

[Tetra(2,3-pyrido)porphyrizinato]eisen(II)-Verbindungen mit Isocyaniden als axialen Liganden

Michael Hanack* und Rüdiger Thies

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

Eingegangen am 29. Dezember 1987

Aliphatische und aromatische einzählige Isocyanide RNC (R = *t*-Bu, *c*-Hx, substituiertes Ph) reagieren mit [Tetra(2,3-pyrido)porphyrizinato]eisen(II) (TPyPFe) zu diaxial substituierten [Tetra(2,3-pyrido)porphyrizinato]eisen(II)-Verbindungen TPyPFe(RNC)₂ **1a–8a**. Die spektroskopischen und thermischen Eigenschaften der Komplexe werden beschrieben und mit denen der analogen PcFe(CNR)₂-Verbindungen **1b–8b** verglichen.

[Tetra(2,3-pyrido)porphyrizinato]iron(II) Compounds with Isocyanides as Axial Ligands

Aliphatic and aromatic monodentate isocyanides RNC (R = *t*-Bu, *c*-Hx, substituted Ph) react with [tetra(2,3-pyrido)porphyrizinato]iron(II) (TPyPFe) to form the corresponding diaxially substituted [tetra(2,3-pyrido)porphyrizinato]iron(II) compounds TPyPFe(RNC)₂ **1a–8a**. The spectroscopic data and thermal properties of the complexes are described and compared with the analogous PcFe(CNR)₂ compounds **1b–8b**.

Quadratisch-planare Metallmakrocyclen, die über lineare zwei-zählige Brückenliganden zu polymeren Ketten verknüpft sind, werden von uns als Modellsysteme für eindimensionale Leiter untersucht¹⁾. Phthalocyaninato- (PcM), Tetrabenzoporphyrinato- (TBPM) oder 2,3-Naphthalocyaninato- (2,3-NcM)-Übergangsmetallkomplexe lassen sich axial über zwei-zählige Brückenliganden L [L = z.B. Pyrazin (pyz), Tetrazin (tz), 1,4-Diisocyanobenzol (dib), Cyanid (CN⁻), Thiocyanat (SCN⁻)] zu linearen -PcM-L-PcM-L-, -TBPM-L-TBPM-L- und -(2,3-Nc)-L-(2,3-Nc)-L-Ketten verknüpfen (M = z.B. Fe, Ru, Co, Rh)^{1,2)}. Überbrückte Metallkomplexe dieser Art können oxidativ dotiert werden, wobei Systeme mit guten Halbleitereigenschaften entstehen³⁾. Die erfolgreiche Synthese von z.B. [PcM(tz)]_n (M = Fe, Ru)^{2c,2d)}, [2,3-NcFe(tz)]_n^{2c,2d)} und [MacML]_n (Mac = Pc, TBP; M = Fe, Co; L = CN⁻, SCN⁻)⁴⁾ hat gezeigt, daß auch ohne zusätzliche oxidative Dotierung stabile überbrückte Koordinationspolymere mit vergleichsweise hohen Leitfähigkeiten ($\sigma_{RT} \cong 10^{-1}$ S/cm) erhalten werden können.

Die elektrischen Eigenschaften der genannten Koordinationspolymere werden von den drei Bauelementen Makrocyclus (Mac), dem zentralen Metallatom (M) und dem Brückenliganden (L) bestimmt. Dem Oxidationspotential des Makrocyclus kommt für die elektrischen Eigenschaften der Systeme dabei eine wichtige Bedeutung zu. So sind Metallmakrocyclen mit einem vergleichsweise niedrigen Oxidationspotential leichter chemisch oder elektrochemisch dotierbar, wobei qualitativ die Reihe 2,3-NcM < TBPM < PcM (M = Fe, Co) gilt⁵⁾.

Für eine weitere Variation der elektronischen Eigenschaften der von uns untersuchten überbrückten makrocyclischen Metallkomplexe sollte als Metallmakrocyclus das dem (Phthalocyaninato)eisen (PcFe) ähnliche [Tetra(2,3-pyrido)porphyrizinato]eisen(II) (TPyPFe) (Schema 1) verwendet werden.

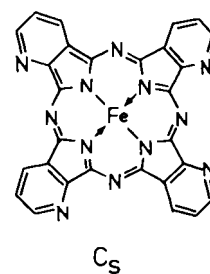
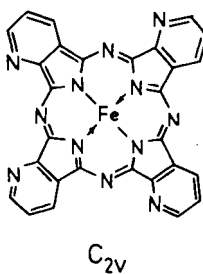
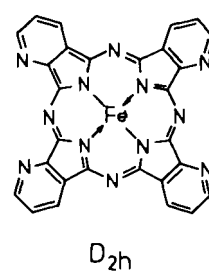
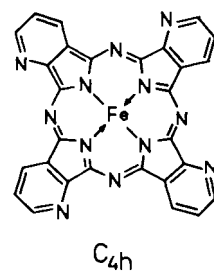
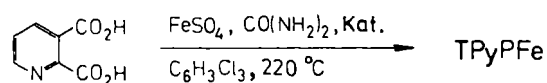
Wir berichten im folgenden über das Koordinationsverhalten von TPyPFe an erstmals dargestellten TPyPFe-(CNR)₂-Derivaten (**1a–8a**) im Vergleich mit den analogen PcFe(CNR)₂-Verbindungen (**1b–8b**)⁶⁾.

Ergebnisse und Diskussion

Synthesen

[Tetra(2,3-pyrido)porphyrizinato]metall-Verbindungen sind zuerst von Linstead und Mitarbeitern⁷⁾ beschrieben worden. In der vorliegenden Arbeit wird TPyPFe aus 2,3-Pyridindicarbonsäure durch Umsetzung mit Eisen(II)-sulfat, Harnstoff und einem Boroxid-Ammoniummolybdat-Katalysator analog einer Literaturvorschrift⁸⁾ gewonnen (Schema 1). Die Reinigung erfolgt durch Umfällen aus

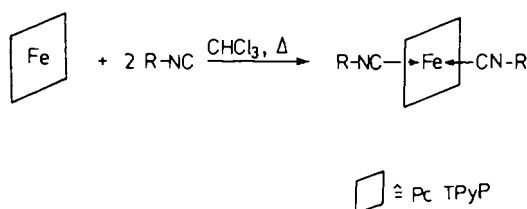
Schema 1



Schwefelsäure und Extraktion mit Ethanol und Aceton. Wie schon früher beschrieben⁷, ergeben Sublimationsversuche mit TPyPFe nur geringe Mengen Produkt. Die angewandte Synthesemethode sollte für TPyPFe zu einer Mischung aus vier Konstitutionsisomeren führen (Schema 1). Hinweise auf das Vorliegen von Isomeren werden weiter unten besprochen. Das erhaltene Gemisch wird zur Darstellung der Bisaddukte TPyPFe(CNR)₂ **1a–8a** eingesetzt.

Die Isocyanid-Komplexe **1a–8a** und **1b–8b** werden ausgehend von den entsprechenden Metallmakrocyclen TPyPFe und PcFe⁶⁾ durch Umsetzung mit einem Überschuß des Isocyanidliganden in siedendem Chloroform erhalten. **1a–8a** und **1b–8b** fallen als mikrokristalline Pulver an.

Schema 2



TPyPFe(RNC) ₂	PcFe(RNC) ₂	R	Kurzformel
1a	1b	C(CH ₃) ₃	<i>t</i> -Bu
2a	2b	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	<i>c</i> -Hx
3a	3b	C ₆ H ₅	Ph
4a	4b	2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	Me ₂ ph
5a	5b	2-CH ₃ C ₆ H ₄	<i>o</i> -Meph
6a	6b	3-CH ₃ C ₆ H ₄	<i>m</i> -Meph
7a	7b	4-CH ₃ C ₆ H ₄	<i>p</i> -Meph
8a	8b	2-(CH ₃) ₂ CHC ₆ H ₄	<i>i</i> -Prph

¹H-NMR-Spektren

Trotz der relativ geringen Löslichkeit von **1–8** in Chloroform eignet sich die ¹H-NMR-Spektroskopie gut zur Strukturauflösung der diaxial substituierten TPyPFe- und PcFe-Derivate **1–8**. Die erwartete Hexakoordination am Fe²⁺-Zentralmetall entsprechend der Formulierung TPyPFe(CNR)₂ bzw. PcFe(CNR)₂ wird durch die Integration der NMR-Spektren belegt. Hinsichtlich der chemischen Verschiebung der Ringprotonen des Makrocyclus und der Protonen der axialen Liganden verhalten sich die TPyP- und Pc-Derivate gleich (s. Tab. 1). Wie auch theoretisch¹⁰ gefordert, verschiebt der Ringstrom des 18- π -Elektronen-Heteroaromaten die Signale der Protonen des Makrocyclus zu tiefem Feld. Die Protonen der axialen Liganden erscheinen hochfeldverschoben¹¹ (Tab. 1). Im Gegensatz zum typischen AA'XX'-System des Phthalocyanins^{10,12} ergeben die Protonen des TPyP-Systems ein komplizierteres ¹H-NMR-Spektrum. Bereits für tetramethyliertes TPyPZn werden vier Konstitutionsisomere im ¹H-NMR-Spektrum gefunden¹³. In allen TPyPFe(CNR)₂-Verbindungen **1a–8a** lassen sich für die Ringprotonen H¹–H³ voneinander abgesetzte Signalgruppen verschiedener Breite bei 7.9 (H²), 9.3 (H¹) und

9.6 ppm (H³) unterscheiden [in Abb. 1 für TPyPFe-(Me₂phCN)₂ (**4a**) dargestellt]. Die Integration dieser Signale ergibt das erwartete Verhältnis von 1:1:1. Die Zuordnung der Protonen erfolgt wie bei analog substituierten Pyridinen und wird ergänzt durch Interpretation des Spektrums eines Isomeren, das sich durch Säulenchromatographie in reiner Form abtrennen läßt (Abb. 1).

Die Isomeren der Symmetrie C_{4h} und D_{2h} sollten das in Abb. 1 gezeigte AMX-Spektrum zeigen (Schema 1), während bei den Isomeren geringerer Symmetrie (C_s und C_{2v} in Schema 1) durch Überlagerung mehrerer Signale und Signalgruppen ein komplizierteres Spektrum erwartet wird. Auch

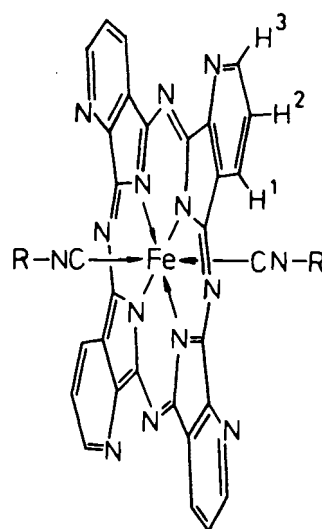
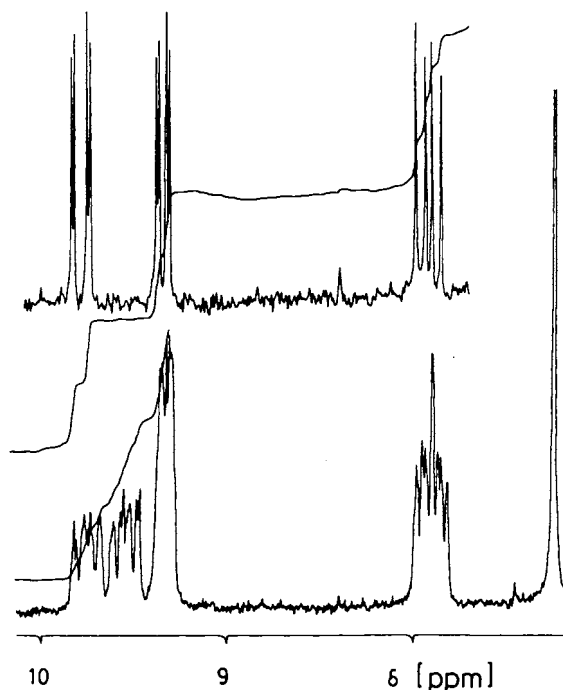


Abb.1 ¹H-NMR-Spektrum von TPyPFe(Me₂phCN)₂ (**4a**) (Ausschnitt der Protonensignale des Makrocyclus)
Oberes Spektrum: abgetrenntes Isomeres.
Unteres Spektrum: ursprüngliches Isomerengemisch

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten (90 MHz) von $\text{TPyPFe}(\text{CNR})_2$ (**1a–8a**) und $\text{PcFe}(\text{CNR})_2$ (**1b–8b**) in CDCl_3 ; δ ppm gegen CHCl_3 (7.24 ppm)

R	Ligand R	H ^a	H ^b	H ^c	H ^d (d')	H ^e (H ^{b'} c')	H ^f	Tetrapyrrodo- porphyrazin bzw. Phthalocyanin ^{a)}
RNC ^{b)9)}		1.44t [9H]						
1a		-0.52s [18H]						7.89m [4H] 9.33m [4H] 9.62m [4H]
1b ^{c)6)}		-0.51s [18H]						7.96 [8H] 9.31 [8H]
RNC ^{b)9)}		3.57 [1H]	-	1.1–1.9br [10H]				
2a		1.47m [2H]	-0.03m [4H]		0.32m [16H]			7.80m [4H] 9.33m [4H] 9.63m [4H]
2b ^{c)6)}		1.45m [2H]	-0.03m [4H]	0.16m [4H]	0.37m [4H]	0.47m [8H]		7.95 [8H] 9.38 [8H]
RNC ^{b)}		-	7.38m [5H]					
3a		5.16d [4H]	6.40t [4H]	6.61t [2H]				7.91m [2H] 9.35m [4H] 9.64m [4H]
3b ^{c)6)}		5.15d [4H]	6.39t [4H]	6.59t [2H]				8.00 [8H] 9.35 [8H]
RNC ^{b)}			7.1br [3H]			2.40s [6H]		
4a		6.08d [4H]		6.39q [2H]		0.15s [12H]		7.90m [4H] 9.34m [4H] 9.65m [4H]
4b ^{c)6)}		6.07d [4H]		6.35t [2H]		0.18s [12H]		7.97 [8H] 9.33 [8H]
RNC ^{b)}			7.30m [4H]			2.44s [3H]		
5a		5.21m [2H]		6.39m [6H]		0.06s [6H]		7.92m [4H] 9.36m [4H] 9.67m [4H]
5b		5.22m [2H]		6.39m [6H]		0.06s [6H]		7.99 [8H] 9.34 [8H]
RNC ^{b)}			7.16m [4H]			2.32s [3H]		
6a		4.98m [H ^a , H ^d ; 4H]		6.25m [4H]	s. H ^a	1.59s [6H]		7.92m [4H] 9.35m [4H] 9.66m [4H]
6b		4.97m [H ^a , H ^d ; 4H]		6.31m [4H]	s. H ^a	1.57s [6H]		8.00 [8H] 9.35 [8H]
RNC ^{b)}			7.18m [4H]			2.34s [3H]		
7a		5.06 [4H]	6.22 [4H]			1.78 [6H]		7.92m [4H] 9.35m [4H] 9.64m [4H]
7b		5.03 [4H]	6.19 [4H]			1.76 [6H]		7.99 [8H] 9.34 [8H]
RNC ^{b)}			7.22m [4H]			3.47s [1H]	1.26d [6H]	
8a		5.19m [2H]		6.40m [6H]		-0.11m [14H]		7.91m [4H] 9.34m [4H] 9.66m [4H]
8b		5.20m [2H]		6.38m [6H]		-0.11m [14H]		7.95 [8H] 9.34 [8H]

a) AA'XX'-System. — b) Daten der freien Liganden RNC. — c) 400 MHz.

unter Berücksichtigung des chromatographischen Verhaltens (das Isomer wird zuerst eluiert) wird vorbehaltlich einer endgültigen Klärung durch Röntgenstrukturanalyse dem abgetrennten Isomeren die C_{4h} -Symmetrie zugeordnet (Schema 1).

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren belegen Reinheit und Diamagnetismus der erhaltenen Verbindungen **1–8**. Wie bereits früher beschrieben⁶⁾, zeigen auch die hier synthetisierten Isocyanidkomplexe Ligandendissoziation. Nach einiger Zeit erscheinen im Spektrum der Lösung die Signale der freien Liganden. Die chemischen Verschiebungen der Isocyanidliganden sind praktisch unabhängig davon, ob diese an TPyPFe oder PcFe koordiniert sind. Sie zeigen damit keine große Abhängigkeit von den elektronischen Eigenschaften der koordinativen Bindung. Gleiches gilt auch für die partielle Spin-Entkopplung durch Komplexierung¹⁴⁾, die zur Aufhebung der Long-range- $^{14}\text{N-}^1\text{H}$ -Kopplung der Isocyanide führt^{9,15)}. Dieses bereits für $\text{PcFe}(\text{CNR})_2$ beschriebene Verhalten⁶⁾ stimmt mit den $\text{TPyPFe}(\text{CNR})_2$ -Derivaten überein.

IR-Spektren

Einen guten Einblick in die Eigenschaften der koordinativen Isocyanidbindung bietet die IR-Spektroskopie. Die NC-Valenzfrequenz ist stark vom σ -Donor- und π -Akzeptorverhalten des Metalls und des Isocyanidliganden abhängig. Die Metall-Isocyanidbindung läßt sich im Hinblick auf eine Änderung des organischen Restes R, der Partiaalladung am Zentralmetall sowie der elektronischen Eigenschaften des Makrocyclus untersuchen¹⁴⁾.

Isocyanide R – NC zeigen bei Koordination an PcFe eine starke Abhängigkeit der Verschiebung der NC-Valenzfrequenz vom organischen Rest R. Aromatische Reste ermöglichen eine Mesomeriestabilisierung, bei Rückbindung vom Metall auf die Isocyanidgruppe übertragene Ladung wird weiter in die Phenyl- π^* -Orbitale delocalisiert. Substituenten am Phenylring modifizieren diesen Effekt stark (Tab. 2). Der ν_{NC} -Wert des Phenylisocyanids erfährt bei Koordination an PcFe unter Bildung von **3b** eine Verschiebung zu geringfügig niedrigeren Wellenzahlen, während Alkylisocyanide, z. B. *t*-BuNC oder *c*-HxNC, ohne die Möglichkeit einer zusätzli-

Tab. 2. N≡C-Valenzfrequenzen von Isocyanidkomplexen [cm⁻¹], aufgenommen als Film

Verbindung	gebundener Ligand	freier Ligand	Verschiebung (ν _{NC} gebunden - ν _{NC} frei)
TPyPFe(t-BuNC) ₂	2157	2138	19
PcFe(t-BuNC) ₂	2154 ^{a)6)}	2138	16
TBPFe(t-BuNC) ₂	2132 ^{b)16)}	2138	-6
TPyPFe(c-HxNC) ₂	2171	2144	27
PcFe(c-HxNC) ₂	2164 ^{a)6)}	2144	20
TPyPFe(PhNC) ₂	2141	2138	3
PcFe(PhNC) ₂	2136 ^{a)6)}	2138	-2
TBPFe(PhNC) ₂	2105	2138	-33
TPyPFe(o-MephNC) ₂	2136	2122	14
PcFe(o-MephNC) ₂	2130	2122	8
TPyPFe(m-MephNC) ₂	2134	2122	12
PcFe(m-MephNC) ₂	2143	2122	21
TPyPFe(p-MephNC) ₂	2144	2125	19
PcFe(p-MephNC) ₂	2145	2125	20
TPyPFe(Me ₂ phNC) ₂	2140	2122	18
PcFe(Me ₂ phNC) ₂	2133 ^{a)6)}	2122	11
TPyPFe(i-PrphNC) ₂	2128	2120	8
PcFe(i-PrphNC) ₂	2131	2120	11

a) Aufgenommen in CHCl₃. — b) Aufgenommen als Verreibung in Nujol.

chen Mesomeriestabilisierung eine Erhöhung des entsprechenden Wertes um etwa 20 cm⁻¹ zeigen (Tab. 2).

Der Vergleich der Makrocyclen Pc²⁻ und TPyP²⁻ zeigt für letzteren eine größere π-Akzeptorfähigkeit. Diese drückt sich in einer verringerten Rückbindung in den Isocyanidliganden aus. Die ν_{NC}-Werte werden zu höheren Wellenzahlen verschoben, wobei der Effekt des organischen Restes der Isocyanide überkompensiert wird. Entgegengesetztes Verhalten findet man z.B. bei Tetraphenylporphyrinen [TPPFe(CNR)₂] und bei Tetrabenzoporphyrinen [TBPFe(CNR)₂]¹⁶⁾.

UV/VIS-Spektren

Die UV/VIS-Spektren sowohl von TPyP- als auch der Pc-Derivate werden dominiert von intensiven π-π*-Übergängen des heteroaromatischen Makrocyclus mit den charakteristischen Q- und B-Banden bei ca. 640 und 330 nm. Die UV/VIS-Spektren zeigen beim Übergang vom PcFe zum TPyPFe eine hypsochrome Verschiebung der Q- und eine bathochrome Verschiebung der B-Bande. Für die Q-Bande ist dies zu erwarten, da eine Azasubstitution zu einer leichten Absenkung des HOMO im Makrocyclus führt¹⁷⁾.

Während innerhalb der PcFe(CNR)₂-Reihe **1b–8b** keine merklichen Schwankungen in der Q- und B-Bandenlage in Abhängigkeit von R auftreten⁶⁾, sind bei TPyPFe(CNR)₂-Verbindungen kleine Effekte zu beobachten. Die Änderungen der Werte für die Q-Bande bewegen sich mit ca. 3 nm

noch an der Grenze der Meßgenauigkeit. Die Lage der B-Bande reagiert etwas empfindlicher auf Variation von R, da es sich um einen Übergang aus einem hauptsächlich aus π-Orbitalen der inneren acht Stickstoffatome gebildeten Molekülorbital¹⁷⁾ handelt. Hier ist eine bathochrome Verschiebung um ca. 6 nm beim Übergang von aromatischen auf aliphatische Isocyanide zu beobachten (Tab. 3). Dies entspricht einer verstärkten Rückbindung bei Koordination von aromatischen Isocyaniden.

Tab. 3. UV/VIS-Daten der Komplexe **1–8**, aufgenommen in CHCl₃.

Komplex	λ _{max} [nm]			
1a TPyPFe(t-BuNC) ₂	627	573	-	339
2a TPyPFe(c-HxNC) ₂	628	574 sh	398 sh	339
3a TPyPFe(PhNC) ₂	633	577 sh	-	332
4a TPyPFe(Me ₂ phNC) ₂	632	577 sh	393 sh	331
5a TPyPFe(o-MephNC) ₂	634	579 sh	393 sh	331
6a TPyPFe(m-MephNC) ₂	634	580 sh	-	330
7a TPyPFe(p-MephNC) ₂	633	579 sh	391 sh	332
8a TPyPFe(i-PrphNC) ₂	634	579 sh	394 sh	332
1b PcFe(t-BuNC) ₂	658 ⁶⁾	598	387 sh	326
2b PcFe(c-HxNC) ₂	658 ⁶⁾	598	386 sh	325
3b PcFe(PhNC) ₂	658 ⁶⁾	598	-	325
4b PcFe(Me ₂ phNC) ₂	658 ^{6)b)}	598	393 sh	325
5b PcFe(o-MephNC) ₂	663 ^{a)}	601	388 sh	319
6b PcFe(m-MephNC) ₂	662 ^{a)}	598	391	324
7b PcFe(p-MephNC) ₂	663 ^{a)}	599	392	324
8b PcFe(i-PrphNC) ₂	662 ^{a)}	598	391	325

a) Der Unterschied in den Werten von **1b–4b** und **5b–8b** beruht auf der Verwendung unterschiedlicher Spektrometer. — b) Die Q-Bande in erneut synthetisiertem **4b** entspricht bei Benutzung des gleichen Spektrometers mit einer Wellenlänge von 662 nm den Banden in **5b–8b**.

TG/DTG/DTA-Untersuchungen

Die TG/DTG/DTA-Untersuchungen erlauben Aussagen über thermische Stabilität und Stöchiometrie der Verbindungen und damit indirekt auch über die Koordination am Zentralmetall. Die DTA-Signale aller hier untersuchten Verbindungen sind endotherm. Die Ligandenabspaltung für TPyPFe- und PcFe-Derivate erfolgt jeweils im gleichen Temperaturbereich und in einer Stufe (Tab. 4). Nur bei **4a** und **7a** ist ein bei fast gleicher Temperatur verlaufender zweistufiger Prozeß durch zwei ineinander übergehende Stufen angedeutet.

Die Abspaltungstemperaturen liegen so niedrig, daß sich auch in beiden Reihen bei massenspektroskopischen Untersuchungen kein M⁺-Peak nachweisen läßt, während z.B. bei analogen PcRu-Derivaten bei Felddesorption ein Molekül-Ionen-Signal feststellbar ist⁶⁾. Dieser Befund ist ver-

Tab. 4. Thermische Stabilität der PcFe(RNC)₂- und TPyPFe(RNC)₂-Verbindungen

Ligand	Verbindung	Thermogravimetrische Abspaltung der Liganden ^{a)} [°C]	
		TPyPFe(RNC) ₂ <u>a</u>	PcFe(RNC) ₂ <u>b</u>
t-BuNC	<u>1</u>	200–225	165–250 ^{b)}
c-HxNC	<u>2</u>	210–285	200–290 ^{b)}
PhNC	<u>3</u>	205–260	180–265 ^{b)}
Me ₂ phNC	<u>4</u>	200–295 ^{c)}	225–295 ^{b)}
o-MephNC	<u>5</u>	205–315	210–285
m-MephNC	<u>6</u>	205–270	195–275
p-MephNC	<u>7</u>	210–285 ^{c)}	200–290
i-PrphNC	<u>8</u>	230–315	220–300

^{a)} Simultane TG/DTA-Messung unter Stickstoff, Heizrate 2K/min, Endtemperatur ca. 500°C, Rückstand (IR) PcFe bzw. TPyPFe. — ^{b)} Nach Lit.⁶⁾ — ^{c)} Die Ligandenabspaltung erfolgt in zwei ineinander übergehenden Stufen.

knüpft mit einer ca. 70°C größeren thermischen Stabilität der PcRu-Verbindungen.

Da sich die TPyPFe-Derivate säulenchromatographisch reinigen lassen und eine definierte Ligandenabspaltung zeigen, bietet sich dieser Weg auch zu Gewinnung von reinem TPyPFe an.

Experimenteller Teil

Die Umsetzungen werden in getrockneten Lösungsmitteln unter Sauerstoffausschluß durchgeführt. t-BuNC, c-HxNC und Me₂phNC sind kommerziell erhältlich. Die Liganden¹⁸⁾ PhNC, o-MephNC, m-MephNC, p-MephNC und i-PrphNC sowie β-PcFe^{2f,19)} wurden nach Literaturvorschrift hergestellt.

Für spektroskopische Messungen wurden folgende Geräte verwendet: NMR-Spektren: Bruker WH 90 (¹H, 90 MHz). — IR Spektren: Bruker IFS 48. — TG/DTG/DTA: Netzsch Simultan-Thermoanalysegerät STA 429. — UV-VIS-Spektrum: Perkin-Elmer, Lambda 5 UV/VIS-Spektrometer.

[Tetra(2,3-pyrido)porphyrizinato]eisen(II): Eine Mischung aus 12 g 2,3-Pyridindicarbonsäure (72 mmol), 150 mg Boroxid, 100 mg Ammoniummolybdat, 7,0 g Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat (25 mmol) und 30 g Harnstoff (0,5 mol) wird unter Rühren in 100 ml Trichlorbenzol auf 220°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird 10 h bei dieser Temp. gehalten. Nach dem Abkühlen wird abfiltriert, die harte, spröde Masse zerkleinert und mit Dichlormethan gewaschen. Das Produkt wird in eiskalter halbkonz. Schwefelsäure gelöst und nach Filtrieren in einer Mischung aus wäßrigem Ammoniak und Eis gefällt. Nach Abfiltrieren und Neutralwaschen mit Wasser wird mit Ethanol und Aceton extrahiert. Der lufttrockene Feststoff wird i. Vak. bei 60°C getrocknet, Ausb. (bezogen auf eingesetzte Pyridindicarbonsäure) 7,2 g (70%).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von **1–8**: 100–200 mg TPyPFe bzw. PcFe werden in einem Schlenkrohr in 50 ml Chloroform suspendiert. Nach Zusatz eines 10fachen Überschusses des Liganden wird mehrere Tage bei 55°C gerührt. Die Lösung wird nach Abkühlen direkt auf eine kurze Säule gegeben (Al₂O₃ neutral, Aktivitätsstufe I) und mit Chloroform (Zusatz von 1% Methanol) eluiert. Die erhaltene Lösung wird eingengt, das Produkt mit Pe-

trolether (30–50°C) gefällt, abgesaugt, mit Petrolether gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Das Produkt enthält Chloroform und Petrolether in wechselnden Verhältnissen. Zur Entfernung des Petrolethers wird die Substanz in Chloroform aufgenommen und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Lösungsmittelfreie Substanz erhält man durch Erhitzen im Hochvak. auf 80–100°C. Die Verbindungen werden als mikrokristalline Pulver in analysenreiner Form in Ausbeuten von 60–90% (bezogen auf umgesetztes TPyPFe bzw. PcFe) erhalten.

Bis(tert-butylisocyanid)[tetra(2,3-pyrido)porphyrizinato]eisen(II) (**1a**): Blaues Pulver:

C₃₈H₃₀FeN₁₄ (738.6) Ber. C 61.79 H 4.09 N 26.55
Gef. C 61.83 H 3.98 N 26.24

Bis(cyclohexylisocyanid)[tetra(2,3-pyrido)porphyrizinato]eisen(II) (**2a**): Blaues Pulver.

C₄₂H₃₄FeN₁₄ (790.7) Ber. C 63.80 H 4.33 N 24.80
Gef. C 63.31 H 4.28 N 24.53

Bis(phenylisocyanid)[tetra(2,3-pyrido)porphyrizinato]eisen(II) (**3a**): Grünlichblaues Pulver.

C₄₂H₂₂FeN₁₄ (778.6) Ber. C 64.79 H 2.85 N 25.19
Gef. C 64.52 H 2.99 N 25.08

Bis(2,6-dimethylphenylisocyanid)[tetra(2,3-pyrido)porphyrizinato]eisen(II) (**4a**): Blaues Pulver.

C₄₆H₃₀FeN₁₄ (844.6) Ber. C 65.42 H 4.77 N 23.22
Gef. C 65.01 H 4.52 N 22.98

Bis(2-methylphenylisocyanid)[tetra(2,3-pyrido)porphyrizinato]eisen(II) (**5a**): Blaues Pulver.

C₄₄H₂₆FeN₁₄ (806.6) Ber. C 65.52 H 3.25 N 24.31
Gef. C 65.03 H 3.70 N 24.01

Bis(2-methylphenylisocyanid)(phthalocyaninato)eisen(II) (**5b**): Violettes Pulver.

C₄₈H₃₀FeN₁₀ (802.7) Ber. C 71.82 H 3.77 N 17.45
Gef. C 71.93 H 3.97 N 17.24

Bis(3-methylphenylisocyanid)[tetra(2,3-pyrido)porphyrizinato]eisen(II) (**6a**): Blaues Pulver.

C₄₄H₂₆FeN₁₄ (806.6) Ber. C 65.52 H 3.25 N 24.31
Gef. C 65.17 H 3.30 N 24.10

Bis(3-methylphenylisocyanid)(phthalocyaninato)eisen(II) (**6b**): Violettes Pulver.

C₄₈H₃₀FeN₁₀ (802.7) Ber. C 71.82 H 3.77 N 17.45
Gef. C 71.91 H 3.82 N 17.51

Bis(4-methylphenylisocyanid)[tetra(2,3-pyrido)porphyrizinato]eisen(II) (**7a**): Blaues Pulver.

C₄₄H₂₆FeN₁₄ (806.6) Ber. C 65.52 H 3.25 N 24.31
Gef. C 65.24 H 3.41 N 24.02

Bis(4-methylphenylisocyanid)(phthalocyaninato)eisen(II) (**7b**): Violettes Pulver.

C₄₈H₃₀FeN₁₀ (802.7) Ber. C 71.82 H 3.77 N 17.45
Gef. C 72.01 H 3.97 N 17.81

Bis(2-isopropylphenylisocyanid)[tetra(2,3-pyrido)porphyrizinato]eisen(II) (**8a**): Blaues Pulver.

C₄₈H₃₄FeN₁₄ (862.7) Ber. C 66.82 H 3.97 N 22.73
Gef. C 66.70 H 3.89 N 22.51

Bis(2-isopropylphenylisocyanid)(phthalocyaninato)eisen(II) (**8b**): Violettes Pulver.

C₅₂H₃₈FeN₁₀ (858.8) Ber. C 72.73 H 4.46 N 16.31
Gef. C 73.10 H 4.68 N 16.43

CAS-Registry-Nummern

1a: 113779-54-7 / 2a: 113779-55-8 / 3a: 113779-56-9 / 4a: 113779-57-0 / 5a: 113779-58-1 / 6a: 113779-59-2 / 7a: 113779-60-5 / 8a: 113779-61-6 / 1b: 97148-81-7 / 2b: 55925-79-6 / 3b: 80376-20-1 / 4b: 97128-04-6 / 5b: 113779-62-7 / 6b: 113779-63-8 / 7b: 113779-64-9 / 8b: 113779-65-0 / TPYPFe: 113779-66-1 / TBPFe(*t*-BuNC)₂: 86885-51-0 / TBPFe(PhNC)₂: 86885-52-1 / 2,3-Pyridindicarbon-säure: 89-00-9

- ¹⁾ 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, Ed.), S. 133, Marcel Dekker, New York 1986.
- ^{2a)} O. Schneider, M. Hanack, *Angew. Chem.* **94** (1982) 68; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 79; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 41. — ^{2b)} W. Kobel, M. Hanack, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 103. — ^{2c)} O. Schneider, M. Hanack, *Angew. Chem.* **95** (1983) 804; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 784. — ^{2d)} A. Lange, *Diplomarbeit*, Univ. Tübingen, 1985. — ^{2e)} U. Keppeler, S. Deger, A. Lange, M. Hanack, *Angew. Chem.* **99** (1987) 349; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 344. — ^{2f)} O. Schneider, M. Hanack, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2088. — ^{2g)} S. Deger, M. Hanack, *Isr. J. Chem.* **27** (1986) 347. — ^{2h)} C. Hedtmann-Rein, M. Hanack, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. v. Schnering, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 2647.
- ^{3a)} C. Hedtmann-Rein, U. Keppeler, X. Münz, M. Hanack, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **118** (1985) 361. — ^{3b)} M. Hanack, U. Keppeler, H.-J. Schulze, *Synth. Met.* **20** (1987) 347.
- ^{4a)} J. Metz, M. Hanack, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 828. — ^{4b)} M. Hanack, C. Hedtmann-Rein, *Z. Naturforsch., Teil B*, **40** (1985) 1087.
- ⁵⁾ M. Hanack, A. Leverenz, *Synth. Met.* **22** (1987) 9.
- ⁶⁾ U. Keppeler, W. Kobel, H.-U. Siehl, M. Hanack, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2095.
- ⁷⁾ R. P. Linstead, E. G. Noble, J. A. Wright, *J. Chem. Soc.* **1937**, 918.
- ⁸⁾ M. Yokote, F. Shibamiya, *Kogyo Kagaku Zasshi* **61** (1958) 944 [*Chem. Abstr.* **55** (1961) 18769 g].
- ⁹⁾ J. D. Kuntz jr., P. v. R. Schleyer, A. Allerhand, *J. Chem. Phys.* **35** (1961) 1533.
- ¹⁰⁾ A. R. Kane, *Ph. D. Thesis*, Case Western University, Cleveland, 1969.
- ¹¹⁾ J. E. Maskasky, J. R. Mooney, M. E. Kenney, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 2132.
- ¹²⁾ T. J. Marks, D. R. Stojakovic, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 1695.
- ¹³⁾ D. Wöhrl, J. Gitzel, I. Okura, S. Aono, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1985**, 1171.
- ¹⁴⁾ L. Malatesta, F. Bonati, *Isocyanide Complexes of Metals*, J. Wiley and Sons, London 1969.
- ¹⁵⁾ W. Z. Heldt, *Inorg. Chem.* **2** (1963) 1048.
- ¹⁶⁾ K. Fischer, M. Hanack, *Angew. Chem.* **95** (1983) 741; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 724; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1017.
- ¹⁷⁾ E. G. Gal'pern, E. A. Luk'yanets, M. G. Gal'pern, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1973**, 1976.
- ¹⁸⁾ O. Schneider, M. Hanack, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2088.
- ¹⁹⁾ E. G. Meloni, L. R. Ocone, B. P. Block, *Inorg. Chem.* **6** (1967) 424.

[363/87]