

Monomere und überbrückte oligomere (Tetrasulfophthalocyaninato)eisen(II)-Komplexe mit Isocyaniden und N-Donoren als axialen Liganden

Andreas Hirsch und Michael Hanack*

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

Eingegangen am 3. September 1990

Key Words: Tetrasulfophthalocyaninato ligand / Iron complexes / Isocyanide ligands / Mößbauer spectroscopy, ^{57}Fe / Semiconductors, organic

Monomeric and Bridged Oligomeric (Tetrasulfophthalocyaninato)iron(II) Complexes with Isocyanides and N-Donors as Axial Ligands

(Tetrasulfophthalocyaninato)iron(II) (TsPcFe) (**1**) is treated with the isocyanides *tert*-butyl isocyanide ($t\text{BuNC}$), 1,4-diisocyanobenzene (dib), 2,3,5,6-tetramethyl-1,4-diisocyanobenzene (me₄dib), and 4-isocyanato-3,5-dimethylpyridine (me₂pyNC), and also with pyrazine (pyz) leading to bisaxially coordinated monomers $\text{TsPcFe}(\text{L})_2$ ($\text{L} = t\text{BuNC}$, dib, me₄dib) and the bridged oligomers $[\text{TsPcFe}(\text{L})]_n$ ($\text{L} = \text{dib}$, me₄dib, me₂pyNC,

and pyz). All these complexes are soluble in methanol or water. The spectroscopic properties of the complexes are described, and the average chain lengths of the bridged oligomers are determined by $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy. The bridged stacked systems exhibit semiconducting properties with and without iodine doping.

Über die Synthese und die elektrischen Leitfähigkeits-eigenschaften von stapelförmig verbrückten makrocyclischen Übergangsmetallkomplexen $[\text{MacM}(\text{L})]_n$ haben wir bereits mehrfach berichtet¹⁾.

Als Makrocyclen (Mac), die Übergangsmetallatome wie Fe, Ru oder Co im Zentrum enthalten, wurden insbesondere das Phthalocyanin (Pc)¹⁾, das Tetrabenzoporphyrin (TBP)²⁾ sowie die entsprechenden benzoannelierten Systeme 1,2- und 2,3-Naphthalocyanin (1,2-Nc, 2,3-Nc)^{1,3)} und Tetranaphthoporphyrin (TNP)⁴⁾ verwendet. Übergangsmetalle im Zentrum, die sich in der Oxidationsstufe +II befinden, können z.B. mit Pyrazin (pyz), 1,2,4,5-Tetrazin (tz) oder 1,4-Diisocyanobenzol (dib) verknüpft werden. Für Metalle in der Oxidationsstufe +III eignen sich Anionen wie Cyanid (CN^\ominus) oder Thiocyanat (SCN^\ominus). Einige Vertreter dieser Verbindungs-klasse zeigen bereits ohne zusätzliche Dotierung vergleichsweise hohe elektrische Leitfähigkeiten⁵⁾.

Im allgemeinen sind solche überbrückten makrocyclischen Übergangsmetallkomplexe in organischen Lösungsmitteln unlöslich. Um jedoch weitere wichtige Informationen über deren molekulare und elektronische Struktur zu erhalten sowie eine entscheidende Verbesserung der Verarbeitbarkeit (z.B. Herstellung von dünnen Schichten) dieser Materialien zu erreichen, wäre ein Zugang zu löslichen Komplexen wünschenswert. Wir haben bereits am Beispiel von $[(t\text{Bu})_4\text{PcM}(\text{L})]_n$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$; $\text{L} = \text{z.B. dib}$) zeigen können, daß man lösliche Oligomere erhält, wenn peripher substituierte Makrocyclen verwendet werden⁶⁾. Als Lösungsmittel für derart substituierte Systeme eignen sich z.B. Chloroform oder Toluol.

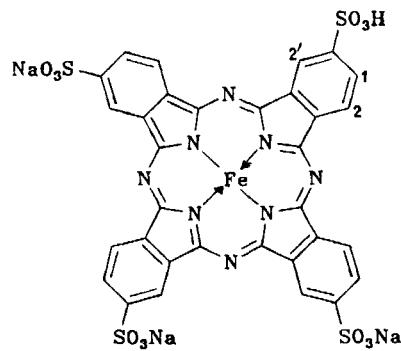
Wir berichten im folgenden über die Synthese und die Charakterisierung von bisaxial koordinierten Monomeren MacFeL_2 und überbrückten Oligomeren $[\text{MacFe}(\text{L})]_n$ [$\text{L} = \text{tert-Butylisonitril}$ ($t\text{BuNC}$), 1,4-Diisocyanobenzol (dib),

2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-diisocyanobenzol (me₄dib), 4-Iso-cyan-3,5-dimethylpyridin (me₂pyNC), Pyrazin (pyz)], die erstmals in protischen Lösungsmitteln (Methanol, Wasser) löslich sind. Dazu verwenden wir das mit Sulfonsäure- oder Sulfonat-Gruppen peripher substituierte System (Tetrasulfophthalocyaninato)eisen(II) (TsPcFe) als Makrocyclus.

Ergebnisse und Diskussion

Die Darstellung von TsPcFe (**1**) erfolgt durch Umsetzung des Mononatrium-Salzes der 4-Sulfophthalsäure mit Eisen(II)-sulfat und Harnstoff in Nitrobenzol in Gegenwart von Ammoniummolybdat⁷⁾. Bei der Bildung von **1** können, bedingt durch die Stellung der vier Substituenten zueinander, vier Konstitutionsisomere entstehen. Diese wurden nicht voneinander getrennt. Bei den folgenden Synthesen mit **1** wurde immer das Isomerengemisch eingesetzt.

Über die Oxidationsstufe des bei der Darstellung anfallenden „ TsPcFe “ herrschen Unklarheiten. ESR-Untersu-

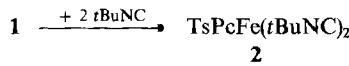


1 (Trinatrium-Salz)

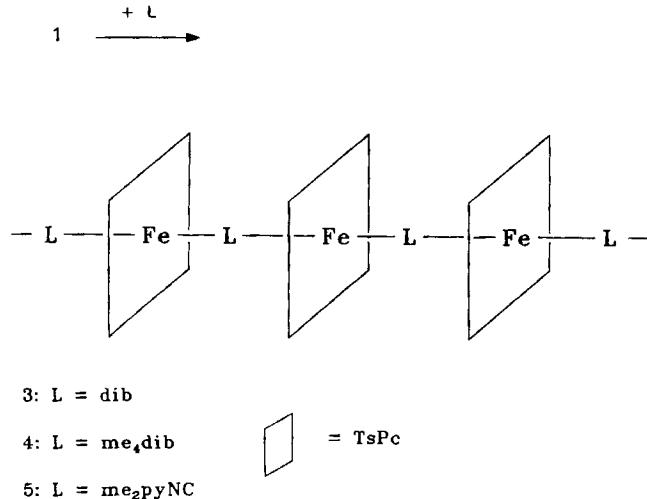
chungen in Lösung sprechen für das Vorliegen von Fe(III), an das axial Sauerstoff gebunden ist⁸⁾. Weitere Spinzustände, die unter verschiedenen Bedingungen im Festkörper auftreten können, werden als high-spin-Fe(II) oder als intermediate-spin-Fe(II) angegeben⁹⁾. Eigene Untersuchungen mit Hilfe der ⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektroskopie ergaben für TsPcFe (**1**) Hyperfeinparameter ($\delta_{\text{Fe}} = 0.34 \text{ mm/s}$, $\Delta E_Q = 2.42 \text{ mm/s}$), die mit denen von PcFe vergleichbar sind⁹⁾. Die peripheren Sulfonat-Gruppen führen zu einer leichten Absenkung sowohl der Quadrupolaufspaltung als auch der Isomerieverschiebung. Hyperfeinparameter in diesem Bereich sind charakteristisch für (Phthalocyaninato)eisen-Komplexe, die mit elektronenschiebenden Gruppen substituiert sind sowie für 1,2- und besonders für 2,3-NcFe^{10,11)}. Die gemessenen Parameter zeigen daher, daß auch bei TsPcFe (**1**) ein intermediate-spin-Fe(II)-System vorliegt. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß die Substanz mehrere Stunden bei 80°C im Vakuum getrocknet wurde. Das Mößbauer-Spektrum einer frisch dargestellten Probe sieht völlig anders aus. Hier liegen mindestens zwei verschiedene Eisen-Zentren vor (Fe^1 : $\delta_{\text{Fe}} = 0.00 \text{ mm/s}$, $\Delta E_Q = 1.34 \text{ mm/s}$; Fe^2 : $\delta_{\text{Fe}} = 0.42 \text{ mm/s}$, $\Delta E_Q = 0.86 \text{ mm/s}$). Die Elementaranalyse zeigt das Vorliegen von $\text{TsPcFe} \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (**1**) als Trinatrium-Salz.

Darstellung von monomeren und axial überbrückten Isocyanid-Komplexen TsPcFeL_2 und $[\text{TsPcFe(L)}]_n$

Die guten Komplexbildungseigenschaften von Isocyanid-Liganden ermöglichen einen leichten Zugang zu hexakoordinierten Addukten des TsPcFe-Systems. Mit *tert*-Butylisocyanid als einzähnigem Liganden läßt sich der Komplex $\text{TsPcFe}(t\text{BuNC})_2$ (**2**) isolieren. **2** ist lediglich in Methanol als organischem Lösungsmittel löslich. Daher erfolgt die Umsetzung der Isocyanide mit TsPcFe (**1**) in methanolischer Lösung und nicht in dem reinen flüssigen Liganden. Da der unkoordinierte Makrocyclus selbst Methanol-unlöslich ist, kann **2** leicht durch Abzentrifugieren abgetrennt werden.



Die Oligomeren $[\text{TsPcFe(dib)}]_n$ (**3**), $[\text{TsPcFe(me}_4\text{dib)}]_n$ (**4**) und $[\text{TsPcFe(me}_2\text{pyNC)}]_n$ (**5**) werden durch Umsetzung von



1 mit den entsprechenden zweizähnigen Liganden im Verhältnis 1:1 dargestellt. Auch hier dient Methanol als Lösungsmittel. Bei Verwendung eines Überschusses an axialen Liganden erniedrigt sich die Ausbeute an Oligomer, da dann bereits auch Monomerbildung eintreten kann. Bei mehr als zweifachem Überschuß läßt sich nur noch Monomer isolieren, was bei der Darstellung von $\text{TsPcFe}(\text{dib})_2$ (**6**) und $\text{TsPcFe}(\text{me}_4\text{dib})_2$ (**7**) gezeigt werden kann. Die Monomeren **6** und **7** sind ebenso wie die verbrückten Oligomere **3–5** sowohl in Methanol als auch in Wasser löslich.

Charakterisierung der Komplexe 2–7

IR-Spektren: In den IR-Spektren der Komplexe **2–7** kommt der Lage der intensiven NC-Valenzschwingung die größte analytische Bedeutung zu. Die NC-Valenzfrequenz der Isocyanide erfährt nach erfolgter Koordination an das zentrale Eisen-Atom eine charakteristische Verschiebung gegenüber dem unkoordinierten Liganden, deren Richtung und Ausmaß von den σ-Donor- und π-Akzeptoranteilen der Metall–Ligand-Bindung abhängig ist^{12,13)}. Aufgrund einer Mesomeriestabilisierung durch das aromatische System und der damit verbundenen erhöhten π-Akzeptorfähigkeit der Isocyanide dib, me₄dib und me₂pyNC verringert sich die NC-Valenzfrequenz in **3–7** im Vergleich zum freien Liganden. Demgegenüber tritt bei **2** eine Erhöhung von ν_{NC} in Erscheinung, was auf den vorherrschenden σ-Donor-Effekt von tBuNC zurückgeführt werden kann (Tab. 1).

Tab. 1. NC-Valenzfrequenzen^{a)} [cm⁻¹] der Isocyanid-Komplexe **2–7**

Verbindung	Gebundener Ligand	Freier Ligand
TsPcFe(tBuNC) ₂	(2)	2153
TsPcFe(dib) ₂	(6)	2113
TsPcFe(me ₄ dib) ₂	(7)	2116
$[\text{TsPcFe}(\text{dib})]_n$	(3)	2124
$[\text{TsPcFe}(\text{me}_4\text{dib})]_n$	(4)	2100
$[\text{TsPcFe}(\text{me}_2\text{pyNC})]_n$	(5)	2094
		2120

^{a)} KBr-Preßling. – ^{b)} Nujol-Verreibung.

Bei analogen Systemen mit PcFe, PcRu und (tBu)₄PcRu als Makrocyclen findet man, daß Monomere gegenüber den, mit denselben Liganden koordinierten Oligomeren höhere NC-Valenzfrequenzen aufweisen. Dies wird mit der weiter ansteigenden Elektronendichte in den π*-Orbitalen der axialen Liganden, verursacht durch die Verbrückung, erklärt. Bei den vorliegenden TsPcFe-Komplexen liegen die Verhältnisse komplizierter. Während bei $\text{TsPcFe}(\text{me}_4\text{dib})_2$ (**7**) die NC-Valenzfrequenz höher liegt als beim Oligomer **4**, tritt bei den dib-Systemen **3** und **6** inverses Verhalten auf (Tab. 1). Eine Erklärung dafür kann gegenwärtig noch nicht gegeben werden.

UV/Vis-Spektroskopie: Die UV/Vis-Spektren von Phthalocyaninatometall-Komplexen sind im wesentlichen durch π-π*-Übergänge innerhalb des heteroaromatischen 18-π-Elektronensystems charakterisiert¹⁴⁾. Die intensitätsstärksten

Absorptionen sind im allgemeinen die Q-Bande bei $\lambda = 600\text{--}700\text{ nm}$ und die Bande bei $\lambda = 300\text{--}350\text{ nm}$. In Analogie zu den entsprechenden $(t\text{Bu})_4\text{PcFe}$ -Komplexen^{6b)} hat auch hier die Überbrückung der Phthalocyanin-Ringe in den Komplexen $[\text{TsPcFe(L)}]_n$ fast keinen Einfluß auf die Lage der Absorptionsbanden. Während für die Polymere $[(t\text{Bu})_4\text{PcMO}]_n$ ($M = \text{Si, Ge}$)¹⁵⁾ und $[(t\text{Bu})_4\text{PcGe(C}_2)]_n$ ¹⁶⁾ stark hypsochrome Verschiebungen, verglichen mit den Monomeren $(t\text{Bu})_4\text{PcM(OH)}_2$ und $[(t\text{Bu})_4\text{PcGe(C}_2t\text{Bu})_2$ aufgrund von Orbitalwechselwirkungen der Makrocyclen auftreten, ist die Blauverschiebung der vorliegenden Systeme äußerst gering. Dies ist auf den wesentlich größeren interplanaren Abstand der Makrocyclen zurückzuführen, der z. B. bei dib- oder me₄dib-Brücken zu 12 Å abgeschätzt werden kann. Gegenüber den entsprechenden Tetra-*tert*-butylsubstituierten Systemen erscheinen bei den TsPcFe-Komplexen die Absorptionen leicht hyposchrom verschoben (Tab. 2). Inwieweit dies auf den elektronischen Einfluß der jeweiligen peripheren Substituenten zurückzuführen ist, kann angesichts der Tatsache, daß unterschiedliche Lösungsmittel verwendet wurden, nicht entschieden werden.

Tab. 2. UV/Vis-Daten von TsPcFe(II)- und $(t\text{Bu})_4\text{PcFe(II)}$ -Komplexen mit Isocyaniden als axialen Liganden

Verbindung		λ_{\max} [nm]		
TsPcFe(<i>t</i> BuNC) ₂ ^{a)}	(2)	654	594	329
$(t\text{Bu})_4\text{PcFe}(t\text{BuNC})_2$ ^{b)}	(8)	667	603	326
TsPcFe(dib) ₂ ^{a)}	(6)	657	599	329
$[\text{TsPcFe(dib)}]_n$ ^{a)}	(3)	655	594	326
$[(t\text{Bu})_4\text{PcFe(dib)}]_n$ ^{b)}	(9)	665	603	328
TsPcFe(me ₄ dib) ₂ ^{a)}	(7)	657	599	329
$[\text{TsPcFe(me}_4\text{dib)}]_n$ ^{a)}	(4)	655	595	330
$[(t\text{Bu})_4\text{PcFe(me}_4\text{dib)}]_n$ ^{b)}	(10)	665	603	329
$[\text{TsPcFe(me}_2\text{pyNC)}]_n$ ^{c)}	(5)	658	597	328
$[(t\text{Bu})_4\text{PcFe(me}_2\text{pyNC)}]_n$ ^{b)}	(11)	665	602	329

^{a)} In CH_3OH . — ^{b)} In CHCl_3 . — ^{c)} In CH_3OH ; Spaltprodukt von 5 (s. Abschn. ¹H-NMR-Spektroskopie).

¹H-NMR-Spektroskopie: Infolge des ausgeprägten Ringstroms des heteroaromatischen 18- π -Elektronensystems in den untersuchten Komplexen **2**–**5** erfahren sowohl die Signale der Ring-Protonen des Phthalocyanin-Rings, als auch die Signale der axialständigen Liganden charakteristische Verschiebungen.

In Übereinstimmung mit Berechnungen auf der Basis des Ringstrommodells¹⁷⁾ erscheinen bei TsPcFe(*t*BuNC)₂ (**2**) die Signale der Pc-Protonen bei tiefem Feld mit Zentren bei $\delta = 9.86, 9.45$ und 8.60 (Tab. 3). Die Resonanzen der Protonen des axialständigen *t*BuNC-Liganden sind dagegen hochfeldverschoben. Das Ausmaß der Hochfeldverschiebung in Abhängigkeit von der Entfernung des betrachteten Protons zum Zentrum des Ringssystems lässt sich qualitativ bzw. semiquantitativ über Modellrechnungen bestimmen¹⁸⁾. Die Aufspaltung der Pc-H^2 -Protonen-Signale von **2** bei $\delta = 9.86$ zeigt, daß hinsichtlich der Anordnung der Sulfonat- bzw. Sulfonsäure-Gruppen in der Peripherie des Ringses verschiedene Stellungsisomere, bedingt durch die Tetrasubstitution, vorhanden sind (Abb. 1).

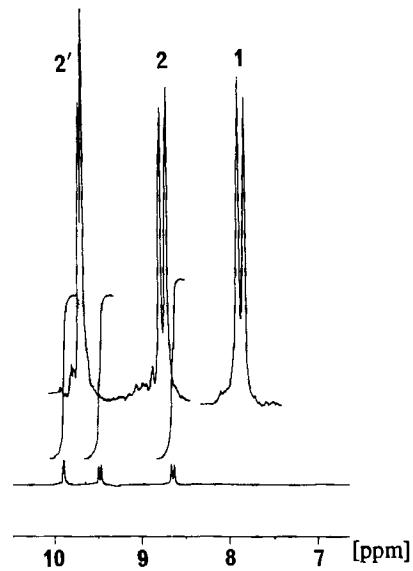


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektrum von TsPcFe(*t*BuNC)₂ (**2**) im Bereich der Phthalocyanin-Protonen

Ein analoges Phänomen wird auch bei den Systemen $(t\text{Bu})_4\text{PcM}(t\text{BuNC})_2$ ($M = \text{Fe, Ru}$) gefunden⁶⁾. Die Lage der Signale der Pc-H^2 - und Pc-H^1 -Protonen hingegen unterscheidet sich bei den vier möglichen Isomeren nur sehr wenig voneinander, so daß diesbezüglich hier keine Aufspaltungen im Spektrum auftreten. Die großen Aufspaltungen dieser Signale von 8.0 Hz resultieren aus der $J(\text{H}^1, \text{H}^2)$ -Kopplung.

Die ¹H-NMR-Spektren der Oligomere **3** und **4** belegen eindeutig deren Stapelstruktur. Während die Verbrückung in den Elektronenanregungsspektren nur eine geringe Veränderung der Bandenlagen zur Folge hat, führt sie in den ¹H-NMR-Spektren zu einer signifikanten Hochfeldverschiebung sowohl der Phthalocyanin- als auch der Liganden-Protonen gegenüber denen monomerer Komplexe. Dieses Phänomen kann mit der starken gegenseitigen Beeinflussung durch den Ringstromeffekt der im Stapel beieinander stehenden Phthalocyanin-Ringe erklärt werden^{16,19)}. Diese wirkt sich damit im Gegensatz zur Phononenwechselwirkung auch bei vergleichsweise größerer Entfernung der co-facialen Makrocyclen aus. Angesichts der größeren gegenseitigen Beeinflussung innerer Bauelemente werden diese im Gegensatz zu den Endgruppen stärker hochfeldverschoben. Damit wird es auch möglich, durch Ermittlung der betreffenden Signalverhältnisse, die mittlere Kettenlänge der Oligomere zu bestimmen. Dabei kann sowohl eine Endgruppenanalyse der Brückenzugliganden als auch der Phthalocyanin-Ringe vorgenommen werden. Abb. 2 zeigt das ¹H-NMR-Spektrum von $[\text{TsPcFe(dib)}]_n$ (**3**) im Bereich der Phthalocyanin-Protonen. Die Aufspaltungen der jeweiligen Signale sind dabei nicht mehr aufgelöst. Die Integrationsverhältnisse ergeben hier eine mittlere Kettenlänge von vier überbrückten Phthalocyanin-Einheiten.

In den ¹H-NMR-Spektren der löslichen Oligomere $[(t\text{Bu})_4\text{PcM(L)}]_n$ ($M = \text{Fe, Ru}; L = \text{dib, me}_4\text{dib, me}_2\text{pyNC}$)⁶⁾ wird ein analoges Verhalten beobachtet. Die Hochfeldverschiebung ist bei den $\text{Pc-H}^{2/2'}$ -Protonen stärker ausgeprägt

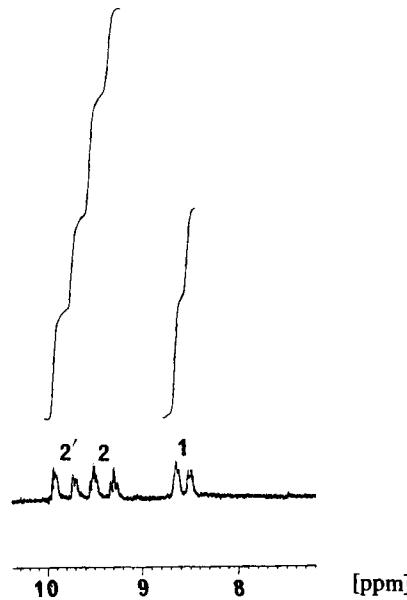


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{TsPcFe}(\text{dib})]_n$ (3) im Bereich der Phthalocyanin-Protonen

als bei den $\text{Pc}-\text{H}^1$ -Protonen (Tab. 3). Bei $[\text{TsPcFe}(\text{dib})]_n$ (3) findet man für den endständigen Brückenliganden zwei Signalgruppen für H^a und H^b -Protonen bei $\delta = 5.7$ und 6.7 . Die Signalgruppen bei $\delta = 4.2 - 4.7$ werden den Protonen von verbrückenden dib-Liganden zugeordnet, was durch Inkrementabschätzungen¹⁸⁾ und durch den Vergleich mit den analogen $(t\text{Bu})_4\text{PcM}$ -Systemen ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$)⁶⁾ plausibel wird. Die CH_3 -Protonen-Signale von endständigem me_4dib in $[\text{TsPcFe}(\text{me}_4\text{dib})]_n$ (4) erscheinen bei $\delta = 0.27$ (Tab. 3), während die entsprechenden Signale für verbrückende Liganden ähnlich wie bei $[(t\text{Bu})_4\text{PcFe}(\text{me}_4\text{dib})]_n$ ⁶⁾ (10) bei $\delta = 0.8$ liegen. Die CH_3 -Protonen sind verdeckt. Die mittleren Kettenlängen von 3 und 4 betragen ungefähr 4–5 Phthalocyanin-Einheiten. Es wurden keine Versuche unternommen, die vergleichsweise geringen, mittleren Kettenlängen z.B. durch längere Reaktionszeiten bei der Umsetzung von 1 mit den entsprechenden zweizähnigen Liganden zu steigern. In wässriger Lösung zersetzen sich die Isocyanid-Komplexe langsam unter Dekomplexierung.

Die Analyse des ^1H -NMR-Spektrums von $[\text{TsPcFe}(\text{me}_2\text{pyNC})]_n$ (5) führt zu einem interessanten Ergebnis. Das durch die Integration ermittelte Verhältnis von Phthalocyanin- zu Liganden-Protonen beträgt 1:1. Trotzdem lässt sich keine verbrückte Struktur nachweisen, da sowohl bei den Pc - als auch bei den Isocyanid-Protonen nicht die erwarteten Signalaufspaltungen und Hochfeldverschiebungen eintreten. Es ist nur noch eine geringe Menge an Dimer vorhanden, dessen Peaks leicht hochfeldverschoben als Schulter angedeutet sind. Die Signale des me_2pyNC -Liganden erscheinen an derselben Stelle, wie die in $\text{PcFe}(\text{me}_2\text{pyNC})_2$ ²⁰⁾. Beim Lösen von 5 in Methanol muss also die Brückenstruktur zerstört werden, wobei ein stabiler penta- oder pseudopentakoordinierter $\text{TsPcFe}(\text{II})$ -low-spin-Komplex entsteht. Die Koordination erfolgt dabei von der Isocyanid-Seite des me_2pyNC -Liganden, was aus den Signal-

Tab. 3. ^1H -NMR-Daten von $\text{TsPcFe}(\text{II})$ -Komplexen (gemessen in CD_3OD , δ -Werte)

Verbindung	Signale des Makrocyclus ^{a)}		
	H^1	H^2	$\text{H}^{2'}$
$\text{TsPcFe}(t\text{BuNC})_2$ (2)	8.60 (m, 4H)	9.45 (m, 4H)	9.86 (m, 4H)
$[\text{TsPcFe}(\text{dib})]_n$ (3)	8.63/8.50 (m/m) ^{b)}	9.50/9.29 (m/m) ^{b)}	9.90/9.70 (m/m) ^{b)}
$[\text{TsPcFe}(\text{me}_4\text{dib})]_n$ (4)	8.59/8.37 (m/m) ^{b)}	9.38/9.15 (m/m) ^{b)}	9.79/9.56 (m/m) ^{b)}
$[\text{TsPcFe}(\text{me}_2\text{pyNC})]_n$ ^{d)} (5)	8.66 (m, 4H)	9.52 (m, 4H)	9.94 (m, 4H)

Verbindung	Signale der Liganden ^{c)}		
	H^a	H^b	$\text{H}^{a'}/\text{H}^{b'}$
$\text{TsPcFe}(t\text{BuNC})_2$ (2)	(2)	−0.36 (s, 18H)	—
$[\text{TsPcFe}(\text{dib})]_n$ (3)	(3)	6.65 – 6.85 (m)	5.60 – 5.80 (m)
$[\text{TsPcFe}(\text{me}_4\text{dib})]_n$ (4)	(4)	1.39 (m)	verdeckt (—)
$[\text{TsPcFe}(\text{me}_2\text{pyNC})]_n$ ^{d)} (5)	(5)	0.27 (s, 6H)	7.43 (2 s, 2H)

^{a)} Zuordnung der Atome siehe 1. — ^{b)} Endständige/innere Pc -Einheiten. — ^{c)} H^a, H^b : Protonen endständiger Liganden (H^a näher zum Makrocyclus als H^b); $\text{H}^{a'}/\text{H}^{b'}$: Protonen innerer Brückenliganden. — ^{d)} Spaltprodukt von 5 in CD_3OD .

lagen [Analogie zu $\text{PcFe}(\text{me}_2\text{pyNC})_2$] abgeleitet werden kann. Dies wird verständlich, wenn man die beiden möglichen Positionen hinsichtlich ihrer Koordinationstendenz miteinander vergleicht. Sehr wahrscheinlich ist, daß bei Solvatation von 5 ein CD_3OD -Molekül an die zweite axiale Position tritt und somit die verbrückte Struktur spaltet. Der starke *trans*-Effekt des Isocyanid-Liganden wird für diesen Prozeß verantwortlich gemacht.

Bei den in Tab. 2 aufgeführten UV-Vis-Daten von 5 handelt es sich daher ebenfalls um die Werte des Spaltproduktes. Nach Entfernen des Methanols im Vakuum bildet sich das Oligomer wieder zurück, was IR-spektroskopisch durch die Lage der NC-Schwingung gezeigt werden kann.

^{57}Fe -Mößbauer-Spektroskopie: Mit Hilfe der ^{57}Fe -Mößbauer-Spektroskopie kann die Hexakoordination der Komplexe 2–7 eindeutig belegt werden. In Übereinstimmung mit den entsprechenden Komplexen mit PcFe als Makrocyclus^{9,10)} werden auch hier die für Isocyanid-Komplexe typischen, gegenüber N-Donorligandkomplexen kleinen Isomeriever-schiebungen δ gefunden (Tab. 4). Diese kleinen δ -Werte lassen sich sehr gut mit der starken σ -Donor- und π -Akzeptor-Wirkung der Isocyanid-Liganden erklären. Beide Effekte führen zu einer Erhöhung der s-Elektronendichte am Kern gegenüber dem unkoordinierten Makrocyclus, was bei ^{57}Fe immer zu einer Erniedrigung von δ führt. Auch die gemessenen Quadrupolaufspaltungen ΔE_Q liegen im wesentlichen in dem Bereich, der bereits für andere mit denselben Liganden koordinierten Phthalocyaninato-eisen-Komplexen gefunden worden ist^{6b,9,10)}. Wie aus Tab. 4 her-

vorgeht, treten jedoch bei den verbrückten Komplexen 3–5 gegenüber den analogen Systemen mit PcFe als Makrocyclus signifikante Erhöhungen der Quadrupolaufspaltungen auf, die bei $[\text{TsPcFe}(\text{dib})]_n$ (3) am deutlichsten ausgeprägt sind. Bei den entsprechenden Monomeren 6 und 7 hingegen werden diese Effekte nicht beobachtet. Dies bedeutet aber, daß sich die Besetzung der d-Orbitale und damit indirekt wegen des Abschirmeffektes auch die Besetzung der s-Orbitale beim Übergang vom Monomer zum Oligomer ändert. Genau dasselbe Effekt tritt auch beim Übergang von $\text{PcFe}(\text{tz})_2$ zum verbrückten System $[\text{PcFe}(\text{tz})]_n$ auf^{5b}.

Tab. 4. ^{57}Fe -Mößbauer-Daten von Phthalocyaninatoeisen(II)-Komplexen ($T = 293 \text{ K}$)

Verbindung	$\delta_{\text{Fe}}^{\text{a)}$ [mm/s]	ΔE_Q [mm/s]	Lit.
PcFe	0.38	2.60	⁹⁾
TsPcFe	(1)	0.34	2.42 diese Arbeit
TsPcFe(<i>t</i> BuNC) ₂	(2)	0.14	0.82 diese Arbeit
PcFe(<i>t</i> BuNC) ₂		0.16	0.79 ¹⁰⁾
TsPcFe(dib) ₂	(6)	0.13	0.68 diese Arbeit
$[\text{TsPcFe}(\text{dib})]_n$	(3)	0.15	1.48 diese Arbeit
$[\text{PcFe}(\text{dib})]_n$		0.12	0.68 ¹⁰⁾
TsPcFe(me ₄ dib) ₂	(7)	0.15	0.91 diese Arbeit
PcFe(me ₄ dib) ₂		0.12	0.66 ⁹⁾
$[\text{TsPcFe}(\text{me}_4\text{dib})]_n$	(4)	0.14	1.22 diese Arbeit
$[\text{PcFe}(\text{me}_4\text{dib})]_n$		0.14	0.69 ⁹⁾
$[\text{TsPcFe}(\text{me}_2\text{pyNC})]_n$	(5)	0.13	1.34 diese Arbeit
$[\text{PcFe}(\text{me}_2\text{pyNC})]_n$		0.10	0.91 ¹⁰⁾

^{a)} Relativ zu α -Fe.

Die Größe der Quadrupolaufspaltung ist abhängig von V_{zz} [Diagonalelement des elektrischen Feldgradienten (EFG) in z-Richtung] und dem Asymmetrieparameter η .

$$\eta = \frac{|V_{xx} - V_{yy}|}{V_{zz}}$$

Wie bei einer Reihe von PcFeL_2 - und PcFeLL' -Komplexen ($L = \text{N-Donorligand}$)²¹⁾ kann auch bei Isocyanid-Komplexen von PcFe ⁹⁾ gezeigt werden, daß $V_{zz} > 0$ und $\eta \approx 0$. Dies spiegelt die hohe Elektronendichte im $d_{x^2-y^2}$ -Orbital gegenüber dem d_{z^2} -Orbital wider, denn der EFG dieser Komplexe resultiert hauptsächlich aus den unterschiedlichen Besetzungen der Fe-3d-Orbitale²²⁾. Ein Anwachsen von V_{zz} und damit von ΔE_Q tritt immer dann in Erscheinung, wenn sich die Besetzung der d_{z^2} , d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale erniedrigt²³⁾.

Die deutliche Vergrößerung von ΔE_Q der Oligomere $[\text{TsPcFe}(\text{dib})]_n$ (3) und $[\text{TsPcFe}(\text{me}_4\text{dib})]_n$ (4) gegenüber den Monomeren 6 und 7 wird hier in Analogie zum Übergang von $\text{PcFe}(\text{tz})_2$ zu $[\text{PcFe}(\text{tz})]_n$ mit der Übertragung von Elektronendichte aus d_{xz} - und d_{yz} -Orbitalen des Zentralatoms auf die axialen Liganden erklärt. Dieses Verhalten muß unmittelbar mit der Ausbildung der verbrückten Struktur zusammenhängen und von einem Wechselspiel zwischen Brückenliganden und Metallmakrocyclus abhängig sein.

Für ein schmales gap in einer eindimensionalen Kette müssen das LUMO des Brückliganden und das HOMO des Metallmakrocyclus ähnliche Energie aufweisen²⁴⁾. Elektronen, die sich in einem

delokalisierten thermisch angeregten Zustand befinden, tragen weniger zur Besetzung der $3d_{xz}$ - und $3d_{yz}$ -Orbitale bei, wodurch die Quadrupolaufspaltung erhöht wird. Beim System TsPcFe liegen – unter Zugrundelegung des entsprechenden Salzes (SO_3^- -Gruppen) – die Energie der d-Orbitale des Eisen-Atoms gegenüber dem PcFe -System höher, was sich durch die Bestimmung der Redoxpotentiale vergleichbarer Komplexe zeigen läßt²⁵⁾. Aus diesem Grund werden im Vergleich zu den analogen PcFe -Systemen bei den TsPcFe-Komplexen kleinere Differenzen zwischen dem LUMO des Brückengradienten und dem HOMO des Metallmakrocyclus erwartet. Weiter unterstützt wird diese Argumentation dadurch, daß bei dem dib-verbrückten System 3 die Erhöhung von ΔE_Q gegenüber dem Monomer 6 signifikant größer ist als bei den Analoga mit me₄dib als axialem Liganden, der aufgrund des elektronschiebenden Einflusses des Methyl-Gruppen über ein energetisch höher liegendes LUMO verfügen sollte.

Bei $[\text{TsPcFe}(\text{me}_2\text{pyNC})]_n$ (5) tritt nur ein Dublett im Mößbauer-Spektrum auf. Dies läßt sich mit einer regelmäßigen Kopf-Schwanz-Anordnung des ambidenten Brückengradienten me₂pyNC im Oligomerstapel und damit identisch koordinierten Eisen-Zentren erklären.

Thermische Analysen: Noch bevor sich der Makrocyclus thermisch zersetzt, spalten sich die axialen Liganden in 3–5 und 7 ab. Die Zersetzung (Abspaltung der Sulfonsäure-Gruppen des Makrocyclus) setzt bei etwa 300°C ein und erreicht bei 480°C ihren T_{\max} -Wert. Da der T_{\max} -Wert der Ligandenabspaltung (Tab. 5) zum Teil schon an die Makrocycluszersetzung angrenzt, ist die exakte Angabe der Massenabspaltung mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Es ist mit Hilfe der thermischen Analyse jedoch möglich, die stöchiometrische Zusammensetzung der Komplexe 3 und 7 zu belegen. Der Komplex 7 wurde vor der Durchführung der thermischen Analyse mehrere Stunden bei 70°C im Vakuum getrocknet, so daß hier das Kristallsolvans CH_3OH bereits nicht mehr vorhanden ist. In den anderen Fällen entspricht die Abspaltung mit dem T_{\max} -Wert von 80°C dem Verlust von 3 Äquivalenten Methanol pro Formeleinheit. Die Abspaltungstemperaturen der axialen Liganden sind mit denen der analogen PcFe -Verbindungen^{9,20)} vergleichbar.

Tab. 5. TG-Daten^{a)} der Komplexe 3–5 und 7

Verbindung	Temperaturbereich [°C]	Massenverlust Ber./Gef.	DTA-Signal ^{b)} T_{\max} [°C]
$[\text{TsPcFe}(\text{dib})]_n$	(3)	60–450	19.0/18.5 80 (–), 260 (–)
$[\text{TsPcFe}(\text{me}_4\text{dib})]_n$	(4)	60–430	16.8/16.4 80 (–), 320 (–)
$[\text{TsPcFe}(\text{me}_2\text{pyNC})]_n$	(5)	60–430	22.5/21.1 80 (–), 300 (–)
$[\text{TsPcFe}(\text{me}_2\text{pyNC})]_n$	(7)	100–320	28.6/27.6 270 (–)

^{a)} Simultane TG/DTG/DTA-Messung unter N_2 (25 ml/min); Heizrate 2 K/min. – ^{b)} (–): endotherm. – ^{c)} Enthält 3 Äquivalente CH_3OH als Kristallsolvans.

Darstellung von axial überbrücktem Pyrazin-Komplex $[\text{TsPcFe}(\text{pyz})]_n$ (12)

Im Gegensatz zum unsubstituierten PcFe -System¹⁾ ist die Koordinationschemie mit N-Donorliganden bei Verwendung von TsPcFe (1) als Makrocyclus problematischer. So führt die Umsetzung von 1 mit Pyridin (py), Octylamin (oa) oder Pyrazin (pyz) in reinem flüssigen Liganden oder

in der Schmelze zu keiner Reaktion. Dies ist vermutlich deshalb der Fall, weil sowohl das Edukt als auch ein Bisaddukt in dem betreffenden Liganden unlöslich ist. Wird die Reaktion jedoch in Methanol als Lösungsmittel durchgeführt, so tritt eine Umsetzung zu den entsprechenden hexakoordinierten Addukten ein. Ein quantitativer Umsatz konnte bisher jedoch nur mit pyz als axialem Liganden unter Bildung von $[TsPcFe(pyz)]_n$ (12) erreicht werden. Aufgrund der gegenüber den Isocyaniden schlechteren Komplexbildungseigenschaften der N-Donorliganden tritt in Lösung häufig eine Rückreaktion zum freien Makrocyclus TsPcFe (1) ein. Dies kann zum Beispiel dadurch gezeigt werden, daß in den ^{57}Fe -Mößbauer-Spektren (Tab. 6) neben den hexakoordinierten Addukten auch nicht koordinierter Makrocyclus nachgewiesen werden kann. 12 ist in Gegenwart eines Überschusses an Pyrazin in Methanol hinreichend löslich und stabil und kann nach Ausfällen mit Ether isoliert werden.

Tab. 6. ^{57}Fe -Mößbauer-Daten von Phthalocyaninatoeisen(II)-Komplexen mit N-Donorliganden

Verbindung	$\delta_{\text{Fe}}^{\text{a)}$ [mm/s]	ΔE_Q [mm/s]
TsPcFe(oa) ₂ ^{b)}	(13)	0.24
TsPcFe(py) ₂ ^{b)}	(14)	0.22
TsPcFe(pyz) ₂ ^{b)}	(15)	0.22
$[TsPcFe(pyz)]_n$	(12)	0.24
$[PcFe(pyz)]_n$ ²⁶⁾		2.03

^{a)} Relativ zu α -Fe. — ^{b)} Enthält noch ein zweites Dublett (nicht koordinierter Metallmakrocyclus).

Die Absorptionsbanden im UV/Vis-Spektrum [CH_3OH ; $\lambda = 660 \text{ nm}, 607, 410 (\text{sh}), 330$] erscheinen gegenüber denen der Isocyanid-Komplexe 2–7 leicht bathochrom verschoben. Für die Aufnahme von $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ist die Löslichkeit von $[TsPcFe(pyz)]_n$ (12) in Methanol zu gering. Der Beweis für das ausschließliche Vorliegen von 12 läßt sich durch die ^{57}Fe -Mößbauer-Spektroskopie erbringen. Die gemessenen Hyperfeinparameter von 12 stimmen annähernd mit denen von $[PcFe(pyz)]_n$ ²⁶⁾ überein. In Tab. 6 sind auch die Daten von anderen hexakoordinierten TsPcFe-Komplexen, die jedoch nicht als Reinsubstanz vorliegen, aufgeführt.

Elektrische Leitfähigkeit und Dotierung

Von den Verbindungen 3–5 und 12 wurde mit und ohne Dotierung die spezifische elektrische Gleichstromleitfähigkeit gemessen. Die Dotierung mit Iod und die Analyse des Iod-Gehalts der dotierten Verbindungen erfolgte nach einem von uns beschriebenen Verfahren²⁷⁾. In Tab. 7 sind die Leitfähigkeiten der dotierten und undotierten Proben einander gegenübergestellt. Die Messungen wurden an gepreßten Pulvern unter Druck in einer Zwei- oder Vier-Kontakt-Anordnung nach von der Pauw durchgeführt²⁸⁾. Die verbrückten TsPcFe-Systeme 3–5 und 12 zeigen ohne zusätzliche Dotierung mit Iod vergleichsweise höhere elektrische Leitfähigkeiten als die entsprechenden Systeme mit PcFe als Makrocyclus. Ob dies allein auf die elektronischen Verhäl-

nisse in den oligomeren Stapeln zurückzuführen ist, ist fraglich, da hier auch ionische Leitungseffekte ($\text{SO}_3\text{HSO}_3^-$ -Gruppen) beteiligt sein können. Die Leitfähigkeit der Iod-dotierten Proben steigt gegenüber den Ausgangsverbindungen nicht an. In einigen Fällen ist sogar eine leichte Abnahme zu verzeichnen. Eine Erklärung dafür, daß in den vorliegenden Fällen die Dotierung zu keinem Anstieg der Leitfähigkeiten führt, kann gegenwärtig noch nicht gegeben werden.

Tab. 7. Elektrische Gleichstromleitfähigkeiten von Iod-dotierten und undotierten TsPcFe-Komplexen^{a)} 3–5 und 12 im Vergleich zu den entsprechenden PcFe-Komplexen bei Raumtemperatur

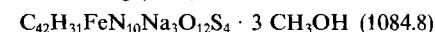
Verbindung	σ [S/cm]	Methode
$[PcFe(\text{dib})]_n$	$2 \cdot 10^{-5}$	b)
$[TsPcFe(\text{dib})]_n$	$5 \cdot 10^{-6}$	c)
$[TsPcFe(\text{dib})I_{1.6}]_n$	$9 \cdot 10^{-6}$	b)
$[PcFe(\text{me}_4\text{dib})]_n$	$1 \cdot 10^{-7}$	c)
$[TsPcFe(\text{me}_4\text{dib})]_n$	$4 \cdot 10^{-5}$	c)
$[TsPcFe(\text{me}_4\text{dib})I_{1.4}]_n$	$5 \cdot 10^{-7}$	c)
$[PcFe(\text{me}_2\text{pyNC})]_n$	$2 \cdot 10^{-9}$	c)
$[TsPcFe(\text{me}_2\text{pyNC})]_n$	$1 \cdot 10^{-5}$	c)
$[TsPcFe(\text{me}_2\text{pyNC})I_{1.7}]_n$	$2 \cdot 10^{-6}$	c)
$[PcFe(\text{pyz})]_n$	$2 \cdot 10^{-6}$	c)
$[TsPcFe(\text{pyz})]_n$	$1 \cdot 10^{-5}$	c)
$[TsPcFe(\text{pyz})I_{4.3}]_n$	$7 \cdot 10^{-7}$	c)

^{a)} Proben zeigten Batterieeffekt. — ^{b)} Vier-Kontakt-Messung. — ^{c)} Zwei-Kontakt-Messung.

Experimenteller Teil

Die Liganden pyz, py, oa und *tBuNC* sind kommerziell erhältlich; 1⁷⁾, dib²⁹⁾, me₄dib²⁹⁾ und me₂pyNC²⁰⁾ wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. — TG/DTA/DTG: Netzsch-Simultan-Thermoanalysegerät STA 409. — FT-IR: Bruker IFS 48. — UV/Vis: Shimadzu UV-365. — NMR: Bruker AC 250 (¹H, 250 Hz), Bruker WM 400 (¹H, 400 MHz). — ^{57}Fe -Mößbauer: Elscint AME-30, CMTE MCD 301/8k. — Elementaranalysen: Carlo Erba Elemental Analyzer 1104, 1106.

*Bis(tert-butylisocyanid)(tetrasulfophthalocyaninato)eisen(II), TsPcFe(*tBuNC*)₂ (2):* Eine Mischung von 800 mg (0.75 mmol) 1 und 2 mol (17.7 mmol) *tert*-Butylisocyanid in 10 ml Methanol wird 30 h bei 50°C gerührt. Danach wird unumgesetztes 1, das in Methanol unlöslich ist, abzentrifugiert und zweimal mit Methanol gewaschen. Anschließend wird 2 aus den vereinigten Methanol-Lösungen mit Ether ausgefällt, abzentrifugiert und 14 h bei 50°C getrocknet; Ausb. 635 mg (73%) blaues Pulver.



Ber. C 44.41 H 3.56 N 11.51 S 10.54

Gef. C 42.21 H 3.56 N 11.27 S 11.92

Oligomere (1,4-Diisocyanobenzol)(tetrasulfophthalocyaninato)eisen(II), [TsPcFe(dib)]_n (3), (2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-diisocyanobenzol)(tetrasulfophthalocyaninato)eisen(II), [TsPcFe(me₄dib)]_n (4) und (4-Isocyan-3,5-dimethylpyridin)(tetrasulfophthalocyaninato)eisen(II), [TsPcFe(me₂pyNC)]_n (5): Eine Mischung von 910 mg (0.86 mmol) 1 und 1 mmol (129 mg dib, 184 mg me₄dib, 132 mg me₂pyNC) des entsprechenden Liganden in 50 ml Methanol wird 30 h unter N_2 bei 60°C gerührt. Danach wird abzentrifugiert, um Methanol-unlösliches 1 abzutrennen. Der Rückstand wird noch zweimal mit Methanol gewaschen. Die Produkte werden aus den

(Tetrasulfophthalocyaninato)eisen(II)-Komplexe mit Isocyaniden und N-Donoren als axialen Liganden

vereinigten Methanol-Filtraten mit Ether ausgefällt, zweimal mit Ether und zweimal mit Aceton gewaschen und schließlich 6 h bei 50°C im Vakuum getrocknet.

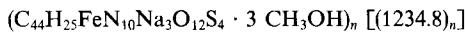
3: Ausb. 318 mg (31%) blaues Pulver.



Ber. C 43.81 H 2.48 N 11.88 S 10.88

Gef. C 40.31 H 2.66 N 10.66 S 10.93

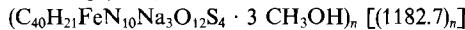
4: Ausb. 316 mg (26%) blaues Pulver.



Ber. C 45.72 H 3.02 N 11.34 S 10.39

Gef. C 46.85 H 2.90 N 11.12 S 10.81

5: Ausb. 529 mg (45%) blaues Pulver.

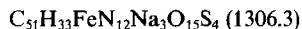


Ber. C 43.66 H 2.81 N 11.84 S 10.85

Gef. C 42.47 H 2.64 N 11.41 S 10.24

Bis(1,4-diisocyanobenzol)(tetrasulfophthalocyaninato)eisen(II), TsPcFe(dib)₂ (6) und Bis(2,3,5,6-tetramethyl-1,4-diisocyanobenzol)-(tetrasulfophthalocyaninato)eisen(II), TsPcFe(me₄dib)₂ (7): Eine Mischung von 135 mg (0.13 mmol) 1 und 45 mg (0.35 mmol) dib bzw. 53 mg (0.29 mmol) me₄dib in 20 ml Methanol wird 24 h bei 60°C unter N₂ gerührt. Danach wird abzentrifugiert, und 6 bzw. 7 werden mit Ether ausgefällt. Es wird mit Ether und Aceton gewaschen. Die Produkte werden 4 h bei 50°C im Vakuum getrocknet.

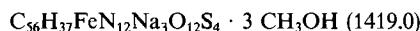
6: Ausb. 127 mg (69%) blaues Pulver.



Ber. C 38.13 H 2.55 N 12.87 S 9.83

Gef. C 36.45 H 2.67 N 11.03 S 9.54

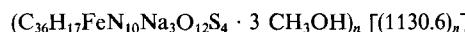
7: Ausb. 140 mg (54%) blaues Pulver.



Ber. C 49.94 H 3.48 N 11.85 S 9.05

Gef. C 47.96 H 3.82 N 10.64 S 8.78

Oligomeres (Pyrazin)(tetrasulfophthalocyaninato)eisen(II), TsPcFe(pyz)_n (12): Eine Mischung von 910 mg (0.86 mmol) 1 und 160 mg (80 mmol) Pyrazin in 30 ml Methanol wird 24 h unter N₂ bei 60°C gerührt. Methanol-unlösliches 1 wird durch Zentrifugieren abgetrennt und mit Methanol gewaschen. 12 wird aus den vereinigten Methanol-Filtraten mit Ether ausgefällt, abzentrifugiert und 3 h bei 60°C im Vakuum getrocknet; Ausb. 236 mg (24%) violette Pulver.



Ber. C 41.43 H 2.59 N 12.39

Gef. C 42.56 H 3.06 N 11.37

CAS-Registry-Nummern

1: 131656-58-1 / 2: 131656-60-5 / 3: 131656-70-7 / 4: 131656-73-0 / 5: 131656-76-3 / 6: 131656-61-6 / 7: 131656-63-8 / 8: 131656-64-9 / 9: 130670-84-7 / 10: 130670-87-0 / 11: 130670-88-1 / 12: 131656-79-6 / 13: 131656-65-0 / 14: 131656-66-1 / 15: 131656-67-2

- 1) ^{1a)} M. Hanack, A. Datz, R. Fay, K. Fischer, U. Keppeler, J. Koch, J. Metz, M. Mezger, O. Schneider, H.-J. Schulze in *Handbook of Conducting Polymers* (T. Skotheim, Hrsg.), S. 133, Marcel Dekker, New York 1986. — ^{1b)} M. Hanack, S. Deger, A. Lange, *Coord. Chem. Rev.* **83** (1988) 115. — ^{1c)} M. Hanack, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **160** (1988) 133.
- 2) M. Hanack, C. Hedtmann-Rein, *Z. Naturforsch., Teil B*, **40** (1985) 1087.
- 3) M. Hanack, G. Renz, J. Strähle, S. Schmid, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1479.
- 4) M. Rein, M. Hanack, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1601.
- 5) ^{5a)} O. Schneider, M. Hanack, *Angew. Chem.* **95** (1983) 804; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 784. — ^{5b)} U. Keppeler, S. Deger, A. Lange, M. Hanack, *Angew. Chem.* **99** (1987) 349; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 344. — ^{5c)} J. Metz, M. Hanack, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 828.
- 6) ^{6a)} M. Hanack, P. Vermehren, *Synth. Met.* **32** (1989) 257. — ^{6b)} M. Hanack, A. Hirsch, H. Lehmann, *Angew. Chem.* **102** (1990) 1499; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 1467.
- 7) J. H. Weber, D. H. Busch, *Inorg. Chem.* **4** (1965) 469.
- 8) T. D. Smith, G. H. Tau, D. J. Cookson, J. R. Pilbrow, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1297.
- 9) U. Keppeler, M. Hanack, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3363.
- 10) M. Hanack, A. Lange, U. Keppeler, A. Hirsch, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 11) M. Hanack, G. Renz, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1105.
- 12) L. Malatesta, F. Bonati, *Isocyanide Complexes of Metals*, J. Wiley and Sons, London 1969.
- 13) W. P. Fehlhammer, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **30** (1982) 187.
- 14) ^{14a)} A. B. P. Lever, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **7** (1965) 27. — ^{14b)} L. J. Boucher in *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*, Plenum Press, New York 1979.
- 15) J. Metz, G. Pawłowski, M. Hanack, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 378.
- 16) M. Hanack, J. Metz, G. Pawłowski, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2836.
- 17) Y. B. Vysotsky, V. A. Kuzmitsky, K. N. Solovyov, *Theor. Chim. Acta* **59** (1981) 467.
- 18) J. E. Maskasky, J. R. Mooney, M. E. Kenney, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 2132.
- 19) T. R. Janson, A. R. Kane, J. F. Sullivan, M. Knox, M. E. Kenney, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 5210.
- 20) A. Lange, *Dissertation*, Universität Tübingen, 1988.
- 21) ^{21a)} D. W. Dale, R. J. P. Williams, P. R. Edwards, C. E. Johnson, *Trans. Faraday Soc.* **64** (1968) 3011. — ^{21b)} B. R. James, K. J. Reimer, J. B. Sams, T. B. Tsin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 746.
- 22) M. Zerner, M. Gouterman, H. Kobayashi, *Theor. Chim. Acta* **6** (1966) 363.
- 23) G. M. Bancroft, M. J. Mays, B. E. Prater, *J. Chem. Soc. A*, **1970** 956.
- 24) ^{24a)} W. Koch, *Dissertation*, Universität Tübingen 1986. — ^{24b)} E. Canadell, S. Alvarez, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 573.
- 25) ^{25a)} A. B. P. Lever, S. Licoccia, K. Magnell, P. C. Minor, B. S. Ramaswam, *Adv. Chem. Ser.* **201** (1982) 237. — ^{25b)} A. B. P. Lever, M.-R. Hemstead, G. C. Leznoff, W. Liu, M. Melnik, W. A. Nevin, P. Seymour, *Pure Appl. Chem.* **58** (1986) 1467.
- 26) E. Mohnis, A. Labarta, J. Tejada, A. Caubet, S. Alvarez, *Trans. Met. Chem.* **8** (1983) 377.
- 27) ^{27a)} M. Hanack, U. Keppeler, H.-J. Schulze, *Synth. Met.* **20** (1987) 347. — ^{27b)} U. Keppeler, O. Schneider, W. Stöffler, M. Hanack, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 3679.
- 28) L. J. van der Pauw, *Philips Tech. Rundsch.* **20** (1958) 230.
- 29) ^{29a)} R. Obrecht, R. Herrmann, I. Ugi, *Synthesis* **1985**, 400. — ^{29b)} I. Ugi, U. Fetzer, K. Ehholzer, H. Knupfer, K. Offermann, *Angew. Chem.* **77** (1965) 492; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **4** (1965) 472. — ^{29c)} I. Ugi, D.A.S. 1158500 (6. April 1962) [Chem. Abstr. **61** (1964) P 8243a].

[294/90]