

ÜBER DIE NATUR DER ÜBERGANGSMETALL–KOHLENSTOFF- σ -BINDUNG

X *. ÜBER DIE DARSTELLUNG, CHARAKTERISIERUNG UND THERMISCHE ZERSETZUNG VON BIS(η^5 -CYCLOPENTADIENYL)-TITAN-BIS(THIOANISOLYL) UND NATRIUM-THIOANISOLYLPHTHALOCYANINATO-FERRAT(II)·4THF

DIRK STEINBORN und RUDOLF TAUBE

Technische Hochschule "Carl Schorlemmer", Leuna-Merseburg, Sektion Chemie, 4200 Merseburg (D.D.R.)
(Eingegangen den 10. Oktober 1984)

Summary

Cp_2TiCl_2 ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$; $\text{H}_2\text{Pc} = \text{phthalocyanine}$) reacts with 1.9 equivalents of PhSCH_2Li to give $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{SPh})_2$ (I), the structure of which follows from the results of elemental analysis, ^1H NMR and mass spectroscopic investigations and protolysis to form PhSCH_3 . I decomposes in toluene at 100°C , with the methylene group being liberated to form $[\text{Cp}_2\text{TiSPh}]_2$ (II) (ca. 31%) and $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SPh})_2$ (III) (ca. 16%). $\text{Na}[\text{PcFeCH}_2\text{SPh}] \cdot 4\text{THF}$ (IV) ($\mu_{\text{eff.}}$ 0.12 BM) has been obtained as green-black, air-sensitive crystals in an oxidative addition reaction from PhSCH_2Cl and iron(0) phthalocyanine. In boiling THF the organyl group is gradually split off without formation of a considerable amount of the corresponding thiophenolato complex. The results are in agreement with the assumption that the formation of an η^2 -thioanisoyl structure as an unstable intermediate is essentially important for the conversion of the thioanisoyl into the thiophenolato complexes.

Zusammenfassung

Cp_2TiCl_2 ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$; $\text{H}_2\text{Pc} = \text{Phthalocyanin}$) reagiert mit 1.9 Äquivalenten PhSCH_2Li zu $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{SPh})_2$ (I), dessen Konstitution sich aus den Ergebnissen der Elementaranalyse, ^1H -NMR und massenspektroskopischen Untersuchungen sowie aus der Protolyse zu PhSCH_3 ergibt. I zersetzt sich in Toluol bei 100°C unter Abspaltung der Methylengruppe zu $[\text{Cp}_2\text{TiSPh}]_2$ (II) (ca. 31%) und $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SPh})_2$ (III) (ca. 16%). Durch oxidative Addition von PhSCH_2Cl an Eisen(0)-phthalocyanin wurde in Form von grünschwarzen luftempfindlichen Kristallen $\text{Na}[\text{PcFeCH}_2\text{SPh}] \cdot$

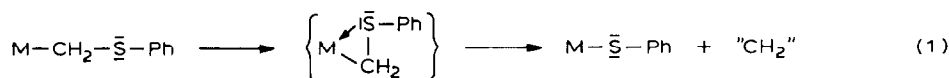
* IX. Mitteilung siehe Ref. 1.

4THF (IV) ($\mu_{\text{eff.}}$ 0.12 BM) erhalten. In siedendem THF erfolgt eine allmähliche Abspaltung der Organylgruppe, ohne dass dabei wesentliche Mengen des entsprechenden Thiophenolatokomplexes gebildet werden. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit der Annahme, dass als instabile Zwischenverbindung bei der Umwandlung der Thioanisoly- in die Thiophenolatokomplexe die Ausbildung einer η^2 -Thioanisolylstruktur von wesentlicher Bedeutung ist.

Einleitung

Die Stabilität und Reaktivität von heteroatomsubstituierten Metallverbindungen $L_x M(CH_2 Y R_n)_m$ (Y = Heteroelement der IV.–VII. Hauptgruppe des Periodensystems; R = Alkyl, Aryl, H) werden wesentlich durch das Heteroatom beeinflusst. Von besonderer Bedeutung ist die Klärung der verschiedenartigen stabilisierenden und destabilisierenden Faktoren, die von Lewis-basischen Heteroelementen Y ausgehen.

Im Rahmen unserer Untersuchungen [1–3] über das koordinationschemische Verhalten des Phenylthiomethylanions (Thioanisolyanion) PhSCH_2^- wurde gefunden, dass seine Übergangsmetallkomplexe eine konstitutionsabhängige Tendenz aufweisen, sich unter Abspaltung der Methylengruppe in Thiophenolatoverbindungen umzuwandeln. Dabei scheint eine Wechselwirkung des Lewis-basischen Schwefelatoms mit dem Zentralatom unter Ausbildung einer η^2 -Thioanisolylstruktur als instabile Zwischenverbindung gemäss der schematischen Gl. 1 eine massgebliche Rolle zu spielen.

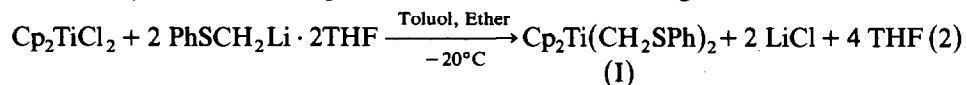


Zur weiteren Überprüfung dieser Hypothese schien uns die Darstellung und Untersuchung der Reaktivität von $Cp_2Ti(CH_2SPh)_2$ sowie des Thioanisolyeisen(II)-phthalocyaninkomplexes, in dem alle der Organylgruppe benachbarten Koordinationsstellen durch den makrocyclischen Liganden blockiert sind, geeignet *. Von beiden Substanzklassen sind Alkyl- und Arylverbindungen bekannt, die eine relativ hohe thermische Stabilität aufweisen [5,6].

Ergebnisse und Diskussion

Darstellung und Charakterisierung von $Cp_2Ti(CH_2SPh)_2$ (I)

Analog der Darstellung von Organylverbindungen des Typs Cp_2TiR_2 (R = Alkyl, Aryl) [5] führt die Reaktion zwischen Cp_2TiCl_2 und 1.9 Äquivalenten $\text{PhSCH}_2\text{Li} \cdot 2\text{THF}$ bei -20°C in einem Toluol/Ether-Gemisch gemäss Gl. 2 zu Bis(η^5 -cyclopentadienyl)titan-bis(thioanisoly) (I), das nach Umkristallisation aus Butadien oder aus Toluol/Pentan in 34%iger Ausbeute lithium- und halogen-frei erhalten wird.

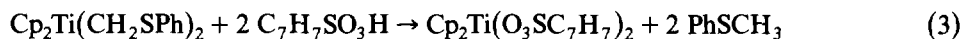


* Kurzmitteilung siehe Lit. 4.

I wurde als schwach luftempfindliches gelboranges mikrokristallines Pulver isoliert, das sich bei Raumtemperatur innerhalb von einigen Tagen zu zersetzen beginnt und beim raschen Erhitzen bei 102–103°C unter Zersetzung schmilzt. Thermisch stabiler ist der aus der Umsetzung von $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$ mit $\text{PhS(O)CH}_2\text{Li}/\text{BuLi}$ unter *o*-Metallierung erhaltene metallacyclische Komplex $[\text{Cp}_2\text{TiCH}_2\text{SC}_6\text{H}_4]$ [7].

Die Ergebnisse der Elementaranalyse von I entsprechen der angegebenen Zusammensetzung, vgl. die Angaben im experimentellen Teil. Wie auch bei anderen Thioanisolyllmetallverbindungen [1–3] liegt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das Signal der Methylenprotonen verglichen mit der analogen Methylverbindung bei tieferer Feldstärke (I: $\delta(\text{CH}_2)$ 1.97 ppm; Cp_2TiMe_2 : $\delta(\text{CH}_3)$ 0.06 ppm [8]); das ist offensichtlich durch den *-I*-Effekt der Phenylthiogruppe bedingt. Die Methylenprotonen erscheinen in Übereinstimmung mit einer η^1 -Thioanisolyllstruktur als Singulett. Im Massenspektrum von I tritt nicht der Molekülionenpeak auf. Als einen charakteristischen Fragmentpeak findet man bei *m/e* 301 $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{SPh})]^+$, dessen Isotopenmuster mit dem berechneten [9] gut übereinstimmt. Der bei *m/e* 287 auftretende Peak $[\text{Cp}_2\text{TiSPh}]^+$ weist auf eine thermische Zersetzung zu Thiophenolato-komplexen in der Ofenschleuse des Spektrometers hin.

Die Protolyse von I mit *p*-Toluolsulfonsäure in THF verläuft gemäss Gl. 3

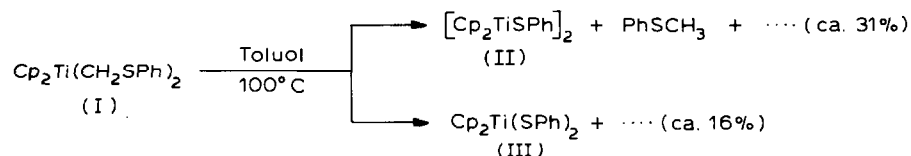


unter Bildung von mehr als 98% Thioanisol neben weniger als 2% PhSH, PhSSPh und PhSCH_2SPh . Das in gut ausgebildeten dunkelroten Kristallen anfallende Bis(η^5 -cyclopentadienyl)titan-di-*p*-toluolsulfonat ist luftbeständig, bis 250°C stabil und wurde durch Elementaranalyse und massenspektroskopisch identifiziert. In gleicher Weise verläuft die Umsetzung von Cp_2TiPh_2 mit *p*-Toluolsulfonsäure [10].

Zur thermischen Zersetzung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{SPh})_2$ (I)

Erhitzt man die aus der Umsetzung von Cp_2TiCl_2 und PhSCH_2Li nach dem Abfiltrieren vom LiCl erhaltene Lösung von I in Toluol auf 100°C, färbt sich diese violettrot und in dunkelvioletten Kristallen fällt $[\text{Cp}_2\text{TiSPh}]_2$ (II) in ca. 31%iger Ausbeute aus. Aus der Mutterlauge lässt sich in etwa 16%iger Ausbeute $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SPh})_2$ (III) erhalten. Der gleiche Reaktionsverlauf resultiert beim Erwärmen einer Lösung von vorher in reiner Form isoliertem I in Benzol, wobei aber wegen der geringen eingesetzten Menge auf die Isolierung von III aus der Mutterlauge verzichtet wurde. In der Mutterlauge ist – ohne diese zu hydrolysieren – Thioanisol nachzuweisen. Da unter den angewendeten Reaktionsbedingungen sich II und III nicht ineinander umwandeln, wie ein Kontrollversuch zeigte, sollten entsprechend Reaktionsschema 1 zwei Reaktionen ablaufen:

SCHEMA 1



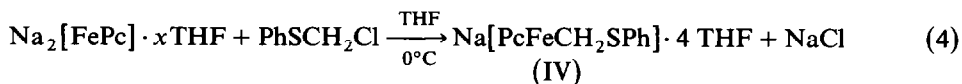
In welche Produkte sich die abgespaltene CH_2 -Gruppe ausser dem in geringer Menge nachgewiesenen Methan, Propylen und Ethylen umwandelt, wurde nicht untersucht. Bei der Umsetzung von I in II und III könnte als instabile Zwischenverbindung ein η^2 -Thioanisolylkomplex nach Abspaltung einer Thioanisolylgruppe bzw. durch Erhöhung der Koordinationszahl von I gebildet werden, wozu Komplexe Cp_2TiR_2 prinzipiell befähigt sind [11].

II wurde durch Elementaranalyse und massenspektroskopisch identifiziert. Das effektive magnetische Moment von μ_{eff} 1.33 BM/Ti (293 K), das auch nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol konstant blieb, stimmt mit den Angaben von Fachinetti und Floriani [12] überein (μ_{eff} 1.43 BM/Ti (291 K)). Dagegen wird bei der Protolyse von $[\text{Cp}_2\text{TiNMe}_2]_2$ mit PhSH ein diamagnetisches Produkt gleicher Zusammensetzung erhalten [13]. Bei der sauren Protolyse von II mit *p*-Toluolsulfonsäure in THF bildet sich in wechselnden Mengen Thiophenol und Cyclopentenylsulfid, das durch 1,2- oder 1,4-Addition von PhSH an Cyclopentadien entstanden sein könnte.

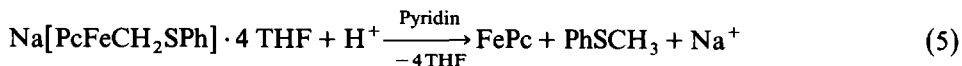
Die Konstitution von III wurde durch Elementaranalyse, $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektrum bewiesen. Der Schmelzpunkt von 203°C entspricht dem Wert in Lit. 14; der Mischschmelzpunkt mit einer nach [14] hergestellten Vergleichsprobe zeigte keine Depression.

Darstellung und Charakterisierung von $\text{Na}[\text{PcFeCH}_2\text{SPh}] \cdot 4\text{THF}$ (IV)

Eisen(0)-phthalocyanin setzt sich mit PhSCH_2Cl analog anderen Alkyl- und Arylhalogeniden [6] in THF bei 0°C unter oxidativer Addition gemäss Gl. 4 zu Natrium-thioanisolylphthalocyaninato-ferrat(II)·4THF (IV) um (Ausbeute 60%).



IV bildet grünschwarze luftempfindliche gut ausgebildete Kristalle. Die Konstitution von IV ergibt sich aus den Ergebnissen der Elementaranalyse (siehe experimenteller Teil) und der Bestimmung des effektiven magnetischen Momentes (χ_g (297 K) $-0.731 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$; μ_{eff} 0.12 BM); der Diamagnetismus steht in Übereinstimmung mit einer low-spin- d^6 -Konfiguration des Eisens. Bei der Umsetzung mit Oxalsäure in Pyridin bildet sich gemäss Gl. 5 Thioanisol.



Zur thermischen Zersetzung von $\text{Na}[\text{PcFeCH}_2\text{SPh}] \cdot 4\text{THF}$ (IV)

Beim Erhitzen einer Lösung von IV in THF auf 175°C entstehen ausser Eisen(I)-phthalocyanin PhSCH_3 , PhSSPh und PhSCH_2SPh im Verhältnis 6/2/1 sowie in geringen Mengen drei nicht identifizierte Verbindungen. An gasförmigen Kohlenwasserstoffen bilden sich wenig Ethylen und Methan (ca. 1/1) neben Spuren Propylen und Ethan.

IV zersetzt sich in siedendem THF innerhalb von 70 h zu etwa 50% unter Bildung von Eisen(I)-phthalocyanin. Dabei wird weniger als 1% des entsprechenden Thiophenolatokomplexes $\text{Na}[\text{PcFeSPh}] \cdot x\text{THF}$ gebildet. Wahrscheinlich verläuft die Zersetzung wie bei anderen Organylmetallphthalocyaninen [15] unter homolytischer Spaltung der Fe-C-Bindung. Das dabei entstehende Radikal $\text{PhSCH}_2\cdot$ könnte sich

unter H-Abstraktion zu PhSCH_3 stabilisieren oder analog dem Radikal $\text{PhSCMe}_2 \cdot$ [16] in $\text{PhS} \cdot$ und CH_2 zerfallen, die zu den gefundenen Produkten reagieren.

In IV besteht durch die feste komplexchemische Blockierung aller dem Thioanisolylliganden benachbarter Koordinationsstellen offensichtlich keine Möglichkeit für eine ausreichend starke koordinative Wechselwirkung des Schwefels mit dem Zentralatom unter Ausbildung eines η^2 -Thioanisolylkomplexes. Damit wird verständlich, dass die thermische Stabilität von IV vergleichbar mit der von unsubstituierten Alkyleisen(II)-phthalocyaninen ist [6,15] und bei der thermischen Zersetzung kein Thiophenolatokomplex gebildet wird. Somit stützt dieses Ergebnis wesentlich die Annahme, dass die Umwandlung von η^1 -Thioanisolyl- in Thiophenolatometallverbindungen über die Ausbildung eines η^2 -Thioanisoylkomplexes verläuft.

Die im Rahmen dieser und vorangegangener Untersuchungen [1–3] gefundene konstitutionsabhängige Tendenz von Thioanisolyl- in Thiophenolatokomplexe überzugehen, hängt offensichtlich massgeblich vom Donorvermögen des Schwefels und den Akzeptoreigenschaften des Zentralatoms ab und stellt eine neuartige Struktur-Reaktivitätsbeziehung von funktionalisierten Organometallverbindungen dar.

Experimenteller Teil

Alle Operationen sind unter sorgfältigem Ausschluss von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit unter Argon als Schutzgas durchgeführt worden. Zur Lösungsmittelreinigung, Analytik und zu den physikalisch chemischen Untersuchungen vgl. die Angaben in [1–3]. Das einer Stahlflasche entnommene Butadien ist über Molsieb 4Å und Leuna-Kontakt Nr. 4492 gereinigt worden. Titan ist nach mehrmaligem Abrauchen der Substanz mit H_2SO_4 als TiO_2 und Eisen nach Aufschluss der Probe mit HNO_3 komplexometrisch analog Co und Ni [1,3] bestimmt worden.

Cp_2TiCl_2 und das zu Vergleichszwecken benötigte $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SPh})_2$ sind nach [17] bzw. [14] dargestellt worden. FePc wurde nach den Angaben in [6] und PhSCH_2Cl entsprechend [18] aus PhSCH_3 und Chlor hergestellt. $\text{PhSCH}_2\text{Li} \cdot 2\text{THF}$ wurde nach [2] durch Metallierung von Thioanisol mit Phenyllithium erhalten [19].

$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{SPh})_2$ (I)

3.5 g (14.1 mmol) Cp_2TiCl_2 werden in 80 ml Ether/Toluol (1/1) suspendiert und bei -20°C mit einer auf -20°C gekühlten Lösung von 7.1 g (25.9 mmol) $\text{PhSCH}_2\text{Li} \cdot 2\text{THF}$ in 80 ml Toluol versetzt, wobei unter Abscheidung von LiCl eine tiefrote Lösung entsteht. Nach einstündigem Rühren bei -20°C destilliert man den Ether im Vakuum ab, filtriert vom LiCl ab und engt die Lösung bei -5°C auf etwa 40 ml ein. Bei tropfenweiser Zugabe des doppelten Volumens Pentan fällt I als flockiges gelboranges Produkt aus, das abfiltriert, mit kaltem Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet wird. I kann aus Butadien oder durch Lösen in Toluol und erneutem Fällen mit Pentan bei -20°C umkristallisiert werden (Ausbeute 2.0 g = 34% bezogen auf eingesetztes $\text{PhSCH}_2\text{Li} \cdot 2\text{THF}$).

Zur Vermeidung einer schon bei Raumtemperatur langsam ablaufenden thermischen Zersetzung erfolgte die Aufbewahrung bei -20°C .

Analyse: Gef.: Ti, 11.60; C, 67.86; H, 5.80; S, 14.86. $\text{TiC}_{24}\text{H}_{24}\text{S}_2$ ber.: Ti, 11.28; C, 67.91; H, 5.70; S, 15.11%. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in C_6D_6 (TMS als externer

Standard): $\delta(\text{CH}_2)$ 1.97 ppm (Sing.) $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 5.92 ppm (Sing.), $\delta(\text{C}_6\text{H}_5 + \text{Restprotonen v. Lösungsmittel})$ 6.95–7.30 ppm (Multipl.); Intensitätsverhältnis $\text{CH}_2/\text{C}_5\text{H}_5 = 2/5$. Massenspektrum (Elektronenenergie 70 eV): m/e 349 (?); m/e 301 $[\text{Cp}_2\text{TiCH}_2\text{SPh}]^+$, m/e 287 $[\text{Cp}_2\text{TiSPh}]^+$; m/e 178 $[\text{Cp}_2\text{Ti}]^+$, m/e 123 $[\text{CH}_2\text{SPh}]^+$.

Protolyse von I

Ca. 100 mg I werden bei -78°C mit 10 ml einer 1molaren Lösung von *p*-Toluolsulfonsäure in THF versetzt und nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur 4–5 h geschüttelt. Das in Form von roten Kristallen abgeschiedene $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{O}_3\text{SC}_7\text{H}_7)_2$ wird an der Luft abfiltriert, mit Ether gewaschen und getrocknet. Die Mutterlauge wird gaschromatografisch auf gebildete Schwefelverbindungen untersucht.

Analyse: Gef.: C, 54.72; H, 5.08; S, 12.17. $\text{TiC}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{S}_2$ ber.: C, 55.39; H, 4.65; S, 12.32%.

Massenspektrum (Elektronenenergie 70 eV): m/e 455 $[\text{CpTi}(\text{O}_3\text{SC}_7\text{H}_7)_2]^+$ (Isotopenmuster stimmt mit dem berechneten [9] überein), m/e 349 $[\text{Cp}_2\text{TiO}_3\text{SC}_7\text{H}_7]^+$, m/e 284 $[\text{CpTiO}_3\text{SC}_7\text{H}_7]^+$, m/e 219 $[\text{TiO}_3\text{SC}_7\text{H}_7]^+$.

Thermische Zersetzung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{SPh})_2$ (I)

1. Wie oben beschrieben werden 10.5 g (42.2 mmol) Cp_2TiCl_2 und 22.0 g (80.2 mmol) $\text{PhSCH}_2\text{Li} \cdot 2\text{THF}$ in einem Toluol/Ether-Gemisch zu I umgesetzt. Die nach dem Abdestillieren des Ethers und Abfiltrieren vom LiCl verbleibende rote Lösung erhitzt man 4 h im siedenden Wasserbad, wobei II ausfällt, das abfiltriert und aus Benzol umkristallisiert wird (Ausbeute 3.8 g = 31% bezogen auf eingesetztes PhSCH_2Li). Beim Einengen der Mutterlauge auf ca. 10 ml fällt III in gut ausgebildeten dunkelroten Kristallen aus, die abfiltriert und aus wenigen Millilitern Benzol umkristallisiert werden. Durch Einengen der vereinigten Mutterlaugen wird eine weitere Menge von III erhalten (Ausbeute 2.1 g + 0.6 g aus Aufarbeitung der Mutterlaugen = 16% bezogen auf eingesetztes PhSCH_2Li).

II: Analyse: Gef.: Ti, 16.44; C, 66.95; H, 5.68; S, 10.97. $\text{Ti}_2\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{S}_2$ ber.: Ti, 16.67; C, 66.91; H, 5.26; S, 11.16%. Fp. $292\text{--}295^\circ\text{C}$ (im geschlossenen Rohr). χ_g (293 K) $2.093 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$; μ_{eff} 1.33 BM/Ti.

Massenspektrum (Elektronenenergie 70 eV): m/e 461 $[(M - \text{CpTi})]^+$, m/e 432 $[(M - \text{Cp} - \text{Ph})]^+$, m/e 420 $[(M - 2 \text{ Ph})]^+$, m/e 396 $[(M - \text{Cp}_2\text{Ti})]^+$; m/e 287 $[\text{Cp}_2\text{TiSPh}]^+$ (Isotopenmuster stimmt mit dem berechneten [9] überein); m/e 178 $[\text{Cp}_2\text{Ti}]^+$.

III: Analyse: Gef.: Ti, 11.92; C, 67.08; H, 5.20; S, 15.42. $\text{TiC}_{22}\text{H}_{20}\text{S}_2$ ber.: Ti, 12.08; C, 66.66; H, 5.09; S, 16.18%. Fp. 203°C ; Lit. $201\text{--}202^\circ\text{C}$ [13]. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in C_6D_6 (TMS als externer Standard): $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 5.55 ppm (Sing.), $\delta(\text{C}_6\text{H}_5 + \text{Restprotonen v. Lösungsmittel})$ 6.90–7.05, 7.65–7.85 ppm (Multipl.).

Massenspektrum (Elektronenenergie 70 eV): m/e 396 $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SPh})_2]^+$ (M^+), m/e 331 $[\text{CpTi}(\text{SPh})_2]^+$, m/e 287 $[\text{Cp}_2\text{TiSPh}]^+$, m/e 266 $[\text{Ti}(\text{SPh})_2]^+$, m/e 222 $[\text{CpTiSPh}]^+$; m/e 178 $[\text{Cp}_2\text{Ti}]^+$.

2. 200 mg (0.5 mmol) I werden in 4 ml Benzol gelöst und 4 h am Rückfluss gekocht, wobei sich die Lösung unter Abscheidung von II tief violettrot färbt. II wird abfiltriert mit Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet (Ausbeute 40 mg = 30% d. Theorie). Gaschromatographisch ist in der Mutterlauge PhSCH_3 nachgewiesen worden.

Na[PcFeCH₂SPh] · 4THF (IV)

Aus 11.4 g (20.1 mmol) FePc bereitet man nach [20] durch Reduktion mit 2.2 Äquivalenten $[C_{10}H_8]^- Na^+$ eine Suspension von $Na_2[FePc] \cdot xTHF$ in 50 ml THF. Dazu fügt man bei 0°C 3.0 g (18.9 mmol) in 10 ml THF gelöstes PhSCH₂Cl und filtriert nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur vom abgeschiedenen NaCl ab. Die olivgrüne Lösung wird mit dem doppelten Volumen Ether versetzt, wobei IV in gut ausgebildeten Kristallen ausfällt. Diese werden abfiltriert, mit heissem Ether gewaschen und durch Lösen in THF und erneutem Fällen mit Ether umkristallisiert (Ausbeute 12.5 g = 62% bezogen auf eingesetztes FePc).

Analyse: Gef.: Fe, 5.39; Na, 2.28; S, 3.20. $FeNaC_{55}H_{55}N_8O_4S$ ber.: Fe, 5.57; Na, 2.29; S, 3.20%.

Thermische Zersetzung von Na[PcFeCH₂SPh] · 4THF (IV)

1. 0.4 g (0.4 mmol) IV und 2 ml THF erhitzt man in einem kleinen Bombenrohr 10 h auf 175°C, wobei sich die Lösung rotviolett färbt. Beim Kühlen auf -78°C scheiden sich die charakteristischen gelbgrünen Kristalle von $Na[FePc] \cdot xTHF$ ab. Nach dem Öffnen des Bombenrohres wird die Zusammensetzung der Gasphase und der flüssigen Phase gaschromatographisch ermittelt.

2. 1.8 g (1.8 mmol) IV werden in 10 ml THF gelöst und 70 h am Rückfluss gekocht, wobei sich die Lösung braungrün färbt. Nach dem Abfiltrieren von geringen Mengen einer nicht näher untersuchten roten Substanz versetzt man mit dem dreifachen Volumen Ether. Die dabei ausfallenden Kristalle werden abfiltriert, mit heissem Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet (Ausbeute 900 mg $\hat{=}$ ca. 50% d. Theorie). Beim Versetzen der Substanz mit Oxalsäure in Pyridin findet man gaschromatographisch 90% PhSCH₃, 2% PhSH, 3% PhSCH₂SPh und 5% PhSSPh.

Aus der nach der Etherzugabe und nach dem Abfiltrieren der Kristalle nunmehr rotviolett Mutterlauge scheiden sich beim Kühlen auf -78°C die charakteristischen Kristalle von $Na[FePc] \cdot xTHF$ ab.

Ein Kontrollversuch zeigte, dass IV und $Na[PcFeSPh] \cdot xTHF$ (dargestellt durch oxidative Addition von PhSCl an $Na_2[FePc]$ [21]) in einem Gemisch von THF/Ether $\sim 1/3$ praktisch unlöslich sind. Weiterhin wurde nachgewiesen, dass aus dem Thiophenolatokomplex mit Oxalsäure in Pyridin PhSH freigesetzt wird.

Dank

Für die NMR und massenspektroskopischen Untersuchungen danken wir den Herren Dr. W. Höbold bzw. Doz. Dr. B. Adler recht herzlich.

Literatur

- 1 R. Taube, D. Steinborn und W. Höbold, *J. Organomet. Chem.*, 284 (1985) 385.
- 2 R. Taube, D. Steinborn und B. Adler, *J. Organomet. Chem.*, 275 (1984) 1.
- 3 D. Steinborn und R. Taube, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 4 R. Taube und D. Steinborn, *J. Organomet. Chem.*, 65 (1974) C9.
- 5 Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. XIII/7, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1975, S. 265.
- 6 R. Taube und H. Dreves, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 429 (1977) 5.
- 7 C.R. Lucas, *J. Organomet. Chem.*, 236 (1982) 281.
- 8 H.C. Beachell und S.A. Butter, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 1133.

- 9 B. Adler und K. Doerffel, *Z. Chem.*, 13 (1973) 378.
- 10 S.K. Shakhshooki, *Libyan J. Sci.*, 4 B (1975) 41 (Chem. Abstr. 87: 38 440 c).
- 11 G.A. Razuvaev, V.N. Latyaeva, L.I. Vyshinskaya, T.P. Denisova und Yu. P. Gorelov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 202 (1972) 1090.
- 12 G. Fachinetti und C. Floriani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 2433.
- 13 M.F. Lappert und A.R. Sanger, *J. Chem. Soc., A*, (1971) 1314.
- 14 H. Köpf und M. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 340 (1965) 139.
- 15 R. Taube, H. Dreves und D. Steinborn, *Z. Chem.*, 18 (1978) 425; R. Taube und M. Emam, unveröffentlicht.
- 16 A. Ohno und Y. Ohnishi, *Tetrahedron Lett.*, (1969) 4405.
- 17 G. Brauer (Hrsg.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. 3, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1981, S. 1940.
- 18 H. Böhme, H. Fischer und R. Frank, *Liebigs Ann. Chem.*, 563 (1949) 54.
- 19 E.J. Corey und D. Seebach, *J. Org. Chem.*, 31 (1966) 4097.
- 20 R. Taube, *Z. Chem.*, 6 (1966) 8.
- 21 D. Steinborn, unveröffentlicht.