

Lösliche *trans*-Di-1-alkinyl- und Poly-*trans*-ethinyl(tetraalkylphthalocyaninato)metall-IVB-Derivate

Michael Hanack*, Josef Metz und Georg Pawlowski

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

Eingegangen am 29. Dezember 1981

Die bislang unbekanntenen peripher substituierten *trans*-Dihalogeno(tetra-*tert*-butylphthalocyaninato)metall-IVB-Derivate **5a, b** und **6a, b** sowie *trans*-Dichloro[tetrakis(trimethylsilyl)phthalocyaninato]germanium (**6c**) wurden durch Umsetzung mit verschiedenen 1-Alkinyl-Grignardverbindungen **9a–e** in die monomeren *trans*-Di-1-alkinyl(tetra-*tert*-butylphthalocyaninato)metall-IVB-Derivate **10a–h** bzw. *trans*-Di-1-alkinyl[tetrakis(trimethylsilyl)phthalocyaninato]germanium-Derivate **10i–l** übergeführt. Die gute Löslichkeit aller Produkte und der starke, auf die axial gebundenen Liganden wirkende Ringstromeffekt des Makrocyclus sind bemerkenswert. Die formal analoge Umsetzung mit der zweizähligen Ethindiyldi-Grignardverbindung **9f** führt zu den acetylenverbrückten Polymeren **12a–c**. Diese sind Modellsbstanzten für einen von uns vorgeschlagenen neuartigen Typ eines eindimensionalen Leiters.

Soluble *trans*-Di-1-alkinyl- and Poly-*trans*-ethinyl(tetraalkylphthalocyaninato)metal IVB Derivatives

The hitherto unknown peripheric substituted *trans*-dihalogeno(tetra-*tert*-butylphthalocyaninato)metal IVB derivatives **5a, b** and **6a, b** as well as *trans*-dichloro[tetrakis(trimethylsilyl)phthalocyaninato]germanium (**6c**) were converted into the monomeric, soluble *trans*-di-1-alkinyl(tetra-*tert*-butylphthalocyaninato)metal IVB compounds **10a–h** and *trans*-di-1-alkinyl[tetrakis(trimethylsilyl)phthalocyaninato]germanium compounds **10i–l**, respectively, by the reaction with various 1-alkinyl Grignard derivatives **9a–e**. The high solubility of all products in organic solvents and the strong ring-current effect of the macrocycle on the axial ligands are remarkable. The formally analogous reaction with the bidentate ethynediyl-di-Grignard compound **9f** leads to the soluble, acetylene-bridged polymers **12a–c**. These are considered as model compounds for a new kind of one-dimensional conductors proposed by us.

Vor einiger Zeit stellten wir ein Konzept für einen neuen organischen Leiter vor¹⁾, bei dem makrocyclische Metallkomplexe über Brückenliganden zu polymeren Strukturen verknüpft sind. Das Strukturkonzept zeichnet sich durch eine große Variationsbreite hinsichtlich der erforderlichen Komponenten – Zentralmetall, Makrocyclus und Brückenligand – aus. EHMO-Berechnungen zu einem Modellsystem haben ergeben²⁾, daß beim Übergang vom Monomeren zum Polymeren mit einer erheblichen Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit entlang der Polymerenachse zu rechnen ist.

Obwohl es bisher lediglich gelungen ist, monomere Modellsbstanzten des berechneten Polymeren zu synthetisieren³⁾, haben erste Untersuchungen an strukturell ähnl-

chen Systemen die Richtigkeit der über die Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit gemachten Aussagen bestätigt⁴⁾.

In den bisher durchgeführten Arbeiten fanden als Makrocyclen ausschließlich die leicht zugänglichen, in organischen Lösungsmitteln allerdings unlöslichen Ringsysteme des Phthalocyanins, $C_{32}H_{16}N_8^{2-}$ (Pc^{2-}), und des Hemiporphyrzins, $C_{26}H_{14}N_8^{2-}$ (Hp^{2-}), Verwendung^{5,6)}. Deshalb waren sie zahlreichen spektroskopischen und analytischen Methoden nur schlecht zugänglich.

Es war daher wichtig, die Untersuchungen auf lösliche Derivate dieser Ringsysteme auszuweiten.

Ein allgemeiner Weg zur Verbesserung der Solvataion des Makrocyclus besteht in der Einführung großer oder langkettiger Substituenten in die Peripherie des Makroliganden⁷⁾ oder, bei Verwendung penta- oder hexakoordinierender Metalle als Zentralatom, in der Einführung derartiger Substituenten in die *trans*-axiale Position^{6,8)}.

Wir wählten als Löslichkeitssteigernde periphere Substituenten die *tert*-Butyl- und die strukturell und elektronisch ähnliche Trimethylsilylgruppe, deren großer Raumbedarf eine starke intermolekulare Wechselwirkung der Ringsysteme verhindert. Einige *tert*-butyl- und tetrakis(trimethylsilyl)-substituierte Phthalocyanine wurden bereits beschrieben^{9,10)}.

Bei der Darstellung tetrasubstituierter Phthalocyanine ist infolge der Symmetrieeigenschaften der Ausgangsverbindungen, z. B. **1** – **4**, die Bildung von vier Stellungsisomeren zu erwarten, welche sich nur in manchen Fällen trennen lassen⁹⁾. Für die nachstehend beschriebenen Untersuchungen war die Herstellung isomerenreiner Produkte jedoch von untergeordneter Bedeutung.

Präparative Ergebnisse

1. Darstellung und Eigenschaften der Dihalogenide **5** und **6**

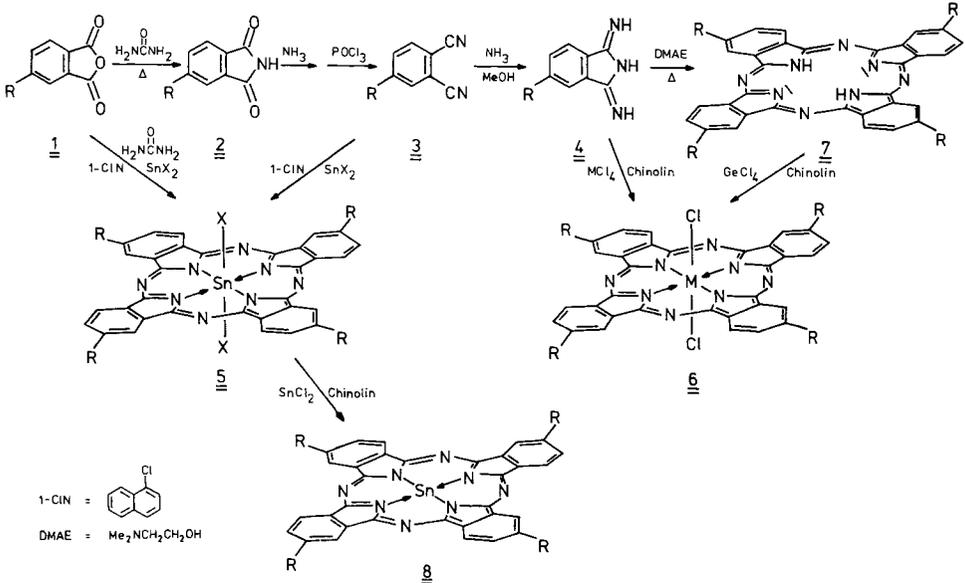
4-*tert*-Butylphthalsäureanhydrid (**1a**) und 4-*tert*-Butylphthalodinitril (**3a**) sind geeignete Ausgangsverbindungen zur Darstellung von *trans*-Dihalogeno(tetra-*tert*-butylphthalocyaninato)zinn-Derivaten **5**. Durch Modifizierung der Literaturvorschriften^{9,11)} konnten **1a** und **3a** mit Gesamtausbeuten von 80 bzw. 40% erhalten werden. Das vergleichsweise einfach zugängliche Anhydrid **1a** legt die Synthese von *trans*-Dichloro(tetra-*tert*-butylphthalocyaninato)zinn (**5a**) nach der sogenannten Anhydrid-Methode nahe. Dieses Verfahren wurde insbesondere für den Einbau von Übergangsmetallen in den Makrocyclus angewendet¹²⁾ und wird hier unseres Wissens erstmalig zur Darstellung von Phthalocyaninatozinn-Derivaten benutzt. Dazu werden **1a**, wasserfreies Zinn(II)-chlorid und überschüssiger Harnstoff in Gegenwart katalytischer Mengen Ammoniummolybdat in 1-Chlornaphthalin unter Rückfluß erhitzt und das blaue, mit etwa 50% Ausbeute anfallende **5a** durch Extraktion gereinigt.

Erfolgt die Darstellung von **5a** nach der Nitril-Methode¹³⁾, so werden das Nitril **3a** und wasserfreies Zinn(II)-chlorid in 1-Chlornaphthalin erhitzt (Ausbeute an **5a** 60 bis 70%).

Unerwartet war, daß sich beide Wege auch zur direkten Darstellung von *trans*-Diodo(tetra-*tert*-butylphthalocyaninato)zinn (**5b**) eignen. Eine analoge Umsetzung zum

unsubstituierten Makrocyclus ist nicht möglich¹³, da hierbei Reduktion des Metalls ($\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$) und Oxidation des Iodids zu elementarem Iod erfolgen.

Bei Anwendung beider Methoden auf wasserfreies Zinn(II)-iodid konnte **5b** in ähnlich hoher Ausbeute und Reinheit wie das Dichlorid **5a** erhalten werden; die Bildung elementaren Iods wurde nicht beobachtet.



| | R | M | X | | R | M | X |
|-----------------|----------------------------|----|----|-----------|----------------------------|----|----|
| 1-4a, 7a | tBu | | | 6a | tBu | Si | Cl |
| 1-4b, 7b | $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ | | | 6b | tBu | Ge | Cl |
| 5a | tBu | Sn | Cl | 6c | $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ | Ge | Cl |
| 5b | tBu | Sn | I | 8 | tBu | Sn | |

Durch Reduktion von **5a** mit Zinn(II)-chlorid in siedendem Chinolin gelang es¹³, (Tetra-*tert*-butylphthalocyaninato)zinn (**8**) herzustellen. Die Reinigung von **8** ergab allerdings sehr hohe Substanzverluste, da sich bei der notwendigen chromatographischen Abtrennung von unumgesetzter Ausgangsverbindung **5a** und 4-*tert*-Butylphthalimid (**2a**) ein Teil von **8** auf der Säule zersetzte.

Geeignete Ausgangsverbindungen zur Darstellung peripher substituierter (Phthalocyaninato)germanium- und -silicium-Verbindungen **6** sind die entsprechend substituierten 1,3-Diiminodihydroisoindole **4**. Während das 5-Trimethylsilyl-Derivat **4b** bereits beschrieben wurde¹⁰, ist das bislang unbekannte 5-*tert*-Butyl-Derivat **4a** durch Einleitung gasförmigen Ammoniaks in eine methanolische Lösung des Dinitrils **3a** quantitativ zugänglich¹⁴. Die Umsetzung der Dihydroisoindole **4** mit Silicium- bzw. Germaniumtetrachlorid in siedendem Chinolin liefert die als tiefblaue Pulver anfallenden *trans*-Dichloro(tetra-*tert*-butylphthalocyaninato)silicium (**6a**) und -germanium (**6b**) sowie *trans*-Dichloro[tetrakis(trimethylsilyl)phthalocyaninato]germanium (**6c**) in Ausbeuten von 20–60%^{15,16}.

Während die Darstellung und Isolierung der Germaniumverbindungen **6b** und **c** problemlos abläuft, bereitet die Aufarbeitung des Siliciumderivats **6a** Schwierigkeiten, da das Rohprodukt als Chinolinaddukt nicht definierter Zusammensetzung anfällt und außerordentlich hydrolyseempfindlich ist (vgl. Exp. Teil).

Die Überführung der Dichloride **5** und **6** in ihre *trans*-Dihydroxyderivate sowie die aus ihnen gebildeten Poly-*trans*- μ -oxo-(phthalocyaninato)metalloxane und deren Dotierung mit Iod zu elektrisch leitfähigen Komplexen sind Gegenstand einer Patentanmeldung¹⁷⁾.

Die Germaniumderivate **6b** und **c** lassen sich auch durch Umsetzung von Germaniumtetrachlorid mit den metallfreien Phthalocyaninen **7** herstellen, die bereits beschrieben wurden^{9,10)}.

Ihre Darstellung kann durch Erhitzen der Dihydroisindole **4** in siedendem 2-(Dimethylamino)ethanol erfolgen. Ihre Charakterisierung erfolgte lediglich durch Elementaranalyse und UV-VIS-Spektroskopie^{9,10)}. Da ihre Synthesen zur Aufklärung von Reaktionsprodukten erforderlich waren, werden weitere spektroskopische Eigenschaften von **7** in die Tabellen 1 und 2 mit aufgenommen.

Die Stellungsisomeren der metallfreien Phthalocyanine **7** lassen sich durch Chromatographie an Aluminiumoxid trennen; somit ist durch diese Methode ein Zugang zu den Isomeren der Germaniumverbindungen **6b** und **c** möglich, wie wir auch an anderen, ähnlichen Systemen zeigen konnten¹⁸⁾.

Alle Dihalogenide **5** und **6** werden als leuchtend blaue, amorphe Festkörper erhalten, die in zahlreichen Lösungsmitteln wie Chloroform, Methylenchlorid, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Pyridin, Chinolin oder 1-Chlornaphthalin sehr gut löslich sind. In Tetrahydrofuran, Ether, Aceton, Toluol oder Petrolether nimmt ihre Löslichkeit stark ab. In konzentrierter Schwefelsäure sind sie mit bräunlicher Farbe löslich, wobei die schwereren Metallhomologen mit zunehmender Leichtigkeit demetalliert werden und eine Zersetzung des Ringsystems zu den Phthalimiden **2** zu beobachten ist. Gegenüber Salzsäure sind **5** und **6** inert, ebenso sind sie als Festsubstanz licht-, luft- und feuchtigkeitsstabil.

Demgegenüber ist das gelöste (Tetra-*tert*-butylphthalocyaninato)zinn (**8**) extrem licht- und sauerstoffempfindlich und zersetzt sich rasch zu 4-*tert*-Butylphthalimid (**2a**). Die geringe Stabilität von **8** in Lösung läßt sich möglicherweise durch die Größe des Sn^{2+} erklären¹⁹⁾, wodurch es oberhalb der durch die vier koordinierenden Stickstoffatome gebildeten Ebene liegt. Als Festsubstanz lagert **8** hingegen zwei Moleküle Wasser an, was auf eine pseudooktaedrische Koordination und damit auf eine Abschirmung des Zentralatoms hinweisen könnte. Das Kristallwasser läßt sich auch bei erhöhten Temperaturen unter Schutzgasatmosphäre nicht abspalten. Eine derartige Komplexierung des Metalls ist in Lösung nicht mehr gegeben, so daß es einem oxidativen Angriff leichter zugänglich ist.

2. Spektroskopische Eigenschaften

Die IR-Spektren der Dihalogenide **5** und **6** sind sehr komplex, eindeutig zuzuordnen sind die Valenz- und Gerüstschwingungen der peripheren Substituenten. Kennzeichnend ist weiterhin in allen Fällen das Auftreten einer intensiven Absorption der Metall-Halogen-Valenzschwingung im

FIR-Bereich (Tab. 1). Ihre jeweilige Lage steht in guter Übereinstimmung mit den für die unsubstituierten *trans*-Dihalogeno(phthalocyaninato)metall-IVB-Derivate gefundenen Werten²⁰.

In den ¹H-NMR-Spektren der Dihalogenide **5** und **6** findet man die aromatischen Protonen des Makrocyclus durch das Feld des Ringstroms der π -Elektronen als Multipletts stark tieffeldverschoben (Tab. 1). Auch die Protonen der peripheren *tert*-Butyl- bzw. Trimethylsilylgruppen werden entschirmt und treten gegenüber den entsprechend phenylsubstituierten Alkanen zu tieferem Feld verschoben als Singulett auf.

Tab. 1. (F)IR- und ¹H-NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **5**–**7**

| | (F)IR ^{a)} [cm ⁻¹] | ¹ H-NMR ^{b)} δ [ppm] | | |
|-----------|---|---|----------------------|-----------------------------|
| | | Aromat. H (m, 8H) | Aromat. H (m, 4H) | CH ₃ (s, 36H) |
| 5a | 299 ($\nu_{\text{Sn}-\text{Cl}}$) | 9.5 | 8.4 | 1.8 |
| 5b | 150 ($\nu_{\text{Sn}-\text{I}}$) | 9.6 | 8.5 | 1.8 |
| 6a | – | 9.5 | 8.4 | 1.8 |
| 6b | 317 ($\nu_{\text{Ge}-\text{Cl}}$) | 9.5 | 8.4 | 1.8 |
| 6c | 319 ($\nu_{\text{Ge}-\text{Cl}}$) | 9.6 | 8.5 | 0.7 |
| 7a | 3318 ($\nu_{\text{N}-\text{H}}$), 1018 ($\delta_{\text{N}-\text{H}}$) | 9.0 – 2.0 (s, 2H, NH) | 8.1 | 1.6 |
| 7b | 3310 ($\nu_{\text{N}-\text{H}}$), 1020 ($\delta_{\text{N}-\text{H}}$) | 9.0 – 2.7 (d, 2H, NH) | 8.2 | 0.7 |

a) FIR Polyethylenpreßlinge, IR KBr-Preßlinge. – b) CDCl₃.

Die UV-VIS-Spektren der Dihalogenide **5** und **6** zeigen die für das Phthalocyaninatosystem charakteristische langwellige, intensive und schmale Q-Bande. Ihre Lage ist stark abhängig von dem eingebauten Metallatom; sie wird begleitet von schwächeren Schwingungssatelliten höherer Energie (Tab. 2). Die wenig strukturierte, breite Soret-(B)-Bande ist in ihrer Lage ebenfalls stark metallabhängig.

Im Massenspektrum findet man für die Germanium- und Siliciumhalogenide **6a**–**c** die Molekül-Ionen-Peaks mit relativ hohen Intensitäten (bis 50%). Der Basispeak entspricht der Abspaltung eines axialen Chlorliganden (Tab. 2). Weitere Signalgruppen mit jeweils einer Massendifferenz von 15 Masseneinheiten entsprechen der sukzessiven Abspaltung peripherer Methylgruppen. Ein Rumpfpick, d. h. die Abspaltung beider axialer Liganden, wird nicht beobachtet; hingegen sind die entsprechenden doppelt geladenen Molekülfragmente nachweisbar. In allen Signalen treten die für das jeweilige Metall bzw. Halogen charakteristischen Isotopenmuster auf.

Auch bei den Zinnverbindungen **5** entspricht die Abspaltung eines axialen Liganden dem Basispeak. Allerdings wird hier immer das Rumpffragment als Bruchstück mit der zweithöchsten Intensität beobachtet (Tab. 2).

Die Kopplung von Differentialthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG) zeigt, daß die Dichloride **5** und **6** unter Stickstoffatmosphäre bis etwa 350°C stabil sind.

Das FIR-Spektrum von (Tetra-*tert*-butylphthalocyaninato)zinn (**8**) weist im Bereich der Sn–Cl-Valenzschwingung erwartungsgemäß keine Absorption auf. Wegen seiner extremen Zersetzlichkeit in Lösung war die Aufnahme eines ¹H-NMR-Spektrums nicht möglich.

Im Massenspektrum von **8** ist der Basispeak der Molekül-Ionen-Peak; er wird begleitet von mehreren (M⁺ – 15)-Fragmenten. Auch hier lassen sich doppelt geladene Bruchstücke beobachten (Tab. 2).

Tab. 2. UV-VIS- und massenspektroskopische Daten der Verbindungen 5 – 8

| | UV-VIS λ_{\max} [nm] | MS [<i>m/e</i>] |
|-----------|--|---|
| 5a | 703, 674, 634, 608, 586, 372 ^{a)} 704, 674, 632, 367, 345, 303 ^{b)} | 926 (22%, M ⁺), 891 (100, M ⁺ - Cl), 876 (22, M ⁺ - Cl - CH ₃), 856 (66, M ⁺ - 2 Cl), 841 (16, M ⁺ - 2 Cl - CH ₃), 463 (11, M ²⁺), 428 (4, M ²⁺ - 2 Cl) |
| 5b | 711, 680, 641, 588, 388, 370, 343 ^{a)} 711, 680, 641, 615, 592, 380, 369, 343, 304 ^{b)} | 984 (2%, M ⁺ - I), 856 (100, M ⁺ - 2I), 841 (17, M ⁺ - 2I - CH ₃), 826 (12, M ⁺ - 2I, - 2 CH ₃), 811 (8, M ⁺ - 2I - 3 CH ₃), 796 (5, M ⁺ - 2I - 4 CH ₃), 428 (5, M ²⁺ - 2I) |
| 6a | – | 835 (62%, M ⁺ - Cl), 820 (4, M ⁺ - Cl - CH ₃), 800 (100, M ⁺ - 2 Cl), 785 (26, M ⁺ - 2 Cl - CH ₃), 770 (18, M ⁺ - 2 Cl - 2 CH ₃), 765 (14, M ⁺ - 2 Cl - 3 CH ₃) |
| 6b | 698, 668, 652, 631, 372, 343 ^{a)} | 880 (33%, M ⁺), 845 (100, M ⁺ - Cl), 830 (23, M ⁺ - Cl - CH ₃), 815 (12, M ⁺ - Cl - 2 CH ₃), 423 (15, M ²⁺ - Cl), 415 (12, M ²⁺ - Cl - CH ₃) |
| 6c | 696, 648, 629, 586, 368, 347, 290 ^{a)} | 944 (46%, M ⁺), 929 (8, M ⁺ - CH ₃), 909 (100, M ⁺ - Cl), 894 (7, M ⁺ - Cl - CH ₃), 872 (15, M ⁺ - SiMe ₃ + H), 837 (28, M ⁺ - Cl - SiMe ₃ + H), 454 (16, M ²⁺ - Cl), 447 (46, M ²⁺ - Cl - CH ₃) |
| 7a | 702, 664, 645, 640, 603, 575, 362, 348 ^{a)} | 738 (100%, M ⁺), 723 (28, M ⁺ - CH ₃), 708 (22, M ⁺ - 2 CH ₃), 693 (14, M ⁺ - 3 CH ₃), 369 (8, M ²⁺) |
| 7b | 703, 667, 648, 637, 605, 581, 558, 362, 349, 288 ^{a)} | 802 (100%, M ⁺), 787 (22, M ⁺ - CH ₃), 730 (15, M ⁺ - SiMe ₃ + H), 401 (10, M ²⁺), 394 (16, M ²⁺ - CH ₃) |
| 8 | 718, 690, 650, 381, 350, 275, 238 ^{c)} | 856 (100%, M ⁺), 841 (14, M ⁺ - CH ₃), 826 (12, M ⁺ - 2 CH ₃), 811 (8, M ⁺ - 3 CH ₃), 796 (6, M ⁺ - 4 CH ₃), 428 (8, M ²⁺), 421 (4, M ²⁺ - CH ₃) |

a) Benzol. – b) Chloroform. – c) *n*-Hexan.

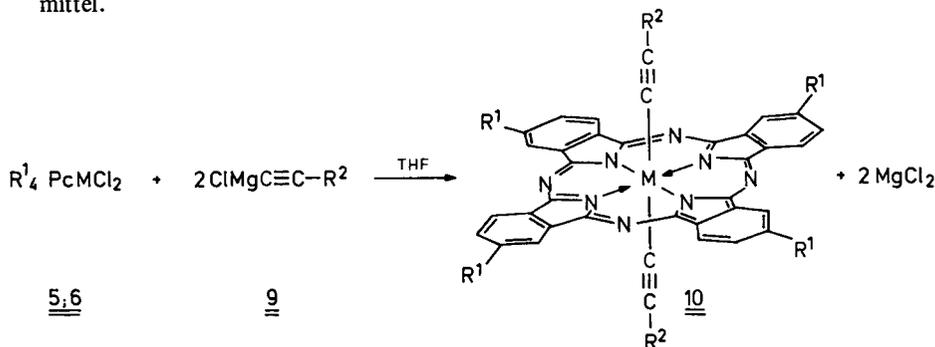
Die rasche Zersetzung von **8** läßt sich UV-VIS-spektroskopisch verfolgen. Bereits nach wenigen Minuten hat sich das Maximum der Q-Bande nach höherer Energie verschoben. Es entsteht offensichtlich intermediär ein Phthalocyaninatoderivat unbekannter Struktur, welches die beobachtbare grüne Farbe bewirkt. Nach 20 Minuten hat eine vollständige Umwandlung stattgefunden; nach einem Tag ist ausschließlich 4-*tert*-Butylphthalimid (**2a**) nachzuweisen. Zu keinem Zeitpunkt lassen sich jedoch Hinweise auf die intermediäre Bildung des metallfreien Systems **7a** finden.

3. Darstellung und Eigenschaften der trans-Di-1-alkinyl(tetraalkylphthalocyaninato)metall-IVB-Derivate **10**

Wie wir gezeigt haben^{5,6)}, sind die diaxial-substituierten Monomeren **10** geeignete Modellsubstanzen, um die Reaktionsbedingungen zur Darstellung der acetylenverbrückten Polymeren **12** festzulegen. Dies folgt aus dem Umstand, daß bei der Herstellung der Monomeren **10** eindeutig definierte und durch gängige spektroskopische Methoden gut charakterisierbare Produkte entstehen sollten, während bei der Synthese der Polymeren **12** mit der Bildung eines uneinheitlichen Oligomeren- bzw. Polymerenge-

mischs zu rechnen ist^{6,21}), dessen einzelne Komponenten ungleich schwieriger zu charakterisieren sind. Daher wurden zunächst einige der Monomeren **10** hergestellt und die Reaktionsbedingungen sowie der Verlauf ihrer Bildung aufgeklärt.

In Anlehnung an unsere früheren Arbeiten mit peripher unsubstituierten Phthalocyaninatoderivaten der IV. Hauptgruppe^{5,6} gelang die Herstellung der Monomeren **10** in Ausbeuten von 40–90% durch Umsetzung der Dichloride **5** und **6** mit einem Überschuß von 1-Alkynyl-Grignardverbindungen **9a–e**²²) in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel.



| | M | R ¹ | | R ² | | M | R ¹ | R ² | | M | R ¹ | R ² |
|-----------|----|-------------------|-----------|-------------------------------|------------|----|----------------|-------------------------------|------------|----|-------------------|-------------------------------|
| 5a | Sn | tBu | 9a | H | 10a | Sn | tBu | H | 10g | Ge | tBu | tBu |
| 6b | Ge | tBu | b | CH ₃ | b | Sn | tBu | tBu | h | Ge | tBu | C ₆ H ₅ |
| c | Ge | SiMe ₃ | c | tBu | c | Sn | tBu | SiMe ₃ | i | Ge | SiMe ₃ | H |
| | | | d | SiMe ₃ | d | Sn | tBu | C ₆ H ₅ | k | Ge | SiMe ₃ | tBu |
| | | | e | C ₆ H ₅ | e | Ge | tBu | H | l | Ge | SiMe ₃ | C ₆ H ₅ |
| | | | | | f | Ge | tBu | CH ₃ | | | | |

Wegen der leichten Hydrolysierbarkeit des Phthalocyaninosilicium-Derivats **6a** wurde auf dessen Umsetzung zu den entsprechenden diaxial substituierten Derivaten **10** verzichtet; als Ausgangsverbindungen fanden lediglich die Zinn- und Germaniumdichloride **5a**, **6b** und **c** Verwendung. Zur Herstellung aller Monomeren **10** erwies es sich als unerlässlich, die Umsetzungen unter Ausschluß von Licht durchzuführen.

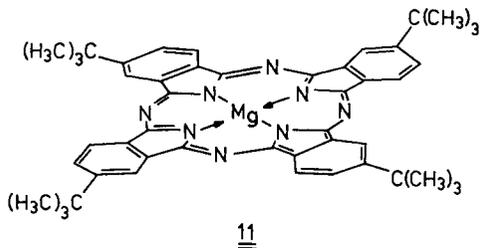
Mehr noch als für den Fall der peripher unsubstituierten Systeme^{5,6}) wurde bei den tetraalkylsubstituierten Derivaten **10** ein starker Einfluß des Zentralmetalls auf die anzuwendenden Reaktionsbedingungen beobachtet.

Die Germaniumdichloride **6b** und **c** ergeben die Monomeren **10e–l** in siedendem Tetrahydrofuran ohne Neben- oder Sekundärreaktionen. Demgegenüber wird bei Verwendung des Zinnchlorids **5a** unter gleichen Bedingungen die Bildung der Monomeren **10a–d** nicht beobachtet.

Für die Umsetzung von **5a** mit den verschiedenen Grignardverbindungen **9** war eine einheitliche Reaktionsführung zur Darstellung aller diaxial substituierten Zinnerivate **10a–d** nicht zu finden, da **5a** sehr empfindlich auf die Wahl von Reaktionsdauer, -temperatur, -stöchiometrie und den Reaktionspartner **9** reagiert.

Während **5a** mit **9** in siedendem Tetrahydrofuran ausschließlich unter Zersetzung und Ummetallierung zum (Tetra-*tert*-butylphthalocyaninato)magnesium-Komplex **11**

reagiert, können die Monomeren **10b–d** durch 48stündige Umsetzung mit einem dreifachen Überschuß von **9c–e** bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran erhalten werden. Die isolierten Produkte **10b–d** sind jedoch auch bei optimaler Reaktionsführung mit ca. 15% **11** verunreinigt und lassen sich nicht von diesem abtrennen. Eine Verlängerung der Reaktionszeit bzw. eine Erhöhung des Grignardüberschusses resultiert in einer Steigerung der Ummetallierungsrate zu **11**. Dementsprechend wird die Bildung von **11** sowohl durch eine Verkürzung der Reaktionsdauer als auch durch eine Verringerung des Grignardüberschusses zurückgedrängt; beide Maßnahmen führen aber andererseits zu einer unvollständigen Umsetzung der Ausgangsverbindung **5a**.



Die Verwendung der zu **9** analogen Brommagnesiumverbindungen führt in allen Fällen über eine vollständige Demetallierung zu **7a**.

Der Versuch, das Monomere **10a** durch eine analoge Reaktionsführung zu erhalten, ergab neben Ummetallierungsprodukt **11** ausschließlich das Polymere **12a**. Aus der Umsetzung von **5a** mit Ethinylmagnesiumbromid konnte, in Übereinstimmung mit den übrigen experimentellen Ergebnissen, lediglich die metallfreie Verbindung **7a** isoliert werden. Ebenso gelang es nicht, **10c** durch Abspaltung der Trimethylsilylgruppen mit Benzyl-diethylammoniumfluorid in Tetrahydrofuran²³⁾ in **10a** zu überführen. Eine Trennung und eindeutige Charakterisierung der Spaltprodukte war nicht möglich.

Die hohe Löslichkeit der Monomeren **10** weckte ursprünglich die Hoffnung, sie chromatographisch reinigen zu können. Alle Phthalocyaninatoderivate **10** zersetzten sich jedoch dabei unabhängig vom verwendeten Säulenmaterial. Auch unter Lichtausschluß und bei Verwendung hochgereinigter, stickstoffgesättigter Lösungsmittel wurde neben **10** immer Phthalimid **2** isoliert. Da **2** vor der Trennung nicht nachweisbar ist, muß es sich auf der Säule bilden.

Die amorph anfallenden, schwarzgrünen bis türkisblauen Monomeren **10** zeigen eine von der Größe der beiden axialen Liganden abhängige Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Während **10e** bzw. **i** eine den Dichloriden **6b** und **c** vergleichbare Löslichkeit aufweisen, nimmt diese über die Bis(phenylethinyl)-Derivate **10d**, **h** und **l** zu den Bis(3,3-dimethylbutinyl)-Verbindungen **10b**, **g** und **k** stark zu. Dabei zersetzen sich die Zinnverbindungen **10b–d** in Lösung relativ rasch und unter dem Einfluß von Licht und Sauerstoff, während die Germaniumverbindungen **10e–l** auch nach einigen Wochen keine Zersetzungerscheinungen zeigen. Die Metall-Kohlenstoff-Bindung wird allerdings bereits durch verdünnte Mineralsäuren gespalten.

Die thermische Belastbarkeit der Germanium-Kohlenstoff-Bindung in den Monomeren **10e–l** ist erstaunlich hoch. Sie sind unter Schutzgas ausnahmslos bis ca. 280 °C sta-

bil und lassen sich aus siedendem Dimethylformamid auch in Gegenwart von Licht umkristallisieren.

4. Spektroskopische Eigenschaften der Monomeren 10

In den IR-Spektren aller Monomeren **10** sind die teilweise sehr stark auftretenden Absorptionen der Acetylenbindung der axialen Liganden zwischen 2000 und 2200 cm^{-1} charakteristisch (Tab. 3); gegenüber den freien Kohlenwasserstoffen sind diese Schwingungen nach höherer Energie verschoben. Für die diethinylsubstituierten Derivate **10e** und **i** findet man die $\equiv\text{C}-\text{H}$ -Valenzschwingung bei ca. 3300 cm^{-1} . Die Metall-Halogen-Valenzschwingung der Ausgangsdichloride **5** bzw. **6** im FIR-Bereich ist nicht mehr zu beobachten; neu auftretende Metall-Kohlenstoff-Valenzschwingungen sind nicht eindeutig zuzuordnen.

Von den in reiner Form anfallenden Germaniumverbindungen **10e**–**i** wurden die ^1H -NMR-Spektren aufgenommen (Tab. 3). In Chloroform zeigen die Monomeren eine starke Tendenz, Assoziate zu bilden, was sich in Verschiebungen und Verbreiterungen der Signale äußert. Dieser Effekt läßt sich durch die Verwendung von $[\text{D}_5]$ Pyridin-Lösungen deutlich verringern.

Tab. 3. IR- und ^1H -NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **10**

| Nr. | IR ^{a)} [cm^{-1}] | ^1H -NMR δ [ppm] |
|------------|---|--|
| 10b | 2150/2190 ($\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$) | – |
| 10c | 2140/2170 ($\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$) | – |
| 10d | 2160 ($\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$) | – |
| 10e | 3310 ($\nu_{\text{C}-\text{H}}$) 2010 ($\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$) | 9.6 (m, 8 arom. H), 8.4 (m, 4 arom. H), 1.8 (s, 36H, CH_3), –1.5 (s, 2H) ^{b)} |
| 10f | 2160 ($\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$) | 9.7 (m, 8 arom. H), 8.4 (m, 4 arom. H), 1.6 (d, 36H, CH_3), –0.5 (s, 6H, CH_3) ^{c)} |
| 10g | 2180/2140 ($\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$) | 9.5 (m, 8 arom. H), 8.4 (m, 4 arom. H), 1.6 (d, 36H, CH_3), –0.8 (s, 18H, CH_3) ^{c)} |
| 10h | 2150 ($\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$) | 9.8 (m, 8 arom. H), 8.4 (m, 4 arom. H), 7.2 (m, 2 arom. H), 6.2 (m, 4 arom. H), 5.4 (m, 4 arom. H), 1.6 (d, 36H, CH_3) ^{c)} |
| 10i | 3305 ($\nu_{\text{C}-\text{H}}$) 2015 ($\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$) | 9.9 (m, 8 arom. H), 8.4 (m, 4 arom. H), 0.6 (s, 36H, CH_3), –1.5 (s, 2H, CH_3) ^{c)} |
| 10k | 2160/2140 ($\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$) | 9.8 (m, 8 arom. H), 8.5 (m, 4 arom. H), 0.6 (m, 36H, CH_3), –0.8 (d, 18H, CH_3) ^{c)} |
| 10l | 2150 ($\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$) | 9.7 (m, 8 arom. H), 8.5 (m, 4 arom. H), 7.2 (m, 2 arom. H), 6.2 (m, 4 arom. H), 5.5 (m, 4 arom. H), 0.6 (m, 36H, CH_3) ^{c)} |

a) KBr-Preßlinge. – b) CDCl_3 . – c) $[\text{D}_5]$ Pyridin.

In allen ^1H -NMR-Spektren werden die tieffeldverschobenen Signale der Protonen des Makrocyclus und der peripheren Substituenten durch die axialen Liganden in ihrer Lage nur wenig beeinflusst. Die Lage der Protonenresonanzen der axialen Substituenten wird demgegenüber durch den Ringstromeffekt des Makrocyclus stark verändert. Sie sind durch den Phthalocyaninatoliganden abgeschirmt und erscheinen hochfeldver-

schofen. Das Ausmaß der Verschiebung nimmt mit zunehmendem Abstand des betreffenden Protons vom Phthalocyaninring in folgender Reihe ab:



Aus diesem Grund sollten sich die entsprechenden Germaniumphthalocyanine als Verschiebungsreagenzien für CH-acide Verbindungen, Halogenide, Alkohole und verwandte Verbindungsklassen verwenden lassen.

Die UV-VIS-Spektren der Monomeren **10** unterscheiden sich nur geringfügig von denen ihrer Ausgangsverbindungen **5** bzw. **6**. Offensichtlich beeinflussen die axialen Liganden das Elektronensystem des Makrocyclus nur unwesentlich (Tab. 4).

Tab. 4. UV-VIS- und massenspektroskopische Daten der Verbindungen **10**

| | UV-VIS λ_{max} [nm] | MS [<i>m/e</i>] |
|------------|--|--|
| 10b | 673, 645, 345, 287, 220 ^{a)} | 1033 ($M^+ + CH_3$), 1018 (M^+), 952 ($M^+ - C \equiv CC(CH_3)_2$), 937 ($M^+ - C \equiv CtBu$), 922 ($M^+ - C \equiv CtBu - CH_3$), 856 ($M^+ - 2 C \equiv CtBu$), 428 ($M^{2+} - 2 C \equiv CtBu$) ^{c)} |
| 10d | 675, 645, 345, 287, 260, 247, 235 ^{a)} | 1013 ($M^+ - 3 CH_3$), 912 ($M^+ - C \equiv CPh$), 856 ($M^+ - 2 C \equiv CPh$) ^{c)} |
| 10e | 699, 669, 630, 584, 372, 345 ^{b)} | 860 (21%, M^+), 835 (18, $M^+ - C \equiv CH$), 820 (6, $M^+ - C \equiv CHCH_3$), 430 (2, M^{2+}), 418 (2, $M^{2+} - C \equiv CH$) |
| 10f | 692, 664, 625, 579, 368, 344 ^{b)} | 888 (30%, M^+), 864 (15, $M^+ - C \equiv CCH_3 + CH_3$), 849 (100, $M^+ - C \equiv CCH_3$), 834 (24, $M^+ - C \equiv CCH_3 - CH_3$), 819 (12, $M^+ - C \equiv CCH_3 - 2 CH_3$), 425 (1, $M^{2+} - C \equiv CCH_3$) |
| 10g | 688, 647, 623, 595, 368, 347 ^{b)} | 972 (1%, M^+), 891 (21, $M^+ - C \equiv CtBu$), 445 (2, $M^{2+} - C \equiv CtBu$) |
| 10h | 700, 669, 630, 579, 378, 342 ^{b)} | 1012 (2%, M^+), 911 (3, $M^+ - C \equiv CPh$), 811 (8, $M^+ - 2 C \equiv CPh$) ^{d)} |
| 10i | 702, 672, 632, 584, 371, 346 ^{b)} | 924 (100%, M^+), 899 (47, $M^+ - C \equiv CH$), 853 (21, $M^+ - SiMe_3 + H$), 462 (6, M^{2+}), 449 (16, $M^{2+} - C \equiv CH$) |
| 10k | 693, 652, 626, 597, 576, 368, 342 ^{b)} | 1036 (58%, M^+), 1021 (12, $M^+ - CH_3$), 964 (24, $M^+ - SiMe_3 + H$), 955 (20, $M^+ - C \equiv CtBu$), 518 (10, M^{2+}), 470 (15, $M^{2+} - C \equiv CtBu - CH_3$) |
| 10l | 693, 662, 648, 624, 600, 575, 369, 343 ^{b)} | 1076 (4%, M^+), 874 (9, $M^+ - 2 C \equiv CPh$), 859 (8, $M^+ - 2 C \equiv CPh - CH_3$), 802 (14, $M^+ - 2 C \equiv CPh - SiMe_3 + H$) ^{d)} |

a) *n*-Hexan. – b) Benzol. – c) Intensitätsverhältnisse stark zeitabhängig. – d) Unterhalb *m/e* = 600 starker Untergrund.

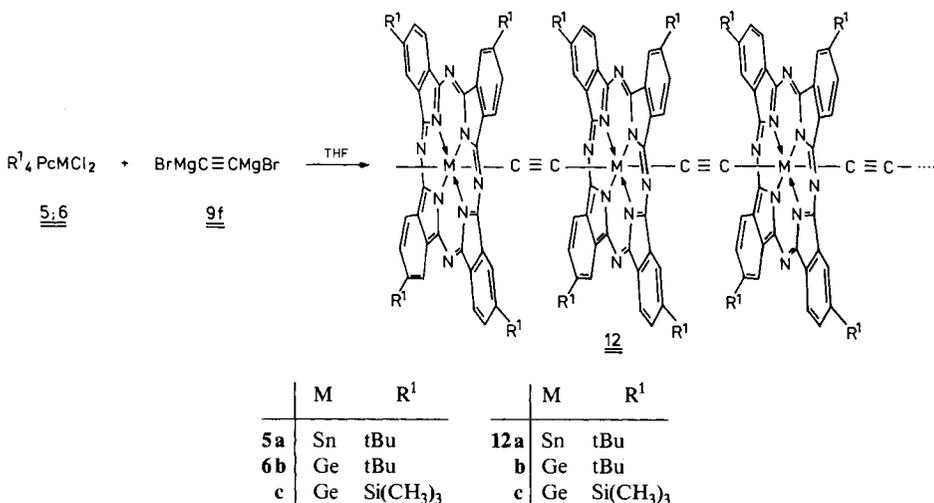
Bei allen Monomeren **10** wird im Massenspektrum der Molekül-Ionen-Peak erhalten. Die Abspaltung eines axialen Liganden und peripherer Methylgruppen geben zu weiteren Signalen Anlaß (Tab. 4). Im Gegensatz zu den Zinnderivaten **10b–d**, bei denen der Basispeak dem Rumpffragment entspricht, zeigen die Germaniumderivate **10e–l** keinen Rumpffpeak. In allen Spektren treten auch doppelt geladene Molekül-Ionen auf.

5. Darstellung und Eigenschaften der Poly-*trans*-ethinyl(tetraalkylphthalocyaninato)metall-IVB-Derivate **12**

Um zu den acetylenverbrückten Polymeren **12** zu gelangen, bedarf es einer Änderung der stöchiometrischen Verhältnisse gegenüber den bei der Darstellung der Monomeren **10** verwendeten. Während letztere im Hinblick auf einen möglichst vollständigen Umsatz mit einem Überschuß der Grignardverbindungen **9** umgesetzt werden müssen, steht bei der Umsetzung der Dichloride **5a**, **6b** und **c** mit der Ethinyldi-Grignardverbindung **9f** das Erreichen eines möglichst hohen Polymerisationsgrades im Vordergrund.

Untersuchungen an tetraedrisch gebauten acetylenverbrückten Germanium- und Zinnpolymeren ergaben einen relativ niedrigen Polymerisationsgrad von etwa acht Einheiten²¹). Eine neuere theoretische Arbeit verweist allerdings auf die höhere Bildungstendenz und Stabilität eines Polymeren vom Typ **12** gegenüber seinem Monomeren²⁵).

Zur Darstellung der Germaniumpolymeren **12b** und **c** wurden in Reihenversuchen die optimalen Konzentrationsverhältnisse ermittelt, wobei die Reaktionsbedingungen für die Herstellung der Monomeren **10** übernommen wurden. Die Grignardkomponente **9f**²⁴) als Reaktionspartner wurde zwischen 0.8 und 1.3 mmol pro 1 mmol **6b** bzw. **c** in Schritten von 0.1 mmol variiert. Bei 18 Stunden Reaktionsdauer in siedendem Tetrahydrofuran erwies sich ein 10proz. Überschuß von **9f** als vorteilhaft.



Zur Bestimmung der optimalen Reaktionsführung wurden IR- und FIR-Spektroskopie herangezogen. Unter den oben angegebenen Bedingungen konnte im Produktgemisch kein unumgesetztes Dichlorid **6b** bzw. **c** (FIR: $\nu_{\text{Ge-Cl}} = 317 \text{ cm}^{-1}$) nachgewiesen werden. Die extrem schwachen Banden im IR-Bereich ($\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} = 2010$, $\nu_{\text{C-H}} = 3310 \text{ cm}^{-1}$) sprechen für die Bildung von Acetylenendgruppen und sind nicht auf die eventuell als Nebenprodukte mitentstehenden Monomeren **10e** bzw. **i** zurückzuführen, da mittels Massenspektroskopie keine M^+ -Peaks dieser Verbindungen beobachtet werden konnten.

Wie erwartet, treten bei der Umsetzung des Zinndichlorids **5a** mit **9f** ähnliche Schwierigkeiten auf, wie sie bereits bei den entsprechenden Monomeren beschrieben wurden. Ein geringer Überschuß von **9f** führt zu einem Gemisch aus dem Polymeren **12a** und (Phthalocyaninato)magnesium **11**. Eine Abtrennung von **12a** erwies sich aufgrund der bei der chromatographischen Trennung beobachtbaren Zersetzung als nicht möglich.

Das jeweils anfallende Oligomer- bzw. Polymergemisch **12a–c** besitzt eine deutlich dunklere Farbe als die entsprechenden Monomeren **10** und ist in organischen Lösungsmitteln besser löslich als diese. Dieser zunächst unerwartete Befund wird auch bei den analog gebauten monomeren *trans*-Dihydroxy- und polymeren Poly-*trans*- μ -oxo-(tetraalkylphthalocyaninato)metall-IVB-Derivaten beobachtet¹⁷. Gegenüber Säuren und Basen sind **12a–c** nicht stabil; durch verdünnte Salzsäure werden sie in die Ausgangsdichloride **5a**, **6b** und **c** umgewandelt. Zur Charakterisierung der Polymeren wurden die gängigen spektroskopischen Methoden herangezogen.

In den IR- und FIR-Spektren von **12a–c** ist, wie erwartet, keine Metall-Halogen-Valenzschwingung zu beobachten. Im IR-Bereich treten sehr schwache Banden um 2010–2020 cm^{-1} auf, die der Valenzschwingung endständiger Acetylengruppen zugeordnet werden können. Acetylenreste als Endgruppen der Polymeren sind mit den gewählten Reaktionsbedingungen vereinbar.

Die ¹H-NMR-Spektren ergaben nur schlecht aufgelöste Signale mit den drei erwarteten, allerdings extrem verbreiterten Signalgruppen der aromatischen und aliphatischen Protonen der Makroliganden.

Die UV-VIS-Spektren der Polymeren **12b, c** zeigen die Q- bzw. B-Bande des Phthalocyaninatosystems mit deutlicher hypsochromer Verschiebung der Maxima gegenüber ihren Monomeren **10e** und **i**. Für eine derartige Blauverschiebung läßt sich eine Excitonen-Wechselwirkung verantwortlich machen²⁶. Sie kann als direkter Beweis für das Vorliegen einer oligomeren bzw. polymeren Struktur mit parallel zueinander stehenden Stapeln der makrocyclischen Liganden gewertet werden. Die gegenüber den verwandten (Phthalocyaninato)germoxanen^{17,26} vergleichsweise geringfügige Blauverschiebung (Tab. 5) läßt sich damit erklären, daß die Excitonen-Wechselwirkung aufgrund des

Tab. 5. UV-VIS- und massenspektroskopische Daten der Polymeren **12**

| | UV-VIS λ_{max} [nm] | MS [<i>m/e</i>] |
|------------|---|---|
| 12a | (960), 685, 650, 615, 345 ^{a)} | 879 (4%, $1/nM^+$), 856 (100, $1/nM^+ - C \equiv C$), 841 (14, $1/nM^+ - C \equiv C - CH_3$), 827 (12, $1/nM^+ - C \equiv C - 2 CH_3$), 428 (6, $1/nM^{2+} - C \equiv C$), 413 (3, $1/nM^{2+} - C \equiv C - 2 CH_3$) |
| 12b | 687, 645, 625, 591, 365, 348 ^{b)} | 825 (2%, $1/nM^+ - C \equiv C + CH_3$), 810 (7, $1/nM^+ - C \equiv C$), 795 (4, $1/nM^+ - C \equiv C - CH_3$), 780 (3, $1/nM^+ - C \equiv C - 2 CH_3$), 405 (2, $1/nM^{2+} - C \equiv C$) |
| 12c | 683, 645, 628, 595, 367, 346, 279 ^{a)} | 889 (3%, $1/nM^+ - C \equiv C + CH_3$), 874 (12, $1/nM^+ - C \equiv C$), 859 (3, $1/nM^+ - C \equiv C - CH_3$), 802 (8, $1/nM^+ - C \equiv C - SiMe_3 + H$), 437 (3, $1/nM^+ - C \equiv C$) |

a) *n*-Hexan. – b) Benzol.

$1/nM^+$ bedeutet die Monomereinheit $R_4PcMC \equiv C^+$.

durch den Brückenliganden bedingten größeren Abstands der planparallelen Scheiben des Makroliganden ($d_{\text{Pc-Pc}}$ im Germoxan ca. 350 pm; $d_{\text{Pc-Pc}}$ in **12b** ca. 500 pm) schwächer ist und damit zu einer geringeren Aufspaltung der Energieniveaus führt. In den UV-VIS-Spektren von **12a–c** lassen sich keine Hinweise auf unumgesetzte Dichloride **5a**, **6b** oder **c** oder Monomere **10e** bzw. **i** finden.

Die Massenspektren der Germaniumpolymeren **12b** und **c** unterscheiden sich deutlich von denen der entsprechenden Monomeren **10e** bzw. **i** (Tab. 5). Als Bruchstück der höchsten Intensität tritt in beiden Polymeren das Rumpffragment auf. Dieses wird in keinem der untersuchten Monomeren beobachtet. Das jeweils massenhöchste Bruchstück wird bei $m/e = 825$ bzw. 889 für **12b** bzw. **c** gefunden. Diese Peaks entsprechen der Anlagerung einer Methylgruppe an das Rumpffragment; derartige Anlagerungen werden bei den Monomeren **10** nicht festgestellt. Weitere Signale entsprechen dem Abbau peripherer Methylgruppen. Hinweise auf Di- oder Oligomere sind nicht erkennbar.

Im Massenspektrum des Zinnpolymeren **12a** tritt neben den für die Fragmentierung des Rumpfsystems üblichen Bruchstücken eine Masse bei $m/e = 879$ auf, die der monomeren Grundeinheit $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}]_4\text{PcSnC}\equiv\text{C}$ des Polymeren zuzuordnen ist (Tab. 5).

Die symmetrische $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung sollte Raman-spektroskopisch nachweisbar sein²⁷). Obwohl in allen Polymeren **12** eine in den entsprechenden Monomeren nicht auftretende Bande bei 2080 cm^{-1} beobachtbar ist, ist ihre eindeutige Zuordnung wegen ihrer geringen Intensität und zahlreicher, in diesem Bereich auftretender Oberschwingungen nur sehr unsicher.

Aus der TG/DTA-Messung des Polymeren **12b** geht hervor, daß es eine dem Monomeren **10e** vergleichbare thermische Stabilität bis etwa 280°C besitzt.

Eine Bestimmung des mittleren Polymerisationsgrades von **12a–c** ließ sich bis jetzt noch nicht befriedigend durchführen. Osmometrische Molmassenbestimmungen waren sehr stark vom Lösungsmittel abhängig. Die Endgruppenbestimmung über den Intensitätsvergleich von $\nu_{\text{C-H}}$ in den Monomeren bzw. Polymeren macht eine mittlere Verknüpfung von mindestens sechs Phthalocyaninmolekülen wahrscheinlich.

Die elektrischen Leitfähigkeiten aller Phthalocyaninatoderivate **5–8**, **10**, **11** wurden bei Raumtemperatur unter 2 kbar Druck nach der Zweipunktmethode gemessen. Ihre Werte liegen ausnahmslos im Bereich um $10^{-12}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, während die der Polymeren **12** um 2 Größenordnungen höher liegen.

Die Dotierung der Polymeren **12** mit Iod erwies sich als nicht möglich, da diese durch das Halogen unter Spaltung der Metall-Kohlenstoff-Bindung zersetzt werden.

Wir danken der *Stiftung Volkswagenwerk* für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten, bei denen metallorganische Reagenzien Verwendung fanden, wurden in sorgfältig getrockneten Apparaturen unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden entsprechend getrocknet. Die Herstellung der Phthalocyaninatoderivate **10** und **12** erfolgte unter Lichtausschluß.

Die Synthese der Ausgangsverbindungen **1–3**, **4b** und **9** sowie der Makrocyclen **7** und **11** erfolgte entsprechend den Literaturvorschriften^{9–11,14,22,24}).

IR-Spektren: Pye Unicam SP 1000, Pye Unicam SP 1100; KBr-Preßlinge oder Nujol-Verreibungen auf NaCl-Platten. – FIR-Spektren: Beckman IR 12, Bruker IFS 114c; Polyethylenpreßlinge oder Nujolverreibungen auf CsI-Platten. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian EM 360, Bruker HX 90; Lösungsmittel CDCl_3 , $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$ und $[\text{D}_6]\text{Dimethylsulfoxid}$. – UV-VIS-Spektren: Beckman Acta M VII; Lösungsmittel Uvasol *n*-Hexan und Benzol. – Massenspektren: Varian MAT 711. Einlaßsystem direkt. Ionenquellentemp. 200°C , Elektronenenergie 70 eV, Schubstangentemperatur 350°C . – Raman-Spektren: Varian Cary 82. Laser: Spectra Physics Modell 164. Ausgangsleistung 500 mW, Anregungswellenlänge 568.2 nm. – Thermogravimetrie: Netzsch-Simultan-Thermoanalysegerät STA 429. – Leitfähigkeitsmessung: Konstantspannungsquelle Keithley 240A High Voltage Supply. Strommeßgerät Keithley 150B Microvolt Ammeter.

4-tert-Butylphthalsäureanhydrid (1a)⁹⁾: Zu einer siedenden, gut gerührten Mischung von 81 g (0.50 mol) 4-tert-Butyl-*o*-xylol, 600 ml Pyridin und 200 ml Wasser werden portionsweise 416 g (2.6 mol) Kaliumpermanganat gegeben. Die Mischung siedet dabei ohne weitere Wärmezufuhr. Anschließend wird weitere 30 min unter Rückfluß erhitzt, überschüssiges Kaliumpermanganat durch Zusatz von 50 ml Ethanol vernichtet und auf Raumtemp. abgekühlt. Das ausgefallene Mangandioxid wird mit einer Fritte (G3) abfiltriert und mehrfach mit kochendem Wasser gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden auf 300 ml eingengt und langsam mit 200 ml konz. Salzsäure versetzt. Die ölig anfallende Carbonsäure wird mit Ether extrahiert, die organische Phase getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Rohprodukt wird aus Chloroform/Petroläther ($60-90^\circ\text{C}$) umkristallisiert. Ausb. 90 g (82%), farblose Kristalle, Schmp. $156-157^\circ\text{C}$.

90 g (0.4 mol) 4-tert-Butylphthalsäure werden in 250 ml Acetanhydrid 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird die gelbe Lösung über eine Fritte (G3) filtriert und anschließend i. Vak. fraktioniert. Ausb. 80.1 g (98%), farblose Kristalle, Schmp. 77°C .

4-tert-Butylphthalodinitril (3a)¹⁰⁾: 122 g (0.80 mol) Phosphoroxytrichlorid werden bei $3-5^\circ\text{C}$ zu einer Lösung von 70.5 g (0.32 mol) 4-tert-Butylphthalamid in 500 ml Pyridin getropft. Nach beendeter Zugabe wird 3 h bei Raumtemp. gerührt, die violette Mischung auf Eis gegossen und abgesaugt. Der Rückstand wird mit Eiswasser gewaschen, bis das Filtrat neutral reagiert. Anschließend wird bei Raumtemp. getrocknet, i. Vak. destilliert, Sdp. $165-168^\circ\text{C}/6\text{ Torr}$ (798 Pa), und aus Petrolether ($60-90^\circ\text{C}$) umkristallisiert. Ausb. 48 g (84%), farblose Kristalle, Schmp. $56-57^\circ\text{C}$.

5-tert-Butyl-1H-isoindol-1,3(2H)-däimin (4a): Die Herstellung erfolgte analog zu Lit.¹⁴⁾ Ausb. 96%, farblose Kristalle, Schmp. $234-236^\circ\text{C}$ (Zers.). – IR (KBr): $3300-3200$ (NH), 1710 cm^{-1} (C=N). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 1.31$ (s; 9H, CH_3), 2.90–3.60 (s; 2H, NH), 7.50–7.90 (m; 3H, Aromaten-H), 8.10–8.60 (s; 1H, NH). – MS (70 eV): $m/e = 201$ (52%, M^+), 184 (100, $\text{M}^+ - \text{NH}_3$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3$ (201.2) Ber. C 71.61 H 7.51 N 20.87 Gef. C 71.55 H 7.48 N 20.61

Tetra-tert-butyl- (7a) und Tetrakis(trimethylsilyl)phthalocyanin (7b): 10 mmol Dihydroisoindol **4a** bzw. **b** werden 7 h in 10 ml 2-(Dimethylamino)ethanol unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird mit Wasser verdünnt, abfiltriert und mit Wasser bzw. Methanol gewaschen.

7a: Ausb. 1.3 g (70%) dunkelblaues Pulver. – Spektren: Tab. 1 und 2.

$\text{C}_{48}\text{H}_{50}\text{N}_8$ (739.0) Ber. C 78.01 H 6.82 N 15.16 Gef. C 78.09 H 6.85 N 14.76

7b: Ausb. 1.4 g (70%) dunkelblaues Pulver. – Spektren: Tab. 1 und 2.

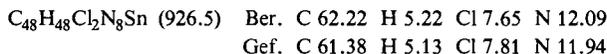
$\text{C}_{44}\text{H}_{50}\text{N}_8\text{Si}_4$ (802.9) Ber. C 65.79 H 6.27 N 13.96 Gef. C 65.54 H 5.88 N 13.55

trans-Dichloro(tetra-tert-butylphthalocyaninato)zinn (5a)

a) **Anhydridmethode**: 13.8 g (68 mmol) **1a** werden mit 13.5 g (225 mmol) Harnstoff, 3.42 g (17 mmol) wasserfreiem Zinn(II)-chlorid und 0.1 g Ammoniummolybdat in 50 ml 1-Chlornaph-

thalin im Verlauf von 2 h auf 250 °C erhitzt, 4 h bei dieser Temp. belassen und anschließend auf Raumtemp. abgekühlt. Die Mischung wird mit dem gleichen Volumen Petrolether (60–90 °C) versetzt und die Fällung in der Kälte vervollständigt. Anschließend wird abgesaugt, mit Petrolether (60–90 °C) gewaschen und getrocknet. Das rohe **5a** wird in eine Soxhlet-Apparatur übergeführt, 6 h mit Ether extrahiert und der Extrakt verworfen. Der Rückstand wird mit Chloroform extrahiert und das Produkt durch Einengen des Extraktes isoliert. Ausb. 7.0 g (44%).

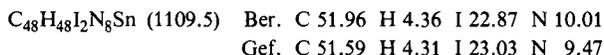
b) *Nitrilmethode*: 16 g (87 mmol) **3a** und 5.04 g (24 mmol) wasserfreies Zinn(II)-chlorid werden in 100 ml 1-Chlornaphthalin 4.5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird mit dem gleichen Volumen Petrolether (60–90 °C) versetzt und wie oben beschrieben weiter aufgearbeitet. Ausb. 13 g (70%), blaues mikrokristallines Pulver. – Spektren: Tab. 1 und 2.



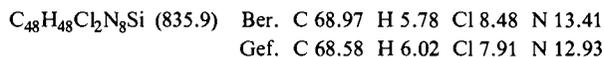
trans-Diiodo(tetra-tert-butylphthalocyaninato)zinn (5b)

a) *Anhydridmethode*: 13.8 g (68 mmol) **1a**, 13.5 g (225 mmol) Harnstoff, 6.5 g (17 mmol) wasserfreies Zinn(II)-iodid und 0.1 g Ammoniummolybdat werden innerhalb von 2 h unter Schutzgas auf 250 °C erhitzt und 4 h bei dieser Temperatur belassen. Die Mischung wird abgekühlt, mit dem gleichen Volumen Petrolether (60–90 °C) versetzt und filtriert. Das Filtrat wird zur Trockne eingengt, der Rückstand 24 h mit Ether extrahiert und das zurückbleibende Pulver bei 80 °C getrocknet. Ausb. 8.0 g (43%).

b) *Nitrilmethode*: 16 g (87 mmol) **3a** und 9.5 g (25 mmol) wasserfreies Zinn(II)-iodid werden unter Schutzgas in 100 ml entgastem 1-Chlornaphthalin aufgeschlämmt, auf 220 °C erwärmt und 5 h bei dieser Temp. belassen. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand 10 h mit Ether extrahiert. Das zurückbleibende Pulver wird bei 80 °C getrocknet. Ausb. 12 g (50%), blaues Pulver. – Spektren: Tab. 1 und 2.



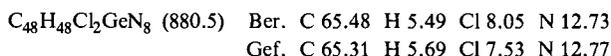
trans-Dichloro(tetra-tert-butylphthalocyaninato)silicium (6a): 5.0 g (25 mmol) **4a** werden in 42 ml trockenem Chinolin suspendiert. Anschließend werden 4.1 ml Siliciumtetrachlorid zugegeben, und innerhalb von 45 min wird auf 230 °C erwärmt. Nach weiteren 30 min Rückfluß wird abgekühlt, mit 400 ml Chloroform versetzt und 1 h trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Es wird von Verunreinigungen abgesaugt und das Produkt durch Einengen der Lösung isoliert. Ausb. 1.1 g (21%), blaues mikrokristallines Pulver. – Spektren: Tab. 1 und 2.



trans-Dichloro(tetra-tert-butylphthalocyaninato)germanium (6b) und trans-Dichloro[trimethylsilyl]phthalocyaninato]germanium (6c)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu 40 mmol **4** in 50 ml Chinolin werden 8.6 g (40 mmol) Germaniumtetrachlorid in 10 ml Chinolin gegeben. Es wird 6 h auf 240 °C erhitzt. Die erkaltete Mischung wird auf 200 ml eiskalte konz. Salzsäure gegossen und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat neutral reagiert. Darauf wird mit Aceton nachgewaschen und getrocknet. Das blaue Pulver wird in einem Soxhlet-Extraktor mit Ether und Chloroform extrahiert. Der Chloroformextrakt wird eingengt und der Rückstand aus Dimethylformamid umkristallisiert.

6a: Ausb. 5.7 g (65%), dunkelblaues Pulver. – Spektren: Tab. 1 und 2.



6b: Ausb. 5.2 g (55%), dunkelblaues Pulver. – Spektren: Tab. 1 und 2.

$C_{44}H_{48}Cl_2GeN_8Si_4$ (944.8) Ber. C 55.94 H 5.12 Cl 7.51 N 11.86
Gef. C 55.30 H 5.13 Cl 7.94 N 12.25

(Tetra-tert-butylphthalocyaninato)zinn (**8**): 2.0 g (2.15 mmol) **5a** werden mit 1.5 g (8.0 mmol) wasserfreiem Zinn(II)-chlorid in 30 ml Chinolin 3 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand unter Lichtausschluß mit stickstoffgesättigtem Petrolether extrahiert, der Extrakt eingengt, der Rückstand in Chloroform aufgenommen und über Al_2O_3 chromatographiert (Chloroform). Ausb. 180 mg (10%), blaues Pulver. – Spektren: Tab. 1 und 2.

$C_{48}H_{48}N_8Sn \cdot 2 H_2O$ (891.7) Ber. C 64.65 H 5.87 N 12.56 Gef. C 63.94 H 5.76 N 11.76

trans-Bis(3,3-dimethyl-1-butinyl)- (**10b**), trans-Bis(trimethylsilyl)ethinyl]- (**10c**) und trans-Bis(phenylethinyl)(tetra-tert-butylphthalocyaninato)zinn (**10d**)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zur Lösung von 9.0 mmol **9**²²) in 25 ml Tetrahydrofuran werden bei Raumtemp. 0.93 g (1.0 mmol) **5a** in 25 ml Tetrahydrofuran gegeben. Es wird 48 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 25 ml Wasser wird weitere 30 min gerührt, eingengt, das ausfallende Produkt abgesaugt, sorgfältig mit Wasser gewaschen, luftgetrocknet und in einem Soxhlet-Extraktor extrahiert. Der Extrakt wird bei Raumtemp. i. Vak. eingengt. – Spektren Tab. 3 und 4.

10b: Extraktion mit Petrolether (30–50°C), Ausb. 400 mg (40%), intensiv grünblaues Pulver. Nicht analytisch rein; enthält **11**.

10c: Extraktion mit Petrolether (30–50°C), Ausb. 450 mg (45%), grünblaues Pulver. Nicht analytisch rein; enthält **11**.

10d: Extraktion mit Ether, Ausb. 520 mg (50%), grünlichblaues Pulver. Nicht analytisch rein; enthält **11**.

trans-Diethinyl- (**10e**), trans-Di-1-propinyl- (**10f**), trans-Bis(3,3-dimethyl-1-butinyl)- (**10g**) und trans-Bis(phenylethinyl)(tetra-tert-butylphthalocyaninato)germanium (**10h**), trans-Diethinyl- (**10i**), trans-Bis(3,3-dimethyl-1-butinyl)- (**10k**) und trans-Bis(phenylethinyl)[tetrakis(trimethylsilyl)-phthalocyaninato]germanium (**10l**)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu 5.0 mmol Grignardverbindung **9**²²) in 25 ml Tetrahydrofuran wird 1.0 mmol **6** gegeben und die Mischung mit weiteren 25 ml Tetrahydrofuran verdünnt. Es wird 12 h unter Rückfluß erhitzt. Überschüssiges **9** wird in der erkalteten Mischung durch Zugabe von 20 ml Wasser zersetzt. Das Lösungsmittel wird abgezogen, das ausgefallene Produkt abfiltriert, mit viel Wasser gewaschen, bei 80°C getrocknet und in einem Soxhlet-Extraktor extrahiert. – Spektren: Tab. 3 und 4.

10e: Nach Extraktion mit Petrolether (60–90°C) wird der in der Hülse verbliebene Rückstand mit Chloroform extrahiert und der Extrakt zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird aus Dimethylformamid umkristallisiert. Ausb. 0.77 g (90%), grünlichblaues Pulver.

$C_{52}H_{50}GeN_8$ (859.6) Ber. C 72.66 H 5.86 N 13.04 Gef. C 72.18 H 5.79 N 12.94

10f: Nach Extraktion mit Petrolether (60–90°C) und Ether wird der in der Hülse verbliebene Rückstand mit Chloroform extrahiert und der Extrakt zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird aus Dimethylformamid umkristallisiert. Ausb. 0.79 g (90%), bläulichgrünes Pulver.

$C_{54}H_{54}GeN_8$ (887.7) Ber. C 73.07 H 6.13 N 12.62 Gef. C 72.39 H 6.10 N 12.48

10g: Der Extrakt mit Petrolether (60–90°C) wird zur Trockne eingengt. Ausb. 0.82 g (84%), schwarzgrünes Pulver.

$C_{60}H_{66}GeN_8$ (971.8) Ber. C 74.15 H 6.85 N 11.53 Gef. C 74.37 H 7.63 N 12.03

10h: Nach Extraktion mit Petrolether (60–90°C) wird mit Ether extrahiert und der Extrakt zur Trockne eingeengt. Umkristallisation aus Dimethylformamid. Ausb. 0.90 g (90%), grünblaues Pulver.

$C_{64}H_{58}GeN_8$ (1011.8) Ber. C 75.97 H 5.78 N 11.07 Gef. C 75.12 H 5.72 N 10.64

10i: Nach Extraktion mit Petrolether (60–90°C), Ether und Toluol wird der in der Hülse verbliebene Rückstand mit Chloroform extrahiert und der Extrakt zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wird aus Dimethylformamid umkristallisiert. Ausb. 0.83 g (90%), grünblaues Pulver.

$C_{48}H_{50}GeN_8Si_4$ (923.9) Ber. C 62.40 H 5.45 N 12.13 Gef. C 61.82 H 5.78 N 12.26

10k: Das Produkt wird mit Petrolether (60–90°C) extrahiert und der Extrakt zur Trockene eingeengt. Ausb. 0.91 g (88%), schwarzgrünes Pulver.

$C_{56}H_{66}GeN_8Si_4$ (1036.1) Ber. C 64.91 H 6.42 N 10.81 Gef. C 63.53 H 7.18 N 11.35

10l: Nach Extraktion mit Petrolether (60–90°C) wird der in der Hülse verbliebene Rückstand mit Ether extrahiert und der Extrakt zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wird aus Dimethylformamid umkristallisiert. Ausb. 0.95 g (88%), grünstichig-blaues Pulver.

$C_{60}H_{58}GeN_8Si_4$ (1076.1) Ber. C 66.97 H 5.43 N 10.41 Gef. C 66.01 H 5.89 N 10.68

Poly-trans-ethinyl(tetra-tert-butylphthalocyaninato)zinn (12a): Eine Lösung von 6.0 mmol **9f**²⁴⁾ in 25 ml Methylchlorid wird mit 0.93 g (1.0 mmol) **5a** in 25 ml Tetrahydrofuran versetzt und 72 h bei Raumtemp. gerührt. Es wird mit 25 ml Wasser hydrolysiert und weitere 30 min gerührt. Die organischen Lösungsmittel werden abdestilliert, das ausfallende Produktgemisch wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Dann wird in einer Soxhlet-Apparatur mit Ether extrahiert, der Extrakt eingeengt und das Produkt isoliert. Ausb. 380 mg (43%), dunkelblaues Pulver. Nicht analytisch rein, enthält **11**. – Spektren: Tab. 5.

Poly-trans-ethinyl(tetra-tert-butylphthalocyaninato)germanium (12b) und Poly-trans-ethinyl[tetrakis(trimethylsilyl)phthalocyaninato]germanium (12c)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu 1.1 mmol **9f**²⁴⁾ in 25 ml Tetrahydrofuran wird 1.0 mmol Germaniumdichlorid **6** gegeben und die Mischung 18 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten wird mit 10 ml Wasser hydrolysiert, das Tetrahydrofuran abdestilliert und das ausgefallene Produkt abfiltriert. Es wird mit Wasser gewaschen, mit Petrolether und Chloroform extrahiert und der Chloroformextrakt zur Trockene eingedampft. – Spektren: Tab. 5.

12b: Ausb. 0.75 g (90%), dunkelblaues Pulver.

$(C_{50}H_{48}GeN_8)_n$ (825.6) Ber. C 72.74 H 5.86 N 13.57 Gef. C 70.81 H 6.29 N 12.92

12c: Ausb. 0.80 g (90%), dunkelblaues Pulver.

$(C_{46}H_{48}GeN_8Si_4)_n$ (897.9) Ber. C 61.53 H 5.39 N 12.48 Gef. C 59.31 H 5.44 N 11.72

¹⁾ M. Hanack, F. F. Seelig und J. Strähle, Z. Naturforsch., Teil A **34**, 983 (1979).

²⁾ F. F. Seelig, Z. Naturforsch., Teil A **34**, 986 (1979).

³⁾ M. Hanack und H. J. Schulze, unveröffentlicht.

⁴⁾ O. Schneider und M. Hanack, Angew. Chem. **92**, 391 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 392 (1980).

⁵⁾ ^{5a)} M. Hanack, K. Mitulla, G. Pawlowski und L. R. Subramanian, Angew. Chem. **91**, 343 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 322 (1979). – ^{5b)} M. Hanack, K. Mitulla, G. Pawlowski und L. R. Subramanian, J. Organomet. Chem. **204**, 315 (1980).

⁶⁾ K. Mitulla und M. Hanack, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 1111 (1980).

⁷⁾ ^{7a)} V. N. Kopranenkov, L. S. Gontcharova und E. A. Lukyanets, Zh. Org. Khim. **15**, 1076 (1979). – ^{7b)} G. Pawlowski und M. Hanack, Synthesis **1980**, 287.

- 8) A. R. Kane, J. F. Sullivan, D. H. Kenny und M. E. Kenny, Inorg. Chem. **9**, 1445 (1970).
- 9) ^{9a)} S. A. Mikhalenko, S. V. Barkanova, O. L. Lebedev und E. A. Lukyanets, Zh. Obshch. Khim. **41**, 2735 (1971). – ^{9b)} J. R. Geigy A. G., Franz. Pat. 1580683 (1969) [Chem. Abstr. **73**, 100057z (1970)].
- 10) H. Hopff und P. Gallegra, Helv. Chim. Acta **51**, 253 (1969).
- 11) B. W. Lerner und A. T. Peters, J. Chem. Soc. **1952**, 680.
- 12) K. Kasuga und M. Tsutsui, Coord. Chem. Rev. **32**, 67 (1980).
- 13) W. J. Kroenke und M. E. Kenney, Inorg. Chem. **2**, 251 (1964).
- 14) P. J. Brach, S. J. Grammatica, O. A. Ossana und L. Weinberger, J. Heterocycl. Chem. **7**, 1403 (1970).
- 15) ^{15a)} M. Hartmann, G. Meyer und D. Wöhrle, Makromol. Chem. **175**, 714 (1974). – ^{15b)} M. Hartmann, G. Meyer und D. Wöhrle, Makromol. Chem. **176**, 831 (1975).
- 16) ^{16a)} R. D. Joyner, R. G. Linck, J. N. Esposito und M. E. Kenney, J. Inorg. Nucl. Chem. **24**, 299 (1962). – ^{16b)} M. K. Lowery, A. J. Starshak, J. N. Esposito, P. C. Krueger und M. E. Kenney, Inorg. Chem. **4**, 128 (1966).
- 17) M. Hanack, J. Metz und G. Pawlowski, Patentanmeldung.
- 18) G. Pawlowski, Dissertation, Univ. Tübingen 1981.
- 19) M. K. Friedel, B. F. Hoskins, R. L. Martin und S. A. Mason, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1970**, 400.
- 20) ^{20a)} W. J. Kroenke und M. E. Kenney, Inorg. Chem. **2**, 696 (1964). – ^{20b)} J. N. Esposito, L. E. Sutton und M. E. Kenney, Inorg. Chem. **6**, 1116 (1967).
- 21) ^{21a)} K. Jones und M. F. Lappert, J. Organomet. Rev. **1**, 67 (1966). – ^{21b)} L. K. Luneva, A. M. Sladkov und V. V. Korshak, Vyskomol. Soedin, Ser. A **9**, 910 (1967) [Chem. Abstr. **67**, 54483m (1967)].
- 22) ^{22a)} W. Franke, W. Ziegenbein und H. Meister, Angew. Chem. **72**, 391 (1960), und zwar S. 400. – ^{22b)} R. Stroh in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 5/3, S. 913, Thieme, Stuttgart 1962. – ^{22c)} V. Jäger, ebenda, 4. Aufl., Bd. 5/2a, S. 79, Thieme, Stuttgart 1977. – ^{22d)} V. Jäger, ebenda, 4. Aufl., Bd. 5/2a, S. 391, Thieme, Stuttgart 1977. – ^{22e)} D. Karrer und C. H. Eugster, Helv. Chim. Acta **33**, 443 (1950). – ^{22f)} P. D. Bartlett und L. J. Rosen, J. Am. Chem. Soc. **64**, 544 (1942). – ^{22g)} K. E. Schulte und K. P. Reiss, Chem. Ber. **87**, 964 (1954). – ^{22h)} L. Skattebol, E. R. Jones und M. C. Whiting, J. Chem. Soc. **1956**, 4765.
- 23) C. S. Kraihanzel und J. E. Poist, J. Organomet. Chem. **8**, 239 (1967).
- 24) H. G. Viehe und M. Reinstein, Chem. Ber. **95**, 2557 (1962).
- 25) W. Koch, Diplomarbeit, Univ. Tübingen 1980.
- 26) N. S. Hush und I. S. Woolsley, Mol. Phys. **21**, 465 (1971).
- 27) Wir danken Herrn Priv.-Doz. Dr. H. Homborg, Universität Kiel, für die Aufnahme der Raman-Spektren.

[451/81]