übergeführt werden kann. PaPc_2 ist wie ThPc_2 und UPc_2 unzersetzt sublimierbar und luftbeständig, während Protactinium(IV)-Verbindungen im allgemeinen äußerst sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich sind.

Bei der Darstellung der MPc_2 -Komplexe ($\text{M} = \text{Th}, \text{Pa}, \text{U}$) entstehen als Zwischenprodukte die Elektronen-Donor-Acceptor-Komplexe (EDA-Komplexe) $\text{MPc}_2 \cdot \text{J}_2$. Demnach wird sofort die Sandwich-Konfiguration des Bis(phthalocyaninato)-Komplexes gebildet; in Analogie zum SnPcJ_2 ^[2] konnte als erste Stufe ein Monophthalocyaninato-actinoiddijodid erwartet werden. Die EDA-Komplexe entstehen auch aus MPc_2 und Jod in 1-Chlornaphthalin. Die schwarzen, völlig unlöslichen Verbindungen spalten bei 250°C das Jod ab. Bei EDA-Komplexen von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Jod ist die Anregungsenergie für die EDA-Bande eine lineare Funktion der Ionisierungsenergie des Kohlenwasserstoffes. In dieses System paßt die EDA-Bande der $\text{MPc}_2 \cdot \text{J}_2$ -Komplexe ($\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ nm}$) gut hinein.

ThPc_2 und UPc_2 waren die ersten Actinoiden-Verbindungen mit Sandwich-Konfiguration, PaPc_2 ist bisher die einzige Protactinium-Verbindung dieses Typs. Von ThPc_2 und UPc_2 wurden Einkristalle gezüchtet. Die Strukturbestimmungen sind in Arbeit.

Das IR-Spektrum von 400 bis 4000 cm^{-1} des PaPc_2 ist mit den entsprechenden Spektren von ThPc_2 und UPc_2 ^[1] praktisch identisch und für Metallphthalocyanine charakteristisch. In den Elektronenspektren tritt beim ThPc_2 und UPc_2 wie bei den meisten Phthalocyaninato-Metall-Komplexen zwischen 600 und 700 nm eine Bande auf^[1]. Diese Bande ist im Spektrum des PaPc_2 aufgespalten.

Nach den IR-Spektren der MPc_2 -Komplexe zwischen 4000 und 10000 cm^{-1} (Fehlen von f-f-Übergängen) und nach ihren ESR-Spektren ist anzunehmen, daß die Verbindungen ein Symmetriezentrum haben.

Thoriumtetrajodid reagiert mit Perfluorophthalodinitril bei 240°C zu einer Perfluorophthalocyaninato-Verbindung der Zusammensetzung ThPc^fJ . Es entsteht also im Gegensatz zur Umsetzung mit Phthalodinitril eine Mono-perfluorophthalocyaninato-Verbindung. Massenspektrometrisch wurde nachgewiesen, daß aus dem ThPc^fJ durch thermische Zersetzung Bis(perfluorophthalocyaninato)thorium(IV) (ThPc_2^f) entsteht (Molekulargewicht massenspektrometrisch: 1830 ± 2). In diesen Verbindungen wurde der Perfluorophthalocyanin-Ring erstmals verwirklicht. In ihr liegt formal Thorium^{III} vor^[3].

[*] Doz. Dr. F. Lux, Dipl.-Chem. D. Dempf und
Dipl.-Chem. W. Hagenberg
Institut für Radiochemie der Technischen Hochschule
München
8046 Garching bei München
Dr. D. Brown
U.K.A.E.A., Chemistry Division, A.E.R.E., Harwell
(England)
Doz. Dr. R. D. Fischer
Anorganisch-chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

[1] F. Lux, D. Dempf u. D. Graw, Angew. Chem. 80, 792 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 819 (1968).

[2] W. J. Kroenke u. M. E. Kenney, Inorg. Chem. 3, 251 (1964).

[3] F. Lux (Vortr.), D. Dempf, W. Hagenberg u. G. Wirth, Chemiedozenten-Tagung 1969, 25.–28. März 1969, Karlsruhe; F. Lux (Vortr.), D. Brown, D. Dempf, R. D. Fischer u. W. Hagenberg, 3. Internationale Protactiniumkonferenz, 15.–18. April 1969, Schloß Elmau/b. Mittenwald; D. Brown, D. Dempf, R. D. Fischer, W. Hagenberg u. F. Lux (Vortr.), Proc. XII. Int. Conference on Coordination Chemistry, Sydney, 20.–27. August 1969, Science Press, Marrickville, N.S.W., 1969, S. 210.