

# Synthese von (Phthalocyaninato)rhodium(III)-Komplexen

Xaver Münz und Michael Hanack \*

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

Eingegangen am 17. Juli 1987

Chloro(phthalocyaninato)rhodium,  $\text{PcRhCl}$ , reagiert mit den Stickstoffbasen  $L$  [ $L = \text{Pyridin (py)}$ , 4,4'-Bipyridin (bpy), 2-Methylpyrazin (mepyz) und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (dabco)] sowie mit  $L = \text{Cyclohexylisocyanid (c-hxNC)}$  zu den gemischten Komplexen  $\text{PcRh(L)Cl}$ , die durch ihre IR-, FIR- und UV/VIS-Spektren und durch Thermogravimetrie (TG/DTA) charakterisiert werden.

## Synthesis of (Phthalocyaninato)rhodium(III) Complexes

Chloro(phthalocyaninato)rhodium,  $\text{PcRhCl}$ , reacts with the nitrogenous bases  $L = \text{pyridine (py)}$ , 4,4'-bipyridine (bpy), 2-methylpyrazine (mepyz), and 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (dabco) as well as with cyclohexyl isocyanide (c-hxNC) to form the mixed complexes  $\text{PcRh(L)Cl}$ . These are characterized by their IR, FIR, and UV/VIS spectra and their thermogravimetric (TG/DTA) data.

Bei der Umsetzung von Dichloro(phthalocyaninato)cobalt ( $\text{PcCoCl}_2$ ) mit Stickstoffliganden  $L = \text{Pyridin}$ , Pyrazin, 2-Methylpyrazin und 4,4'-Bipyridin entstehen ausschließlich Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{PcCo(L)Cl}^{1)}$ .  $\text{PcCo(L)}_2\text{Cl}$ -Komplexe mit zwei axial gebundenen Stickstoffliganden konnten nicht erhalten werden, so daß auch keine Pyrazin- oder Bipyridin-überbrückten Verbindungen mit  $\text{Co}^{3+}$  als Zentralmetall gewonnen werden konnten<sup>1)</sup>.

Wir berichten hier über (Phthalocyaninato)rhodium(III)-Komplexe, die bei der Umsetzung von Chloro(phthalocyaninato)rhodium,  $\text{PcRhCl}$ , mit den Stickstoffbasen Pyridin (py), 4,4'-Bipyridin (bpy), 2-Methylpyrazin (mepyz) und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (dabco) entstehen.

Rhodium(III)-Porphyrin-Komplexe ( $\text{PorphRhL}_2$ ) $\text{X}^-$  mit zwei axial koordinierten Stickstoffliganden wurden bisher lediglich mit Tetraphenylporphin (TPP) und Octaethylporphyrin (OEP) als Makrocyclen erhalten<sup>2,3)</sup>. Entsprechende (Phthalocyaninato)rhodium-Verbindungen wurden bisher nicht beschrieben.

Bei der Umsetzung von  $\text{PcLi}_2$  mit Di- $\mu$ -chloro-bis(1,5-cyclooctadien)rhodium(I),  $[\text{Rh(COD)Cl}]_2$ , oder  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in DMF wurde  $\text{PcRh(dma)Cl} \cdot 1.33 \text{ DMF}$  (dma = Dimethylamin) isoliert, wobei sowohl ein Dimethylamin-Ligand (dma) als auch ein Chloratom an das Zentralmetall koordiniert sind<sup>4)</sup>. Weiterhin konnten mit TPP und TpyP (Tetrapyridinylporphin) gemischt koordinierte Komplexe mit Stickstoffliganden, z. B. (TPP)Rh(dma)Cl erhalten werden<sup>5)</sup>.

## Synthesen

Chloro(phthalocyaninato)rhodium(III),  $\text{PcRhCl}$ , entsteht durch Umsetzung von 2-Cyanbenzamid mit  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  bei 280°C unter Zusatz von Naphthalin<sup>6)</sup>.

Das amorphe  $\text{PcRhCl}$  wird unter Ausschluß von Feuchtigkeit mit Pyridin extrahiert, wobei eine tiefblaue Lösung abläuft, aus der sich beim Abkühlen ein violettes, kristallines Produkt der Zusammensetzung  $\text{PcRh(py)Cl} \cdot \text{py}$  abscheidet.  $\text{PcRh(mepyz)Cl}$  entsteht bereits bei Raumtemperatur, wenn  $\text{PcRhCl}$  mit einem Überschuß an reinem Liganden 10 Tage unter Stickstoff gerührt wird.

Die entsprechenden Umsetzungen mit Bipyridin und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan zu  $\text{PcRh(bpy)Cl}$  und  $\text{PcRh(dabco)Cl}$  wurden wegen des Sublimierverhaltens der Stickstoffliganden bei erhöhter Temperatur in einer Ampulle durchgeführt. Eine Mischung aus  $\text{PcRhCl}$  und 4,4'-Bipyridin wird dazu 6 Tage bei 120°C gerührt, die Umsetzung mit dabco erfordert eine Reaktionszeit von 6 Stunden bei 140°C. Alle Synthesen der  $\text{PcRh(L)Cl}$ -Komplexe ( $L = \text{py}$ , bpy, dabco, mepyz) gelingen somit in den reinen, flüssigen Liganden. Versuche, die Reaktion in einem Lösungsmittel durchzuführen, scheiterten an der schlechten Löslichkeit von  $\text{PcRhCl}$ .

Die Darstellung von  $\text{PcRh(py)Cl}$  gelang nach den beschriebenen Methoden nicht. Alle Umsetzungsversuche ergaben stets nichtumgesetztes  $\text{PcRhCl}$ . Auch die für die Herstellung von  $\text{PcCo(py)Cl}$  entwickelte Methode in einer Naphthalin/Pyrazin-Schmelze<sup>1)</sup> ergab nicht das gewünschte Produkt.

Die Charakterisierung der Stickstoffkomplexe  $\text{PcRh(L)Cl}$  erfolgte durch Elementaranalyse, IR-, FIR- und UV/VIS-Spektroskopie sowie Thermogravimetrie mit simultaner Differenzthermoanalyse (TG/DTA).

Die Charakterisierung der Stickstoffkomplexe  $\text{PcRh(L)Cl}$  erfolgte durch Elementaranalyse, IR-, FIR- und UV/VIS-Spektroskopie sowie Thermogravimetrie mit simultaner Differenzthermoanalyse (TG/DTA).

## Spektroskopische Untersuchungen an $\text{PcRh(py)Cl} \cdot \text{py}$

Das IR-Spektrum von  $\text{PcRh(dma)Cl} \cdot 1.33 \text{ DMF}$  zeigt gegenüber  $\text{PcRhCl}$  keine zusätzlichen Banden für  $N$ -koordiniertes Dimethylamin<sup>7)</sup>. Dagegen werden im Fall von (TPP)Rh(dma)Cl die Banden bei 890 und 1310  $\text{cm}^{-1}$  den Rhodium-N(Amin)-Schwingungen zugeordnet<sup>8)</sup>.

Das durch Extraktion von  $\text{PcRhCl}$  mit Pyridin erhaltene Produkt ist diamagnetisch und weist die Zusammensetzung  $\text{PcRh:py:Cl} = 1:2:1$  auf. Da Pyridin und Chlor eine vergleichbare Donorstärke besitzen<sup>9)</sup>, ist die Stöchiometrie mit einem  $[\text{PcRh(py)}_2]^+$ -Kation genauso vereinbar wie mit der Formulierung einer gemischt koordinierten  $\text{PcRh(py)Cl}$ -Spezies, die ein weiteres Pyridinmolekül als Solvens enthält. Weiterhin ist eine pentakoordinierte  $\text{PcRhCl}$ -Verbindung mit zwei Molekülen Pyridin im Gitter denkbar. Das Thermogramm des Pyridinproduktes (s. unten) deutet auf zwei unterschiedlich koordinierte Pyridinmoleküle. Hinweise dafür liefert auch die IR-Spektroskopie. Alle Absorptionen, die

dem Pyridinliganden zugeordnet werden, sind aufgespalten (1211, 1217  $\text{cm}^{-1}$ ; 1437, 1447; 1480, 1490 sh; 1582, 1590 sh). Durch die Koordination an das  $\text{Rh}^{3+}$ -Zentralatom wird das Schwingungsverhalten des axialen Liganden beeinflusst und die Absorption jeweils um 6–10  $\text{cm}^{-1}$  nach höheren Wellenzahlen verschoben, so daß die langwellige Absorption dem freien Liganden zugeordnet wird<sup>10</sup>. Gegenüber  $\text{PcRhCl}$  treten zusätzliche Banden zwischen 690 und 720  $\text{cm}^{-1}$  auf.

Durch Isotopeneffekte an vergleichbaren Cobaltkomplexen wurden die Absorptionen bei 1217 und 1590  $\text{cm}^{-1}$  der C–H-In-plane-bending-Schwingung bzw. der Gerüstschwingung zugeordnet<sup>10,11</sup>.

Die Klärung, ob die Verbindung als  $\text{PcRh}(\text{py})\text{Cl} \cdot \text{py}$  oder als  $[\text{PcRh}(\text{py})_2]\text{Cl}$  zu formulieren ist, kann durch das FIR-Spektrum erfolgen:

Wie Untersuchungen an  $[(\text{TPP})\text{Rh}(\text{dma})_2]\text{Cl}$  zeigen, beobachtet man für diese Komplexe keine Bande bei 330  $\text{cm}^{-1}$ , die der Rh–Cl-Valenzschwingung zugeschrieben wird<sup>9</sup>, sie muß jedoch in Komplexen der Zusammensetzung  $\text{PcRh}(\text{L})\text{Cl} \cdot \text{L}$  auftreten. Für das Pyridinaddukt erscheint bei 339  $\text{cm}^{-1}$  eine intensive Bande, welche gegenüber der Rh–Cl-Schwingung von  $\text{PcRhCl}$  um 9  $\text{cm}^{-1}$  nach höherer Energie verschoben ist. Die Gerüstschwingungen des Phthalocyaninliganden bei 439, 513, 575 und 644  $\text{cm}^{-1}$  werden durch die Koordination der Stickstoffbase nicht beeinflusst.

Die IR- und FIR-Daten von  $\text{PcRh}(\text{py})\text{Cl} \cdot \text{py}$  stehen im Einklang mit den Spektren der analogen Cobaltverbindung  $\text{PcCo}(\text{py})\text{Cl} \cdot \text{py}$ <sup>11</sup>. Die Spektren sind bis auf metallspezifische Unterschiede völlig vergleichbar. Die analogen Verbindungen unterscheiden sich jedoch in ihrem thermischen Verhalten. Bei der TG von  $\text{PcCo}(\text{py})\text{Cl} \cdot \text{py}$  werden beide Pyridinmoleküle gleichzeitig zwischen 120 und 250 °C abgespalten<sup>11</sup>, im verbleibenden Rückstand wurde Chlor nachgewiesen, während für  $\text{PcRh}(\text{py})\text{Cl} \cdot \text{py}$  die Abspaltung in zwei Stufen erfolgt. Der zwischen 110 und 230 °C beobachtete Gewichtsverlust entspricht der Abspaltung eines Pyridinmoleküls (ber. 9.8%, gef. 9.2%). In einer zweiten Stufe mit einem beobachteten Massenverlust von 14.3% (250 bis 470 °C) werden ein Pyridin und ein Chlor abgespalten.

Diese Ergebnisse zeigen, daß das Pyridinaddukt als  $\text{PcRh}(\text{py})\text{Cl} \cdot \text{py}$  zu formulieren ist, ein  $[\text{PcRh}(\text{py})_2]^+$ -Kation wurde nicht erhalten.

### Spektroskopische Untersuchungen an $\text{PcRh}(\text{bpy})\text{Cl}$ , $\text{PcRh}(\text{dabco})\text{Cl}$ und $\text{PcRh}(\text{mepyz})\text{Cl}$

Durch Vergleich der IR-Spektren von  $\text{PcRhCl}$  mit denen der  $\text{PcRh}(\text{L})\text{Cl}$ -Verbindungen lassen sich Banden bei 722, 753, 772, 909, 1060, 1104, 1162, 1282, 1329, 1415, 1493 und 1605  $\text{cm}^{-1}$  dem Metallmakrocyclus zuordnen, da die Lage dieser Banden unabhängig von der Art des axialen Liganden L ist.

Für  $\text{PcRh}(\text{bpy})\text{Cl}$  treten zusätzliche Banden bei 1592, 1485, 1401, 1219 und 815  $\text{cm}^{-1}$  auf, die durch Vergleich mit der Bandenlage der freien Base dem koordinativ gebundenen bpy zuzuordnen sind<sup>12</sup>. Bei  $\text{PcRh}(\text{dabco})\text{Cl}$  und  $\text{PcRh}(\text{mepyz})\text{Cl}$  werden keine für die axialen Liganden typischen Banden<sup>13</sup> registriert, so daß eine Aussage über die

Koordination des Stickstoffliganden nur mit Hilfe weiterer spektroskopischer Methoden möglich ist.

Beschrieben wurden bisher nur FIR-Daten von  $\text{PcRh}(\text{dma})\text{Cl} \cdot 1.33 \text{ DMF}$ , aber es wurde nur die Rhodium-Chlor-Schwingung zugeordnet<sup>7</sup>. Ebenso wie  $\text{PcRh}(\text{py})\text{Cl}$  zeigt der  $\text{PcRh}(\text{bpy})\text{Cl}$ -Komplex eine scharfe, intensive Bande bei 339  $\text{cm}^{-1}$ .  $\text{PcRh}(\text{dabco})\text{Cl}$  und  $\text{PcRh}(\text{mepyz})\text{Cl}$  zeigen die Rh–Cl-Schwingung bei 332  $\text{cm}^{-1}$  und liegen somit im Bereich des für  $\text{PcRh}(\text{dma})\text{Cl}$  ermittelten Wertes von 334  $\text{cm}^{-1}$ . Danach führt die Koordination eines Stickstoffliganden an  $\text{PcRhCl}$  zu einer Verschiebung der Rhodium-Chlor-Valenzfrequenz nach höherer Energie.

### Thermische Analysen

Die Ergebnisse der simultanen TG/DTG/DTA-Untersuchungen an  $\text{PcRh}(\text{L})\text{Cl}$ -Komplexen (L = bpy, dabco, mepyz) sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Die Koordinationsverbindungen mit Pyridin und Bipyridin als axiale Liganden zersetzen sich erst oberhalb 200 °C und sind damit thermisch stabiler als  $\text{PcRh}(\text{dabco})\text{Cl}$  und  $\text{PcRh}(\text{mepyz})\text{Cl}$ .

Tab. 1. Thermische Analysen<sup>a)</sup> von  $\text{PcRh}(\text{L})\text{Cl}$ -Komplexen (L = bpy, dabco, mepyz)

Verbindung	Abspaltung des Liganden Temp.-Bereich [°C]	Massenverlust ber./gef. [%]	DTA-Signal $T_{\text{max}}$ [°C]
$\text{PcRh}(\text{bpy})\text{Cl}$	200–430	23.7/22.4	420 <sup>b)</sup>
$\text{PcRh}(\text{dabco})\text{Cl}$	170–370	14.7/14.7 <sup>c)</sup>	270 <sup>b)</sup>
$\text{PcRh}(\text{mepyz})\text{Cl}$	150–390	17.3/17.2 <sup>d)</sup>	370 <sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> Simultane TG/DTG/DTA-Messung unter  $\text{N}_2$  (20 ml/min), Heizrate 2K/min, Endtemperatur ca. 500 °C. – <sup>b)</sup> Endotherm. – <sup>c)</sup> Nur der dabco-Ligand wird abgespalten. – <sup>d)</sup> Die Abspaltung der Liganden erfolgt in zwei ineinander übergehende Stufen.

Tab. 2. UV/VIS-Daten ([nm],  $\text{CHCl}_3$ ) der  $\text{PcRh}(\text{III})\text{Cl}$ -Derivate

Komplexe	$\lambda_{\text{max}}$ [nm]				
$\text{PcRhCl}$	654	625	590	341	280
$\text{PcRh}(\text{py})\text{Cl} \cdot \text{py}$	653	624	588	346	281
$\text{PcRh}(\text{bpy})\text{Cl}$	653	626	589	346	281
$\text{PcRh}(\text{dabco})\text{Cl}$	652	625	589	345	283
$\text{PcRh}(\text{mepyz})\text{Cl}$	652	626	589	344	–
$\text{PcRh}(\text{dma})\text{Cl}$ $\cdot 1.33 \text{ DMF}^{\text{a)}$	650	625	590	348	283
$\text{PcCo}(\text{py})\text{Cl} \cdot \text{py}^{\text{b)}$	669	640	604	352	–
$\text{PcCo}(\text{bpy})\text{Cl}^{\text{b)}$	667	642	603	349	–
$\text{PcCo}(\text{mepyz})\text{Cl}^{\text{b)}$	669	642	605	350	–

<sup>a)</sup> Lit. <sup>7)</sup>. – <sup>b)</sup> Lit. <sup>1)</sup>.

### UV/VIS-Spektren

Die UV/VIS-Spektren der  $\text{PcRh}(\text{L})\text{Cl}$ -Verbindungen wurden in Chloroform aufgenommen und zeigen die für Phtha-

locyaninsysteme charakteristischen Banden (Tab. 2). Vergleichlich mit den UV-Spektren der  $\text{PcCo(L)Cl}$ -Komplexe ( $L = \text{py, bpy, mepyz}$ )<sup>1)</sup> beobachtet man beim Übergang von Cobalt zu Rhodium eine deutliche hypsochrome Verschiebung der Absorptionen.

### Synthese und Charakterisierung von $\text{PcRh}(c\text{-hxNC})\text{Cl}$

Nachdem die Umsetzung von  $\text{PcRhCl}$  mit Stickstoffbasen  $L$  ( $L = \text{py, bpy, mepyz, dabco}$ ) die Komplexe  $\text{PcRh(L)Cl}$ , aber nicht  $\text{PcRh(L)}_2\text{Cl}$ -Komplexe ergeben hatte, wurde auch das Koordinationsverhalten von Isocyaniden mit  $\text{PcRhCl}$  untersucht. Wie bei der Darstellung der Stickstoffaddukte gelang die Umsetzung von  $\text{PcRhCl}$  mit Cyclohexylisocyanid ( $c\text{-hxNC}$ ) nur im reinen Liganden bei  $100^\circ\text{C}$  (6 h) mit einem 20fachen Überschuß an Cyclohexylisocyanid. Man erhält  $\text{PcRh}(c\text{-hxNC})\text{Cl}$  als blaues Pulver. Dessen IR-Spektrum weist eine  $\text{N}-\text{C}$ -Valenzschwingung bei  $2238\text{ cm}^{-1}$  auf. Die große Verschiebung um  $100\text{ cm}^{-1}$  gegenüber unkoordiniertem Cyclohexylisocyanid deutet auf einen überwiegenden  $\sigma$ -Donorcharakter und einen nur geringen  $\pi$ -Akzeptoranteil der Rhodium-Ligand-Bindung<sup>14)</sup>.

Das FIR-Spektrum von  $\text{PcRh}(c\text{-hxNC})\text{Cl}$  zeigt die erwartete Bande der  $\text{Rh}-\text{Cl}$ -Valenzschwingung bei  $330\text{ cm}^{-1}$ . Eine neue, intensive Bande bei  $284\text{ cm}^{-1}$  konnte nicht zugeordnet werden. Die Schwingungen des  $\text{PcRh}$ -Gerüsts werden, wie bei den Stickstoff-Komplexen, in ihrer Lage nicht beeinflusst. Bei der TG werden sowohl der Chlor- als auch der Cyclohexylisocyanid-Ligand gleichzeitig zwischen  $150$  und  $350^\circ\text{C}$  abgespalten, es werden zwei deutliche Maxima bei  $235$  und  $265^\circ\text{C}$  (DTG-Kurve) gefunden. Somit zeigt der Cyclohexylisocyanid-Komplex ähnliche Stabilität wie  $\text{PcRh}(\text{mepyz})\text{Cl}$  und  $\text{PcRh}(\text{dabco})\text{Cl}$ . Das UV/VIS-Spektrum gleicht den Spektren der  $\text{PcRh(L)Cl}$ -Stickstoffderivate und zeigt die Banden höchster Intensität bei  $654\text{ nm}$  (Q-Bande) und  $345\text{ nm}$  (Soretbande). Bei  $\text{PcRh}(c\text{-hxNC})\text{Cl}$  kann auch mit der schonenden Felddesorptions-Massenspektroskopie kein  $[\text{PcRh}(c\text{-hxNC})\text{Cl}]^+$ -Peak gefunden werden. Neben dem  $[\text{PcRh}]^+$ -Peak tritt nur noch ein Signal bei  $m/z = 642$  auf. Unter den im Spektrometer herrschenden Bedingungen scheint somit die  $\text{Rh}-\text{Cl}$ -labiler als die  $\text{Rh}-\text{CN}$ -Bindung zu sein.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Umsetzungen von  $\text{PcRhCl}$  sowohl mit Stickstoffbasen als auch mit Cyclohexylisocyanid nicht zu  $\text{PcRh}^{3+}$ -Komplexen führen, deren axiale Positionen durch zwei Neutralliganden besetzt sind. Es wurden ausschließlich Verbindungen der gemischt koordinierten Struktur  $\text{PcRh(L)Cl}$  isoliert, die, wie durch FIR-Spektroskopie gezeigt, ein axial gebundenes Chloratom enthalten. Analoge Ergebnisse wurden bei den Umsetzungen von  $\text{PcCoCl}_2$  mit  $\text{N}$ -Donorliganden  $L$  erhalten<sup>1)</sup>. Die Reaktionen von  $\text{PcCoCl}_2$  sind jedoch komplexer, da hier mit der Koordination der Stickstoffbase ein Reduktionsprozeß am  $\text{Pc}^{1+}$ -Liganden erfolgen muß. Es wurden ebenfalls nur die Komplexe  $\text{PcCo(L)Cl}$  gebildet, so daß beide Metalle in der dreiwertigen Oxidationsstufe gleiche Koordinationseigenschaften zeigen.

### Experimenteller Teil

*Chloro(phthalocyaninato)(pyridin)rhodium(III)*,  $\text{PcRh}(\text{py})\text{Cl}$ :  $\text{py}$ : 651 mg (1.0 mmol)  $\text{PcRhCl}$  werden in einem Soxhlet-Extraktor so lange mit Pyridin extrahiert, bis das Extraktionsmittel klar abläuft. Den tiefblauen Extrakt läßt man langsam abkühlen und erhält ein violetteres, kristallines Produkt. Die Mikrokristalle werden abgesaugt, mehrmals mit Methanol und Ether gewaschen und anschließend bei  $60^\circ\text{C}$  i. Vak. getrocknet. Ausb. 500 mg (62%). — IR (Nujol):  $1605\text{ cm}^{-1}$ , 1582, 1500, 1460, 1420, 1330, 1290, 1170, 1122, 1068, 912, 788, 758, 736. — UV/VIS: s. Tab. 2.

$\text{C}_{42}\text{H}_{26}\text{ClN}_{10}\text{Rh}$  (809.1) Ber. C 62.36 H 3.23 Cl 4.38 N 17.32  
Gef. C 61.16 H 3.12 Cl 4.75 N 16.72

*(4,4'-Bipyridin)chloro(phthalocyaninato)rhodium(III)*,  $\text{PcRh}(\text{bpy})\text{Cl}$ : 651 mg (1.0 mmol)  $\text{PcRhCl}$  und ein 20facher Überschuß (3.1 g) 4,4'-Bipyridin werden innig gemischt und unter Stickstoff in einer Ampulle ca. 6 d bei  $120^\circ\text{C}$  im flüssigen Liganden gerührt. Der kalte Schmelzkuchen wird pulverisiert und der überschüssige Ligand mit viel Methanol ausgewaschen. Das blaugrüne Produkt wird anschließend bei  $50^\circ\text{C}$  i. Vak. getrocknet. Ausb. 565 mg (70%). — IR (Nujol):  $1611\text{ cm}^{-1}$ , 1592, 1504, 1460, 1420, 1378, 1331, 1288, 1170, 1120, 1071, 911, 814, 778, 755, 730, 625. — UV/VIS: s. Tab. 2. — TG/DTA: s. Tab. 1.

$\text{C}_{42}\text{H}_{24}\text{ClN}_{10}\text{Rh}$  (807.0) Ber. C 62.50 H 2.99 Cl 4.39 N 17.35  
Gef. C 63.13 H 3.16 Cl 4.17 N 18.07

*Chloro(1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan)(phthalocyaninato)rhodium(III)*,  $\text{PcRh}(\text{dabco})\text{Cl}$ : In eine Glasampulle werden 651 mg (1.0 mmol)  $\text{PcRhCl}$  und ein 20facher Überschuß an 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan eingebracht. Die abgeschmolzene Ampulle wird vollständig in ein Ölbad getaucht und die Reaktionsmischung 6 h bei  $140^\circ\text{C}$  gerührt. Nach dem Abkühlen wird der Schmelzkuchen zerkleinert und 10 min in Methanol gerührt. Der Rückstand wird abzentrifugiert und mehrmals mit Methanol und Ether gewaschen. Schließlich wird i. Vak. bei  $70^\circ\text{C}$  getrocknet (blaues Pulver). Ausb. 690 mg (90%). — IR (Nujol):  $1618\text{ cm}^{-1}$ , 1592, 1505, 1465, 1422, 1380, 1335, 1291, 1175, 1128, 1106, 1070, 918, 780, 760, 740, 730, 685. — UV/VIS: s. Tab. 2. — TG/DTA: s. Tab. 1.

$\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{ClN}_{10}\text{Rh}$  (763.0) Ber. C 59.81 H 3.70 Cl 4.65 N 18.35  
Gef. C 58.69 H 3.53 Cl 4.68 N 18.72

*Chloro(2-methylpyrazin)(phthalocyaninato)rhodium(III)*,  $\text{PcRh}(\text{mepyz})\text{Cl}$ : 651 mg (1.0 mmol)  $\text{PcRhCl}$  werden zusammen mit 5 ml 2-Methylpyrazin unter Stickstoff in ein Septumfläschchen gegeben, das fest verschlossen wird. Dann wird 11 d bei Raumtemp. gerührt, die Suspension in Ethanol aufgenommen und der Rückstand abzentrifugiert. Das blaue Produkt wird mehrmals mit Ethanol und Ether gewaschen und bei  $60^\circ\text{C}$  getrocknet. Ausb. 500 mg (67%). — IR (Nujol):  $1598\text{ cm}^{-1}$ , 1570, 1480, 1440, 1400, 1310, 1265, 1145, 1100, 1088, 1045, 890, 735, 705. — UV/VIS: s. Tab. 2. — TG/DTA: s. Tab. 1.

$\text{C}_{37}\text{H}_{22}\text{ClN}_{10}\text{Rh}$  (745.0) Ber. C 59.65 H 2.98 Cl 4.76 N 18.80  
Gef. C 57.41 H 2.88 Cl 4.74 N 18.80

*Chloro(cyclohexylisocyanid)(phthalocyaninato)rhodium(III)*,  $\text{PcRh}(c\text{-hxNC})\text{Cl}$ : In einem Schlenkrohr werden 651 mg (1.0 mmol)  $\text{PcRhCl}$  in einem großen Überschuß Cyclohexylisocyanid suspendiert. Nach Ende der Umsetzung (6 d,  $100^\circ\text{C}$ ) wird die Mischung in Methanol aufgenommen, der Niederschlag abzentrifugiert, mit ca. 200 ml Methanol in kleinen Portionen gewaschen und i. Vak. bei  $70^\circ\text{C}$  getrocknet (blaues Pulver). Ausb. 520 mg (68%). — IR

(Nujol): 1615  $\text{cm}^{-1}$ , 1592, 1508, 1465, 1420, 1335, 1290, 1175, 1129, 1115, 1078, 918, 790, 760, 740. – UV/VIS: s. Tab. 2.

$\text{C}_{39}\text{H}_{26}\text{ClN}_9\text{Rh}$  (760.1) Ber. C 61.63 H 3.45 Cl 4.66 N 16.58  
Gef. C 62.02 H 3.75 Cl 4.04 N 16.73

#### CAS-Registry-Nummern

$\text{PcRh}(\text{py})\text{Cl} \cdot \text{py}$ : 110527-97-4 /  $\text{PcRhCl}$ : 14285-57-5 /  $\text{PcRh}(\text{bpy})\text{Cl}$ :  
110527-98-5 /  $\text{PcRh}(\text{dabco})\text{Cl}$ : 110527-99-6 /  $\text{PcRh}(\text{mepyz})\text{Cl}$ :  
110528-00-2 /  $\text{PcRh}(\text{c-hxNC})\text{Cl}$ : 110528-01-3

- <sup>1)</sup> J. Metz, M. Hanack, *Chem. Ber.* **121** (1988) 231.  
<sup>2)</sup> E. B. Fleischer, F. L. Dixon, R. Florian, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **9** (1973) 1303.  
<sup>3)</sup> K. L. Hanson, M. Gouterman, J. C. Hanson, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 4822.

- <sup>4)</sup> X. Münz, M. Hanack, *Chem. Ber.* **121** (1988) 235, voranstehend.  
<sup>5)</sup> E. B. Fleischer, N. Sadasivan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1967**, 159.  
<sup>6)</sup> M. Hanack, X. Münz, *Synth. Met.* **10** (1985) 357.  
<sup>7)</sup> Th. H. Berg, *Diss. Abstr. Int. B* **43** (1982) 1092.  
<sup>8)</sup> <sup>8a)</sup> K. M. Kadish, C.-L. Yao, J. E. Anderson, P. Cocolios, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 4515. – <sup>8b)</sup> J. E. Anderson, C.-L. Yao, K. M. Kadish, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 1106.  
<sup>9)</sup> V. Gutmann (Ed.), *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*, Plenum Press, New York 1978.  
<sup>10)</sup> L. Corrsin, D. J. Fax, R. C. Lord, *J. Chem. Phys.* **21** (1953) 1170.  
<sup>11)</sup> J. Metz, *Dissertation*, Universität Tübingen, 1983.  
<sup>12)</sup> A. I. Popov, J. C. Marshall, F. B. Stute, W. B. Person, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 3586.  
<sup>13)</sup> J. R. McDivitt, G. L. Humphrey, *Spectrochim. Acta, Part A*, **30** (1974) 1021.  
<sup>14)</sup> P. M. Treidel, *Transition Metal-Isocyanide Complexes* in F. G. A. Stone, R. West (Ed.), *Advances in Organometallic Chemistry*, Bd. II, Academic Press, New York, London 1973.

[206/87]