

# (1,2-Naphthalocyaninato)eisen(II)-Verbindungen mit Isocyaniden als axiale Liganden; Kristallstruktur eines Isomeren des Bis(cyclohexylisocyanid)-(1,2-naphthalocyaninato)eisen(II)

Michael Hanack<sup>\*a</sup>, Günter Renz<sup>a</sup>, Joachim Strähle<sup>b</sup> und Siegbert Schmid<sup>b</sup>

Institut für Organische Chemie, Lehrstuhl für Organische Chemie II, Universität Tübingen<sup>a</sup>,  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

Institut für Anorganische Chemie, Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, Universität Tübingen<sup>b</sup>,  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

Eingegangen am 3. Februar 1988

(1,2-Naphthalocyaninato)eisen(II) (1,2-NcFe) (1) wird aus 1,2-Dicyannaphthalin durch Umsetzung mit Pentacarbonylisen erhalten. Die monomeren bisaxialen Isocyanidkomplexe 1,2-NcFeL<sub>2</sub> (2–4) mit L = *t*-BuNC, *c*-HxNC und bzNC sowie der überbrückte Komplex [1,2-NcFe(dib)]<sub>n</sub> (5) (dib = 1,4-Diisocyanbenzol) entstehen als stabile Verbindungen durch direkte Umsetzung von 1 mit den entsprechenden Liganden L. Die Isocyanidkomplexe werden durch spektroskopische und thermogravimetrische Methoden charakterisiert. Die NMR-Spektren von 1,2-NcFe(*c*-HxNC)<sub>2</sub> (3) zeigen, daß bei der Synthese von 1 ein Isomerenmisch entsteht. Eines der möglichen Strukturisomeren von 3 wird durch Säulenchromatographie abgetrennt. Die erstmalig an einem 1,2-Naphthalocyaninderivat durchgeführte Kristallstrukturanalyse ergibt, daß es sich um das symmetrische Isomere 3a handelt. Im Gegensatz zu [2,3-NcFe(dib)]<sub>n</sub> ist [1,2-NcFe(dib)]<sub>n</sub> (5) nur ein schlechter Halbleiter, läßt sich jedoch mit Iod oxidativ zu [1,2-NcFe(dib)I<sub>1,8</sub>]<sub>n</sub> dotieren, das eine Pulverleitfähigkeit  $\sigma_{RT} = 4 \times 10^{-3}$  S/cm zeigt.

## (1,2-Naphthalocyaninato)iron(II) Compounds with Isocyanides as Axial Ligands; Crystal Structure of an Isomer of Bis(cyclohexylisocyanide)(naphthalocyaninato)iron(II)

(1,2-Naphthalocyaninato)iron(II) (1,2-NcFe) (1) is prepared by the reaction of 1,2-dicyanonaphthalene with pentacarbonyliron. The monomeric bisaxial isocyanide complexes 1,2-NcFeL<sub>2</sub> (2–4) with L = *t*-BuNC, *c*-HxNC, and bzNC as well as the bridged complex [1,2-NcFe(dib)]<sub>n</sub> (5) (dib = 1,4-diisocyanobenzene) are formed as stable compounds by treating 1 with the neat ligands L. The isocyanide complexes are characterized by spectroscopic and thermogravimetric methods. The synthesis of 1 affords a mixture of isomers as shown by the NMR spectra of 1,2-NcFe(*c*-HxNC)<sub>2</sub> (3). One of these structural isomers of 3 is separated by column chromatography. The crystal structure analysis carried out for the first time on a 1,2-naphthalocyanine derivative shows it to be the symmetrical isomer 3a. [1,2-NcFe(dib)]<sub>n</sub> (5) exhibits only poorly semiconducting properties as compared to [2,3-NcFe(dib)]<sub>n</sub>. However, compound 5 can be doped with iodine, and the product formed, [1,2-NcFe(dib)I<sub>1,8</sub>]<sub>n</sub>, shows a powder conductivity  $\sigma_{RT} = 4 \times 10^{-3}$  S/cm.

Über Synthese und Eigenschaften von Phthalocyaninato(Pc)- und Tetrabenzoporphinato(TBP)-Metallverbindungen, die über zweizählige konjugationsfähige Brückenliganden L verknüpft sind, haben wir mehrfach berichtet<sup>1)</sup>. Die überbrückten Verbindungen [MacML]<sub>n</sub> [Mac z.B. Pc, TBP; M z.B. Fe, Ru, Co; L z.B. Pyrazin (pyz), 1,4-Diisocyanbenzol (dib), CN<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>] zeigen Leitfähigkeiten, die im unteren Halbleiterbereich liegen. Nach oxidativer Dotierung z.B. mit Iod<sup>2)</sup> oder elektrochemischer Dotierung<sup>3)</sup> werden langzeitstabile Verbindungen mit Leitfähigkeiten um 10<sup>-1</sup> S/cm erhalten. In den überbrückten Metallkomplexen [PcFe(tz)]<sub>n</sub><sup>4)</sup> (tz = 1,2,4,5-Tetrazin), [MacMCN]<sub>n</sub> (Mac = Pc, TBP, M = Co, Fe)<sup>5)</sup> wurden auch ohne zusätzliche oxidative Dotierung Leitfähigkeiten bis zu 10<sup>-1</sup> S/cm gefunden.

Zum Aufbau der überbrückten Metallkomplexe wurde als Metallmakrocyclus auch (2,3-Naphthalocyaninato)eisen (2,3-NcFe) (Abb. 1) verwendet<sup>6)</sup>.

Die elektrischen Eigenschaften der genannten überbrückten Verbindungen werden von den drei Bauelementen Makrocyclus (Mac), zentrales Metallatom (M) und Brückenligand (L) bestimmt<sup>1)</sup>. Dem Oxidationspotential des Makrocyclus kommt für die elektrischen Eigenschaften dabei eine wichtige Bedeutung zu. So sind Metallmakrocyclusen mit einem vergleichsweise niedrigen Oxidationspotential leichter chemisch oder elektrochemisch dotierbar, wobei qualitativ die Reihe 2,3-NcM < TBPM < PcM (M = Fe, Co) gilt<sup>3)</sup>.

So wird durch cyclische Voltammetrie unter gleichen Bedingungen für 2,3-NcFe, gelöst in Pyridin, ein niedrigeres Oxidationspotential (501 mV gegen SCE) als für PcFe (661 mV gegen SCE)<sup>4a)</sup> gemessen.

Überbrückte 2,3-NcM-Koordinationsverbindungen [2,3-NcML]<sub>n</sub> zeigen auch ohne Dotierung z.B. mit Iod vergleichsweise hohe Leitfähigkeiten. So beträgt z.B. die Pulverleitfähigkeit von [2,3-NcFe(dib)]<sub>n</sub>  $\sigma_{RT} = 3.3 \times 10^{-3}$  S/cm ( $E_a = 0.13$  eV)<sup>7)</sup>. Das vergleichbare  $\mu$ -(1,4-Diisocyanbenzol)-(phthalocyaninato)eisen(II) [PcFe(dib)]<sub>n</sub> liegt mit  $\sigma_{RT} = 5 \times 10^{-6}$  S/cm dagegen im unteren Halbleiterbereich. Die höhere Leitfähigkeit von [2,3-NcFe(dib)]<sub>n</sub> ist auf das niedrigere Oxidationspotential des Makrocyclus zurückzuführen, das bereits eine oxidative Dotierung durch Luftsauerstoff ermöglicht<sup>6a,7)</sup>.

Die elektrischen Eigenschaften der überbrückten (Naphthalocyaninato)eisen(II)-Komplexe ändern sich drastisch, wenn statt des (2,3-Naphthalocyaninato)eisen(II) (1,2-Naphthalocyaninato)eisen(II) als Makrocyclus verwendet wird.

Wir berichten über das Koordinationsverhalten von (1,2-Naphthalocyaninato)eisen(II) mit Isocyaniden L = R–NC und dib und vergleichen die Eigenschaften der gewonnenen 1,2-NcFeL<sub>2</sub>-Derivate und der überbrückten Verbindung [1,2-NcFe(dib)]<sub>n</sub> mit denen der strukturisomeren 2,3-NcFe-Komplexe (Abb. 1).

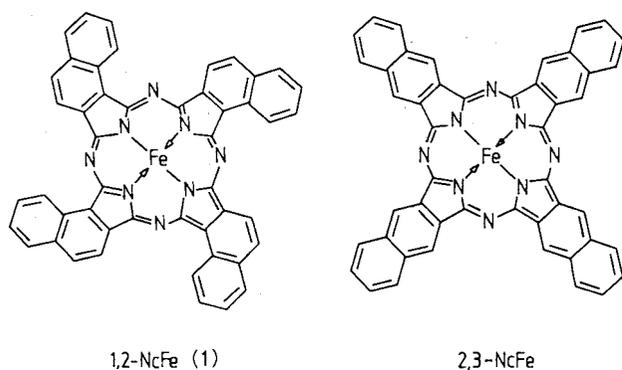


Abb. 1. (1,2-Naphthalocyaninato)eisen(II) (1,2-NcFe) (1) und (2,3-Naphthalocyaninato)eisen(II) (2,3-NcFe)

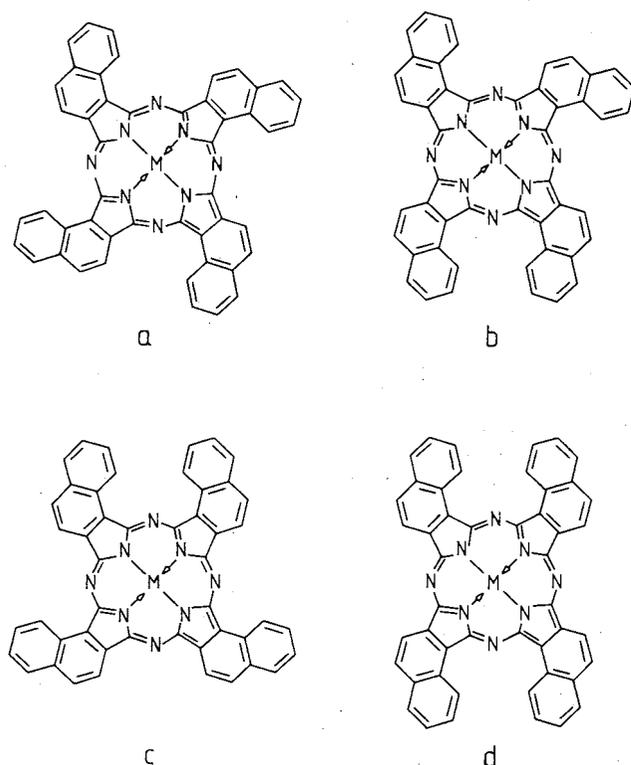


Abb. 2. Isomere der (1,2-Naphthalocyaninato)metall-Komplexe

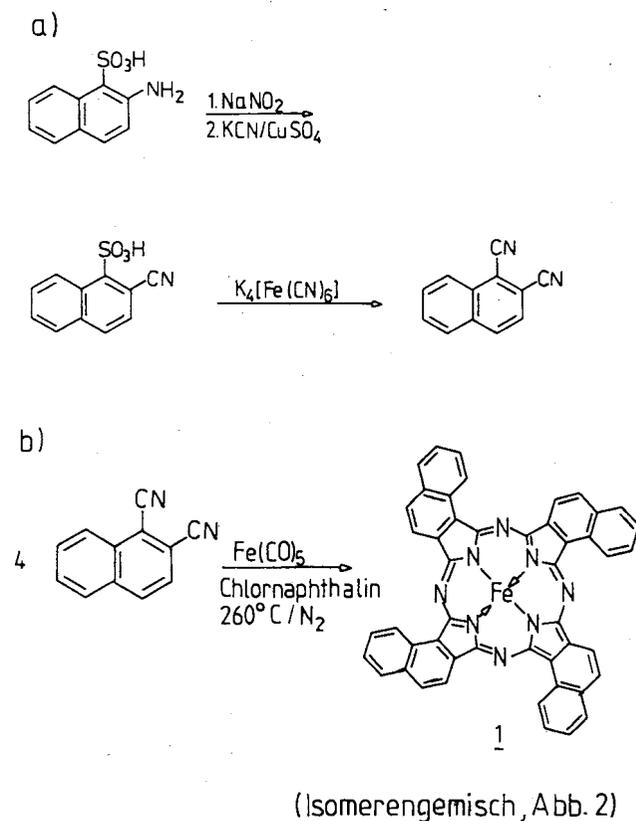
1,2-Naphthalocyanin (1,2-NcH<sub>2</sub>) sowie dessen Mg-, Pb-, Cu- und Zn-Verbindungen wurden erstmals von Linstead et al. aus 1,2-Dicyannaphthalin dargestellt<sup>8)</sup>. Die 1,2-Nc-Verbindungen zeigten gegenüber den entsprechenden (Phthalocyaninato)metall-Verbindungen eine größere thermische und chemische Beständigkeit. Linstead wies als erster darauf hin, daß bei der Synthese von 1,2-Naphthalocyanin, je nach der Anordnung der äußeren Benzolringe zueinander, vier Isomere entstehen können (Abb. 2)<sup>8)</sup>. Linstead glaubte, das Isomer **a** als Mg-Ether-Komplex von den übrigen abgetrennt zu haben, konnte dies aber nicht beweisen<sup>8)</sup>.

### Darstellung und Charakterisierung von (1,2-Naphthalocyaninato)eisen (1,2-NcFe) (1)

1,2-Naphthalocyanine können nach den Methoden erhalten werden, die auch zur Synthese von Phthalocyaninen

und 2,3-Naphthalocyaninen verwendet werden. Meist wird als Ausgangsverbindung das entsprechende Phthalonitril bzw. Naphthalindicarbonitril eingesetzt. Das zur Synthese des 1,2-NcFe benötigte 1,2-Dicyannaphthalin wurde nach der von Linstead<sup>9)</sup> beschriebenen Methode dargestellt (Schema 1).

Schema 1. Synthese von a) 1,2-Dicyannaphthalin und b) 1,2-NcFe (1)

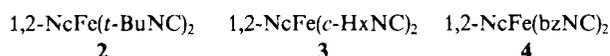


(1,2-Naphthalocyaninato)eisen (1) erhält man nach der für Eisenphthalocyanine bewährten Methode durch Umsetzung von 1,2-Dicyannaphthalin mit Pentacarbonyleisen<sup>10)</sup> (Schema 1). 1,2-NcFe fällt als schwarzgrünes, luftstabiles Pulver an.

1,2-NcFe soll leicht einer Oxidation des Zentralmetalls von Fe(II) nach Fe(III) unterliegen<sup>11)</sup>. Von uns durchgeführte Mößbauer- und cyclovoltammetrische Messungen an 1,2-NcFe konnten jedoch diesen Befund nicht bestätigen. Das Mößbauerspektrum zeigt, daß in 1,2-NcFe das Eisen auch nach mehrtägigem Einwirken von Luft-sauerstoff in der Oxidationsstufe +II (Isomerieverschiebung relativ zu Eisen:  $\delta = 0.354$  mm/s; Quadrupolaufspaltung:  $\Delta E_Q = 2.593$  mm/s) vorliegt. Cyclovoltammetrische Untersuchungen ergeben für das Oxidationspotential von 1,2-NcFe mit 680(5) mV annähernd den gleichen Wert wie für PcFe [690(5) mV], gemessen in Pyridin mit TBA<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> als Leitsalz<sup>12)</sup>. Der Oxidationsschritt bei PcFe wird dem Übergang Fe(II) nach Fe(III) zugeschrieben<sup>13)</sup> und erfolgt durch Luftsauerstoff nur sehr langsam, so daß ein ähnliches Verhalten auch für 1,2-NcFe zu erwarten ist. Dagegen wird 2,3-NcFe (s. auch weiter unten) mit einem Oxidationspotential von 501 mV leichter oxidiert.

## Darstellung und Charakterisierung monomerer Isocyanid-Komplexe 1,2-NcFe(RNC)<sub>2</sub>

Im Einklang mit den an PcFe gefundenen Ergebnissen läßt sich auch 1,2-NcFe leicht bisaxial koordinieren, wobei sich insbesondere Isocyanide als koordinationsfreudige Liganden erwiesen haben<sup>15)</sup>. Die Synthese der Isocyanidkomplexe erfolgt durch Rühren von 1,2-NcFe (1) bei Raumtemperatur oder unter leichtem Erwärmen sowohl im überschüssigen Liganden als auch in CHCl<sub>3</sub> als Lösungsmittel. Mit 1 wurden *tert*-Butyl- (*t*-BuNC), Cyclohexyl- (*c*-HxNC) und Benzylisocyanid (bzNC) umgesetzt. Die erhaltenen Verbindungen 2–4 sind blaugüne, luftstabile Pulver, die in mittelpolaren Lösungsmitteln wie CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub> und Aceton gut löslich sind. Die Isocyanidkomplexe wurden durch Säulenchromatographie gereinigt und durch NMR-, IR-, UV- und TG-Daten charakterisiert.



Nc = Naphthalocyaninato

bz = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>

## IR- und UV-Spektren der Komplexe 2–4

Im UV-Bereich zeigen die NcFe- wie die PcFe-Isocyanidkomplexe<sup>15)</sup> die intensive Soret-Bande um 350 und die Q-Bande um 700 nm. Die Bandenmaxima entsprechender Isocyanidkomplexe von 1,2-NcFe, 2,3-NcFe und PcFe sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1. UV-Daten von NcFe- und PcFe-Isocyanidkomplexen MacFeL<sub>2</sub>, aufgenommen in CHCl<sub>3</sub>

L	Mac		$\lambda_{\text{max}}$ [nm]			Lit.
<i>t</i> -BuNC	1,2-Nc	2	653	594	353	
	2,3-Nc		750	670	359	6b)
	Pc		658	598	326	15)
<i>c</i> -HxNC	1,2-Nc	3	654	594	354	
	2,3-Nc		750	670	359	6b)
	Pc		658	598	325	15)
bzNC	1,2-Nc	4	654	595	354	
	2,3-Nc		751	670	355	6b)
	Pc		658	595	325	15)

Sowohl die Soret- als auch die Q-Bande verschieben sich bei gleichbleibendem Makrocyclus aber variierendem Isocyanidliganden praktisch nicht. Dies zeigt, daß der Einfluß des Restes R der Isocyanidgruppe auf die Lage des HOMO-LUMO-Systems im Makrocyclus zu vernachlässigen ist. Beim Übergang von einem Makrocyclus zum anderen wird jedoch eine starke Verschiebung der Bandenlagen beobachtet (Tab. 1). Im Vergleich zu Phthalocyanin sind beide Banden der 2,3-NcFe-Isocyanide zu höheren Wellenlängen verschoben, die Q-Bande sogar um nahezu 100 nm. Auffallend ist dabei das Verhalten der 1,2-NcFe-Komplexe, deren Soret-Banden den Werten der 2,3-NcFe-Komplexe entsprechen, deren Q-Banden jedoch im Bereich der Pc-Systeme erscheinen (Tab. 1). Eine mögliche Erklärung dieses unter-

schiedlichen Verhaltens kann in der Symmetrierniedrigung beim Übergang von den 2,3- zu den 1,2-NcFe-Komplexen begründet sein. Dies führt zur Aufspaltung von entarteten Energieniveaus und damit zu unterschiedlichen Bandenlagen.

Die IR-Spektren der Verbindungen 2–4 zeigen die intensive, charakteristische N≡C-Valenzschwingung um 2100 cm<sup>-1</sup>. Diese Bande unterliegt beim Übergang vom freien zum koordinierten Liganden einer Verschiebung, deren Richtung von den  $\sigma$ -Donor- bzw.  $\pi$ -Akzeptoranteilen der Metall-Ligand-Bindung abhängig ist. Ähnlich wie bei CO<sup>14)</sup> wird eine Verschiebung der N≡C-Frequenz zu niedrigeren Wellenzahlen mit zunehmender  $\pi$ -Rückbindung vom Metall zum Isocyanid beobachtet. Die Stärke der  $\pi$ -Akzeptorbindung wird vom Rest R des Liganden, von der Oxidationsstufe des Metalls und auch vom verwendeten Makrocyclus bestimmt. In Tab. 2 sind die Werte der N≡C-Schwingung für die Isocyanidkomplexe von 1,2-NcFe, 2,3-NcFe und PcFe aufgeführt.

Tab. 2. IR-Absorptionsfrequenz der N≡C-Valenzschwingung von NcFe- und PcFe-Isocyanidkomplexen [MacFe(RNC)<sub>2</sub>] sowie des unkoordinierten Liganden RNC [cm<sup>-1</sup>]

R	RNC <sup>15)</sup>	1,2-NcFe-(RNC) <sub>2</sub> <sup>a)</sup> (1)	2,3-NcFe-(RNC) <sub>2</sub> <sup>6b)</sup>	PcFe-(RNC) <sub>2</sub> <sup>15)</sup>
<i>t</i> -Bu	2138	2140	2147	2154
<i>c</i> -Hx	2144	2155	2164	2164
bz	2146	2153	2166	2165

a) Aufgenommen als Nujolverreibung.

Wie erwartet, steigt die N≡C-Valenzschwingungsfrequenz bei der Koordination des Liganden RNC an, da nur solche Isocyanide verwendet werden, deren Reste R eine  $\pi$ -Akzeptorbindung weitgehend unterdrücken und damit die  $\sigma$ -Donor-Bindung dominiert. Der Vergleich zwischen den 1,2- und 2,3-NcFe-Isocyaniden in Tab. 2 zeigt, daß die Werte für die 2,3-NcFe-Verbindungen etwas höher liegen. Dies deutet auf eine schwächere  $\sigma$ -Donor-Bindung bzw. auf höhere  $\pi$ -Rückbindungsanteile in den 1,2-NcFe-Komplexen hin.

## Thermogravimetrie

Eine geeignete Untersuchungsmethode für Verbindungen des Typs 1,2-NcFeL<sub>2</sub> stellt die Thermogravimetrie (TG) mit ihren Varianten DTG und DTA dar, da aufgrund der thermischen Stabilität des 1,2-NcFe-Systems meist eine definierte Zersetzung der Verbindungen erfolgt. Die TG-Untersuchungen ergeben für alle monomeren Isocyanidkomplexe 2–4 einen engen, definierten Temperaturbereich (Tab. 3), in dem die Abspaltung der Liganden stattfindet. Dabei weisen die Diagramme von 3 und 4 jeweils eine Schulter auf, wodurch angezeigt wird, daß die Abspaltung der Liganden hier nicht gleichzeitig, sondern leicht verzögert unter intermediärer Bildung eines pentakoordinierten Komplexes erfolgt. Im Gegensatz dazu findet die Ligandenabspaltung in

2 in einer Stufe statt. Ein Vergleich der TG-Daten entsprechender Isocyanidverbindungen von 1,2-NcFe, 2,3-NcFe und PcFe ist in Tab. 3 aufgeführt. Die Temperaturwerte für die DTA-Maxima weisen die Reihenfolge 1,2-NcFe < PcFe < 2,3-NcFe auf, wodurch qualitativ die Stabilität der Isocyanidkomplexe angezeigt wird. Im allgemeinen beginnt die Abspaltung der Isocyanidliganden bei den Naphthalocyanin-Verbindungen jedoch bei niedrigerer Temperatur als bei den entsprechenden Pc-Verbindungen (Tab. 3). Aussagen über die Stöchiometrie der untersuchten Isocyanidkomplexe sind durch TG-Messungen nur bedingt möglich, da sich die Isocyanide infolge ihrer thermischen Stabilität nicht unzersetzt absublimeren lassen. Dies resultiert in der Registrierung eines zu geringen Masseverlustes. Entsprechendes Verhalten wird auch bei den Isocyanidkomplexen von 2,3-NcFe beobachtet<sup>6a)</sup>.

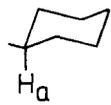
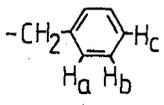
Tab. 3. Thermische Analysen der Isocyanidkomplexe 2–4 sowie der entsprechenden 2,3-NcFe- und PcFe-Verbindungen

R	MacFe(RNC) <sub>2</sub> MacFe	Temperaturbereich [°C]	DTA-Signal T <sub>max</sub> [°C]
t-Bu	1,2-Nc	140–230	217
	2,3-Nc	165	255 <sup>6b)</sup>
	Pc	165–250 <sup>15)</sup>	245
c-Hx	1,2-Nc	170–260	228, 251
	2,3-Nc	210–300	295 <sup>6b)</sup>
	Pc	200–290 <sup>15)</sup>	285
bz	1,2-Nc	175–270	250, 269
	2,3-Nc	130–280	270 <sup>6b)</sup>
	Pc	200–290 <sup>15)</sup>	–

### <sup>1</sup>H-NMR-Spektren

Infolge ihrer guten Löslichkeit in Chloroform können von den Isocyanidkomplexen 2–4 <sup>1</sup>H-NMR-Spektren aufgenommen werden. Der ausgeprägte Ringstrom im Naphthalocyanin-System läßt sowohl die Signale der Ringprotonen des Makrocyclus als auch die Protonen der axialständigen Liganden charakteristische Verschiebungen zu tiefem bzw.

Tab. 4. Chemische Verschiebungen (<sup>1</sup>H-NMR) der Ligandenprotonen der Verbindungen 2–4

Verb.	R	δ [ppm]
1,2-NcFe(t-BuNC) <sub>2</sub> (2)	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0.51 (s; 18H)
1,2-NcFe(c-HxNC) <sub>2</sub> (3)		1.2 H <sub>a</sub> (m; 2H) 0.9–(-0.6) (m; 20H)
1,2-NcFe(bzNC) <sub>2</sub> (4)		5.1 H <sub>a</sub> (d; 4H) 6.5 H <sub>b</sub> u. H <sub>c</sub> (m; 6H) 2.4 CH <sub>2</sub> (s; 4H)

hohem Feld erfahren. So erscheinen die Ringprotonen des 1,2-Nc-Makrocyclus im Bereich von 7.8–11.2 ppm (Zuordnung weiter unten).

Die Protonen-Signale der axialen Liganden unterliegen generell einer Verschiebung zu hohem Feld, deren Größe vom Abstand zum Ringsystem abhängig ist. Die Zuordnung der Protonen der verwendeten Isocyanide wurde schon früher von uns an den PcFe-Komplexen durchgeführt<sup>15)</sup>. Diese Ergebnisse können auf die 1,2-NcFe-Verbindungen übertragen werden. Für die Komplexe 2–4 sind die chemischen Verschiebungen der Protonen der Isocyanidliganden in Tab. 4 zusammengefaßt.

### Isomerentrennung

Einen ersten Hinweis auf ein Isomerengemisch bei den Isocyanidkomplexen 2, 3 und 4 ergeben ihre <sup>1</sup>H-NMR-Spektren, die im Bereich der aromatischen Ringprotonen komplizierte Aufspaltungen zeigen, die mit dem Vorliegen eines einzigen Isomeren nicht in Einklang zu bringen sind. Bei der Dünnschichtchromatographie von 2 und 3 mit unterschiedlichen Lösungsmitteln wird je eine Aufspaltung in zwei Flecken festgestellt. Durch Säulenchromatographie gelingt es, für <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchungen ausreichende Mengen 2 und 3 zu gewinnen.

Von den aus 1,2-NcFe(c-HxNC)<sub>2</sub> (3) isolierten zwei Fraktionen (I + II) wurden 90- und 400-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren aufgenommen.

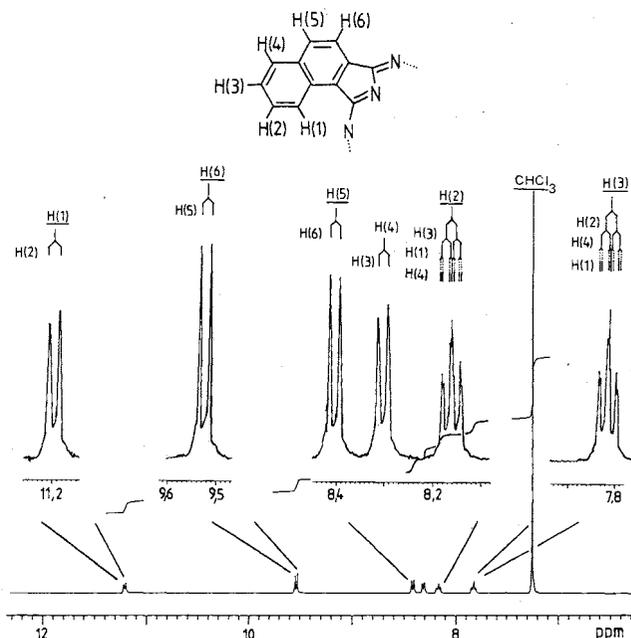


Abb. 3. 400-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Ringprotonen des Makrocyclus der Verbindung 3 in Fraktion I (3a)

Beide Fraktionen unterscheiden sich nicht im Bereich der Ligandenprotonen, jedoch treten Unterschiede bei den aromatischen Protonen des Makrocyclus auf. Die 90-MHz-Spektren der Fraktionen I, II und des Ausgangsgemisches weisen jeweils bei 11.2, 9.5, 8.3 und 7.8 ppm Signalgruppen auf, die im Integrationsverhältnis 1:1:3:1 stehen. Das Spektrum von Fraktion I zeigt wesentlich we-

niger Aufspaltungen als das der Fraktion II und kann im Spektrum des Ausgangsgemisches deutlich ausgemacht werden. Vermutlich liegt in Fraktion I damit ein reines Isomer vor, welches im Vergleich zu den drei anderen Isomeren im Überschuß vorhanden ist, d.h. bevorzugt gebildet wird.

Das 400-MHz-Spektrum von Fraktion I (Abb. 3) zeigt sechs Doublets bzw. Triplets mit jeweils der gleichen Integrationsstufe, so daß alle sechs Protonen der Benzoisindol-Einheit (Abb. 3) getrennt erscheinen. Da auch die Differenzen der chemischen Verschiebungen dieser Protonen größer als die Kopplungskonstanten sind, kann eine Interpretation des Spektrums in erster Näherung nach den Regeln der 1. Ordnung erfolgen. Mit Hilfe des Aufspaltungsmusters, der Kopplungskonstanten, des Ringstromeinflusses und des Dacheffektes werden die aromatischen Ringprotonen, wie in Tab. 5 aufgeführt, zugeordnet.

Tab. 5.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Protonen des Makrocyclus der Verbindung **3** in Fraktion I (400 MHz, Numerierung der Protonen siehe Abb. 3)

	$\delta$ [ppm]	Kopplungen [Hz]
H(1)	11.2 (d)	$J_{12} = 8.1$
H(2)	8.16 (m)	$J_{21} = 8.15; J_{23} = 6.95$ $J_{24} = 1.04$
H(3)	7.82 (m)	$J_{32} = 6.88; J_{34} = 7.91$ $J_{31} = 1.1$
H(4)	8.3 (d)	$J_{43} = 7.93$
H(5)	8.41 (d)	$J_{56} = 8.37$
H(6)	9.52 (d)	$J_{65} = 8.22$

Die Frage, welches der Isomeren vorliegt (Abb. 2), kann durch das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht eindeutig geklärt werden. Ist die in Tab. 5 gegebene Interpretation des Spektrums richtig, muß die chemische Umgebung entsprechender Protonen aller vier Benzoisindol-Einheiten des 1,2-Naphthalocyaninringes gleich sein, da sonst ein komplizierteres Spektrum zu erwarten wäre. Somit ergibt sich, daß für die vorliegende Verbindung nur die Isomeren **a** und **d** in Frage kommen (Abb. 2), da **b** und **c** obige Bedingung nicht erfüllen. Eine Entscheidung zwischen **a** und **d** kann jedoch nicht mit Hilfe der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren getroffen werden.

### Kristallstruktur

Zur Gewinnung von Einkristallen wurde eine Lösung des abgetrennten reinen Isomers von **3** in Chloroform im Verlauf von mehreren Tagen mit einem Gemisch Hexan/Pentan bedampft. Aus der blaugrünen Lösung scheiden sich dunkelviolette Kristallblättchen der Verbindung ab, die im folgenden mit **3a** beziffert wird. In Tab. 6 sind die Kristalldaten und die Parameter der Strukturanalyse angegeben.

Die Lage des Fe-Atoms wurde aus einer Patterson-Synthese<sup>(16)</sup> abgeleitet. Weitere Atomlagen ergaben sich dann aus einer Phasenerweiterung<sup>(17)</sup> und anschließenden Differenz-Fourier-Synthesen. Die Verfeinerung wurde zunächst mit isotropen Temperaturparametern und dem ungemittelten Datensatz bis zu  $R = 0.124$  durchgeführt. Nach einer empirischen Absorptionskorrektur<sup>(18)</sup> und Mittelung über die symmetrieverknüpften Reflexe ergab sich  $R$  zu 0.089. Schließlich wurden für alle Atome anisotrope Temperaturparameter eingeführt und der Extinktionskoeffizient mitverfeinert. Nach Berücksichtigung der berechneten Lagen der H-Atome in der Strukturfaktorrechnung betrug der endgültige  $R$ -Wert 0.053. In Tab. 7 sind die Ortsparameter und äquivalenten isotropen Temperaturparameter der Atome angegeben<sup>(19)</sup>.

Tab. 6. Kristalldaten und Parameter der Kristallstrukturanalyse von **3a**

Formel $\text{C}_{62}\text{H}_{46}\text{N}_{10}\text{Fe}$ ; Molmasse 986,97
Kristallgröße 0,25 · 0,30 · 0,50 mm <sup>3</sup>
Gitterkonstanten $a = 1222,4 \pm 0,5$ pm; $b = 1027,7 \pm 0,4$ pm;
$c = 1932,6 \pm 0,8$ pm; $\beta = 98,45 \pm 0,03^\circ$
Zellvolumen $V = 2401,5 \cdot 10^6$ pm <sup>3</sup> ; berechnete Dichte $\rho_x = 1,365$ g·cm <sup>-3</sup>
Kristallsystem monoklin; Raumgruppe $P2_1/c$ ; Formeleinheiten $Z = 2$
Diffraktometer CAD4, Enraf-Nonius; $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator)
Meßmethode $\omega/\theta$ -Scan; Beugungswinkelbereich $\theta = 5 - 63^\circ$
Meßbereich $0 \leq h \leq 14, 0 \leq k \leq 11, -22 \leq l \leq 22$ ; Meßtemperatur $18^\circ\text{C}$
gemessene Reflexe 4299; symmetrieunabhängige Reflexe 3874
symmetrieunabhängige Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$ 2468
Linearer Absorptionskoeffizient $\mu = 29,263$ cm <sup>-1</sup>
Absorptionskorrektur DIFABS <sup>(3)</sup> ; $\text{Korr}_{\text{min}} = 0,743$ ; $\text{Korr}_{\text{max}} = 1,670$
Sekundärer Extinktionskoeffizient $9,141 \cdot 10^{-7}$
verfeinerte Parameter 332; $R$ -Werte $R = 0,053$ ; $R_w = 0,057$
max. Restelektronendichte $0,38 \cdot 10^{-6}$ e·pm <sup>-3</sup>

**3a** bildet zentrosymmetrische Komplexe mit den beiden Cyclohexylisocyanid-Liganden in axialer Position (Abb. 4). Der innere 16-gliedrige CN-Ring des 1,2-Nc<sup>2-</sup>-Anions bildet mit dem zentralen Fe-Atom eine weitgehend planare Anordnung. Die maximalen Abweichungen von der Ausgleichsebene betragen nur 3 pm. Die C—N-Abstände liegen

Tab. 7. Ortsparameter und isotrope äquivalente Temperaturparameter  $B_{\text{eq}}$  von **3a**.  $B_{\text{eq}} = 4/3(a^2B_{11} + b^2B_{22} + c^2B_{33} + ac(\cos\beta)B_{13})$ . Standardabweichungen in Klammern

Atom	X	Y	Z	$B_{\text{eq}}$ , pm <sup>2</sup> · 10 <sup>4</sup>
Fe	0.000	0.000	0.000	2.42(2)
N1	0.1081(3)	0.1033(4)	-0.0408(2)	3.16(8)
N2	0.1169(3)	-0.0674(4)	0.0692(2)	3.05(8)
N3	-0.0154(3)	0.2103(4)	-0.1332(2)	3.08(8)
N4	0.2735(3)	0.0493(4)	0.0346(2)	3.54(9)
N100	-0.0162(3)	0.2324(4)	0.0963(2)	3.74(9)
C1	0.2178(4)	0.1139(5)	-0.0175(2)	3.1(1)
C2	0.2669(4)	0.2125(5)	-0.0581(2)	2.78(9)
C3	0.3760(4)	0.2640(5)	-0.0529(3)	3.8(1)
C4	0.4687(4)	0.2197(6)	-0.0059(3)	4.6(1)
C5	0.5687(5)	0.2755(7)	-0.0039(3)	6.4(2)
C6	0.5833(5)	0.3791(8)	-0.0497(4)	7.5(2)
C7	0.4978(5)	0.4217(7)	-0.0958(3)	5.8(1)
C8	0.3922(4)	0.3667(6)	-0.0987(3)	4.6(1)
C9	0.3010(4)	0.4133(6)	-0.1467(3)	4.6(1)
C10	0.1980(4)	0.3645(5)	-0.1508(3)	4.0(1)
C11	0.1813(4)	0.2601(5)	-0.1048(2)	3.4(1)
C12	0.0816(4)	0.1917(5)	-0.0962(2)	2.8(1)
C13	0.1062(4)	-0.1523(5)	0.1219(3)	3.3(1)
C14	0.2148(4)	-0.1739(5)	0.1639(2)	2.9(1)
C15	0.2514(4)	-0.2512(5)	0.2244(3)	3.5(1)
C16	0.1808(4)	-0.3273(5)	0.2594(3)	3.6(1)
C17	0.2225(4)	-0.3996(6)	0.3160(3)	4.5(1)
C18	0.3367(5)	-0.3997(6)	0.3408(3)	5.3(1)
C19	0.4068(5)	-0.3232(6)	0.3087(3)	4.9(1)
C20	0.3655(4)	-0.2492(6)	0.2500(3)	4.4(1)
C21	0.4397(4)	-0.1698(6)	0.2162(3)	4.9(1)
C22	0.4036(4)	-0.0986(6)	0.1595(3)	4.7(1)
C23	0.2884(4)	-0.1012(5)	0.1333(3)	3.7(1)
C24	0.2281(4)	-0.0344(5)	0.0747(3)	3.2(1)
C100	-0.0165(4)	0.1433(5)	0.0607(2)	2.9(1)
C101	0.0066(5)	0.3460(5)	0.1409(3)	4.5(1)
C102	0.0951(5)	0.3116(7)	0.2000(3)	6.2(2)
C103	0.2063(5)	0.2858(7)	0.1755(3)	6.2(2)
C104	0.2400(5)	0.3966(7)	0.1320(4)	6.4(2)
C105	0.1507(5)	0.4307(6)	0.0730(3)	5.7(1)
C106	0.0403(5)	0.4571(6)	0.0986(3)	5.4(1)

mit 130.6 bis 140.6 pm (Tab. 8) im erwarteten Bereich bei durchgehender Konjugation. Insgesamt ist das Ligandensystem 1,2-Nc<sup>2-</sup> nicht völlig eben, da die Bicyclen 11–12 und 21–22 (Abb. 4) mit dem inneren 16-gliedrigen CN-Ring Winkel von 7.7 bzw. 2.0° einschließen. Die Fe–N-Abstände entsprechen mit 193.6 und 194.9 pm kovalenten Einfachbindungen. Ebenfalls kovalente Einfachbindungen können für die Fe–C-Abstände von 191.1 pm angenommen werden. Das zentrale Fe-Atom weist mit Bindungswinkeln, die nur geringfügig von 90° abweichen (Tab. 8), eine nahezu unverzerrte oktaedrische Koordination auf.

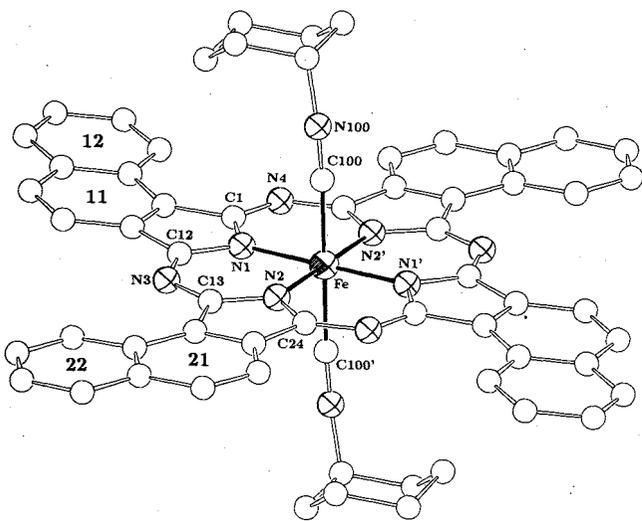


Abb. 4. Struktur von 3a im Kristall

Tab. 8. Ausgewählte Abstände und Winkel in 3a. Standardabweichungen in Klammern

Abstände in pm			
Fe - N1	194,9(3)	N1 - C1	135,4(5)
Fe - N2	193,6(3)	N1 - C12	140,6(5)
Fe - C100	191,1(4)	N2 - C13	136,3(5)
		N2 - C24	139,0(5)
C100 - N100	114,5(5)	N3 - C12	130,6(4)
N100 - C101	145,4(5)	N3 - C13	130,6(5)
		N4 - C1	131,0(5)
		N4' - C24	133,2(5)
Winkel in Grad			
N1 - Fe - N2	89,9(1)	Fe - C100 - N100	173,4(3)
N1 - Fe - N2'	90,1(1)	C100 - N100 - C101	169,1(4)
N1 - Fe - C100	88,1(1)		
N1 - Fe - C100'	91,9(1)		
N2 - Fe - C100	89,2(1)		
N2 - Fe - C100'	90,8(1)		

Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse konnte somit erstmalig von einer Naphthalocyanin-Verbindung eine Kristallstruktur erhalten werden. Gleichzeitig wird damit die bei der <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchung aufgetretene Frage nach dem vorliegenden Isomer geklärt. Es handelt sich, wie man in

Abb. 4 erkennt, um das Isomer a (Abb. 2), welches nach den <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen im Isomerengemisch des 1,2-NcFe den größten Anteil ausmacht.

### Darstellung von [1,2-NcFe(dib)]<sub>n</sub> (5)

Wie an den monomeren Isocyanidkomplexen 2–4 gezeigt, geht 1,2-NcFe leicht eine Koordination mit der Isocyanidgruppe ein. Bei Verwendung von zweizähligen Isocyaniden, z. B. 1,4-Diisocyanbenzol (dib) besteht die Möglichkeit zur Bildung überbrückter Komplexe. Durch Umsetzung von 1,2-NcFe mit dib in Aceton wird bereits bei Rückflusstemperatur das überbrückte 5 erhalten. Die Leichtigkeit, mit der sich 5 bildet, zeigt sich auch daran, daß ein monomeres Komplex der Zusammensetzung 1,2-NcFe(dib)<sub>2</sub> bisher nicht erhalten werden konnte. 5 ist ein blaugrünes Pulver, das in organischen Lösungsmitteln schwer löslich ist.



Im IR-Spektrum von 5 erscheint bei 2090 cm<sup>-1</sup> die charakteristische Streckschwingung der Isocyanidgruppe. Im Vergleich zum freien Liganden (2130 cm<sup>-1</sup>) ist die Frequenz um 40 cm<sup>-1</sup> zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben. Dies deutet auf eine starke π-Rückbindung vom Metall auf den Isocyanidliganden hin. Wie z. B. an PcRu und 2,3-NcFe gezeigt wurde, läßt sich eine derartige Verschiebung auch bei den monomeren MacM(dib)<sub>2</sub>-Verbindungen beobachten, deren Ausmaß sich aber beim Übergang vom Monomer zum Polymer noch verstärkt<sup>7,20</sup>. Obwohl von 1,2-NcFe kein monomeres dib-Komplex erhalten wurde, deutet die im Vergleich zu den genannten Systemen starke Frequenzverschiebung der Isocyanidgruppe auf das Vorliegen einer überbrückten polymeren Verbindung hin.

Ein UV-Spektrum von 5 konnte nur als Nujol-Verreibung aufgenommen werden. Trotz der dadurch erhaltenen breiten Banden läßt sich das für Naphthalocyanine typische UV-Spektrum erkennen. Sowohl Soret- (387 nm), als auch Q-Bande (712 nm) erscheinen bei höheren Wellenlängen. Dies wurde auch an [PcFe(dib)]<sub>n</sub> beobachtet<sup>21</sup>.

Wie bei den monomeren Isocyanidkomplexen 2–4 ist auch bei 5 die Aussagekraft der thermischen Analyse aufgrund der thermischen Labilität des dib-Liganden eingeschränkt. Man findet wiederum einen etwas geringeren Masseverlust als erwartet. Jedoch liegt der beobachtete Wert unter dem für eine 1:1-Verbindung erwarteten Masseverlust, so daß auch dies als Indiz für das Vorliegen einer polymeren Verbindung gewertet werden kann. Die Abspaltung des Diisocyanbenzols erfolgt in einer Stufe im Bereich von 240–310°C. Im Gegensatz zu den monomeren Verbindungen 2–4 verläuft die Ligandenabspaltung im Polymer exotherm. Die hohe Abspaltungstemperatur zeigt die vergleichsweise hohe Stabilität von 5, wodurch auch die erschwerte Bildung des Monomeren 1,2-NcFe(dib)<sub>2</sub> verständlich wird.

### Gleichstrom-Pulverleitfähigkeitsmessungen

Von [1,2-NcFe(dib)]<sub>n</sub> (5) und 1,2-NcFe (1) wurden die Gleichstromleitfähigkeiten gemessen und mit denen von

[2,3-NcFe(dib)]<sub>n</sub> und 2,3-NcFe verglichen (Tab. 9). Die Messung der Leitfähigkeiten erfolgt an gepreßten Pulvern entweder nach der Zwei-Kontakt- oder nach der Vier-Kontakt-Methode nach van der Pauw<sup>22)</sup>.

Tab. 9. Elektrische Pulverleitfähigkeiten  $\sigma_{RT}$  von 1,2-NcFe (1) und [1,2-NcFe(dib)]<sub>n</sub> (5) im Vergleich mit den entsprechenden 2,3-NcFe-Verbindungen

		$\sigma_{RT}$ [S/cm]	Lit.
1,2-NcFe	(1)	$4 \times 10^{-9}$	
2,3-NcFe		$4 \times 10^{-5}$	7)
[1,2-NcFe(dib)] <sub>n</sub>	(5)	$6 \times 10^{-10}$	
[2,3-NcFe(dib)] <sub>n</sub>		$4 \times 10^{-3}$	7)

1,2-NcFe (1) und [1,2-NcFe(dib)]<sub>n</sub> (5) wurden nach den von uns beschriebenen Verfahren mit Iod dotiert<sup>2,20)</sup>. Tab. 10 zeigt die Raumtemperaturleitfähigkeiten von 1 und 5 verschiedenen Dotierungsgrades einschließlich des Iod-dotierten [2,3-NcFe(dib)]<sub>n</sub>.

Tab. 10. Pulverleitfähigkeiten  $\sigma_{RT}$  von Iod-dotierten (Naphthalocyaninato)eisen-Verbindungen

	$\sigma_{RT}$ [S/cm]	Lit.
1,2-NcFeI <sub>0,85</sub>	$8,3 \times 10^{-6}$	
1,2-NcFeI <sub>1,47</sub>	$2 \times 10^{-5}$	
[1,2-NcFe(dib)I <sub>1,1</sub> ] <sub>n</sub>	$2,1 \times 10^{-4}$	
[1,2-NcFe(dib)I <sub>1,8</sub> ] <sub>n</sub>	$4 \times 10^{-3}$	
[2,3-NcFe(dib)I <sub>0,6</sub> ] <sub>n</sub>	$1 \times 10^{-2}$	7)

Aus den in Tab. 9 aufgeführten Raumtemperatur-Pulverleitfähigkeiten geht hervor, daß [2,3-NcFe(dib)]<sub>n</sub> auch ohne zusätzliche äußere Dotierung durch Iod schon eine vergleichsweise hohe Leitfähigkeit aufweist. Auch die monomere Verbindung 2,3-NcFe liegt beträchtlich über den sonst bei anderen Monomeren, z. B. PcFe, beobachteten Werten<sup>1)</sup>. Zur Erklärung der vergleichsweise hohen Leitfähigkeit von [2,3-NcFe(dib)]<sub>n</sub> nehmen wir an, daß das 2,3-NcFe-System schon in „dotierter“ Form vorliegt, d. h. bereits durch Luft-sauerstoff teilweise oxidiert worden ist. Darauf weist auch das niedrige Oxidationspotential von 2,3-NcFe hin<sup>6b)</sup>. 1,2-NcFe (1), aber auch [1,2-NcFe(dib)]<sub>n</sub>, zeigen beide eine nur sehr geringe Leitfähigkeit. Bei 5 wird nicht einmal die an anderen vergleichbaren überbrückten Systemen beobachtete Leitfähigkeitssteigerung in undotierter Form gegenüber den entsprechenden Monomeren beobachtet<sup>1)</sup>. Eine Erklärung könnte darin liegen, daß bei 1,2-NcFe ein Isomergemisch vorliegt, dessen unterschiedliche Symmetrien in der Polymerkette zu Störungen in der Bandstruktur und damit zum Absinken der Leitfähigkeit führt. Das vergleichsweise hohe Oxidationspotential von 1,2-NcFe (1) hat zur Folge, daß eine Dotierung durch Luftsauerstoff besonders auch bei 5 nicht eintreten kann.

Wie aus Tab. 10 hervorgeht, lassen sich sowohl 1 als auch 5 mit Iod oxidativ dotieren, wobei Verbindungen verschiedenen Dotierungsgrades erhalten werden können. Wie er-

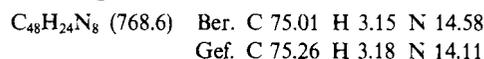
wartet, zeigt dabei die überbrückte Verbindung 5 den höchsten Anstieg der Leitfähigkeit, bei Maximaldotierung wird mit  $\sigma_{RT} = 4 \times 10^{-3}$  S/cm ein Wert erreicht, der im oberen Halbleiterbereich liegt.

## Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen werden, soweit nicht anders erwähnt, unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff durchgeführt. Für die spektroskopischen Untersuchungen wurden die folgenden Geräte verwendet: NMR-Spektren: Bruker WH 90 (<sup>1</sup>H, 90 MHz), Bruker WM 400 (<sup>1</sup>H, 400 MHz). – IR-Spektren: Perkin-Elmer 398. – TG/DTG/DTA: Netzsch Simultan-Thermoanalysegerät STA 429. – UV/VIS-Spektren: Perkin-Elmer Lambda 5.

1,4-Diisocyanbenzol<sup>23)</sup> und 1,2-Dicyannaphthalin<sup>9)</sup> wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. *t*-BuNC, *c*-HxNC und bzNC sind kommerziell erhältlich und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

(1,2-Naphthalocyaninato)eisen(II) (1): Unter N<sub>2</sub> werden 5.34 g (30 mmol) 1,2-Dicyannaphthalin<sup>9)</sup> in 30 ml 1-Chlornaphthalin langsam auf 250°C erhitzt, wobei das Dicyannaphthalin in Lösung geht. Bei dieser Temperatur tropft man innerhalb 45 min eine Lösung von 2.12 g (1.4 ml) Fe(CO)<sub>5</sub> in 20 ml 1-Chlornaphthalin zu und läßt anschließend noch 1 h weiterreagieren. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt und der Rückstand mit Toluol gewaschen. Anschließend wird zunächst mit 1 N HCl, dann mit 1 N NaOH ausgekocht und nacheinander mit Wasser, Ethanol, Toluol und Ether ausgewaschen. Man erhält 2.6 g (31%) eines schwarzgrünen Pulvers, das i. Vak. bei 100°C getrocknet wird.



Bis(tert-butylisocyanid)-(1,2-naphthalocyaninato)eisen, 1,2-NcFe(*t*-BuNC)<sub>2</sub> (2), Bis(cyclohexylisocyanid)-(1,2-naphthalocyaninato)eisen, 1,2-NcFe(*c*-HxNC)<sub>2</sub> (3), Bis(benzylisocyanid)-(1,2-naphthalocyaninato)eisen, 1,2-NcFe(*bz*NC)<sub>2</sub> (4): 200 mg (0.26 mmol) 1,2-NcFe werden mit 1–1.2 ml des jeweiligen Liganden versetzt und mehrere Stunden bei 50–60°C gerührt. Es wird abgesaugt und gut mit Methanol gewaschen. Zur weiteren Reinigung wird über Kieselgel mit Chloroform als Laufmittel chromatographiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird i. Vak. bei 70°C getrocknet.

Reaktionsbedingungen:	Temp.	Zeit	Ausb.
<b>2</b>	60°C	40 h	79%
<b>3</b>	50°C	60 h	83%
<b>4</b>	60°C	24 h	89%
<b>2:</b> C <sub>58</sub> H <sub>42</sub> FeN <sub>10</sub> (934.9)	Ber. C 74.52 H 4.53 N 14.98 Gef. C 74.11 H 4.63 N 14.84		
<b>3:</b> C <sub>62</sub> H <sub>46</sub> FeN <sub>10</sub> (987.0)	Ber. C 75.61 H 4.50 N 14.22 Gef. C 74.98 H 5.24 N 13.72		
<b>4:</b> C <sub>64</sub> H <sub>38</sub> FeN <sub>10</sub> (1002.9)	Ber. C 76.80 H 3.63 N 14.00 Gef. C 77.35 H 4.06 N 13.78		

$\mu$ -(1,4-Diisocyanbenzol)-(1,2-naphthalocyaninato)eisen(II), [1,2-NcFe(dib)]<sub>n</sub> (5): 400 mg (0.52 mmol) 1,2-NcFe werden mit 500 mg (3.9 mmol) 1,4-Diisocyanbenzol<sup>23)</sup> in 60 ml Aceton 48 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Rückstand abfiltriert, gut mit Aceton nachgewaschen und i. Vak. bei 60°C getrocknet. Man erhält in fast quantitativer Ausb. ein dunkelviolett Pulver. C<sub>56</sub>H<sub>28</sub>FeN<sub>10</sub> (896.7) Ber. C 75.01 H 3.15 N 15.62. Gef. C 73.68 H 3.55 N 15.13

**Isomerentrennung:** Mit Hilfe von Kieselgel-DC-Platten und  $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$  (6:1) als Laufmittel werden alle Isocyanid-Verbindungen 2–4 in zwei Spots aufgetrennt.

1,2-NcFe(*c*-HxNC)<sub>2</sub> (3) wird in Toluol/ $\text{CCl}_4$  (1:1) gelöst, die Lösung wird filtriert und auf eine Kieselgelsäule (0.04–0.063 mm) aufgetragen. Mit demselben Lösungsmittelgemisch wird flash-chromatographiert. Man erhält zwei Fraktionen (I + II), die nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer spektroskopisch untersucht werden.

- <sup>1)</sup> <sup>1a)</sup> M. Hanack, A. Datz, R. Fay, K. Fischer, U. Keppeler, J. Koch, J. Metz, M. Mezger, O. Schneider, H.-J. Schulze in *Handbook on Conducting Polymers* (T. Skotheim, Hrsg.), Marcel Dekker, New York 1986. — <sup>1b)</sup> M. Hanack, *Chimia* **37** (1983) 238. — <sup>1c)</sup> M. Hanack, *Isr. J. Chem.* **25** (1985) 205.
- <sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> M. Hanack, U. Keppeler, H.-J. Schulze, *Synth. Met.* **20** (1987) 347. — <sup>2b)</sup> U. Keppeler, O. Schneider, W. Stöffler, M. Hanack, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 3679.
- <sup>3)</sup> M. Hanack, A. Leverenz, *Synth. Met.* **22** (1987) 9.
- <sup>4)</sup> <sup>4a)</sup> M. Hanack, S. Deger, U. Keppeler, A. Lange, A. Leverenz, M. Rein, *Synth. Met.* **19** (1987) 739. — <sup>4b)</sup> O. Schneider, M. Hanack, *Angew. Chem.* **95** (1983) 804; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 784.
- <sup>5)</sup> J. Metz, M. Hanack, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 828; A. Datz, J. Metz, O. Schneider, M. Hanack, *Synth. Met.* **9** (1984) 31; M. Hanack, X. Münz, *ibid.* **10** (1985) 357; M. Hanack, C. Hedtmann-Rein, *Z. Naturforsch., Teil B*, **40** (1985) 1087.
- <sup>6)</sup> <sup>6a)</sup> S. Deger, *Dissertation*, Univ. Tübingen, 1986. — <sup>6b)</sup> M. Hanack, S. Deger, *Isr. J. Chem.* **27** (1986) 347.
- <sup>7)</sup> S. Deger, M. Hanack, *Synth. Met.* **13** (1986) 319.
- <sup>8)</sup> E. F. Bradbrook, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1936**, 1744.
- <sup>9)</sup> E. F. Bradbrook, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1936**, 1739.
- <sup>10)</sup> E. G. Meloni, L. R. Ocone, B. P. Block, *Inorg. Chem.* **6** (1967) 424.
- <sup>11)</sup> M. Savy, J. E. Guerschais, J. Sala-Pala, *J. Electrochem. Soc.* **129** (1982) 1409.
- <sup>12)</sup> R. Behnisch, unveröffentlichte Ergebnisse.
- <sup>13)</sup> A. B. P. Lever, J. P. Wilshire, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 1145.
- <sup>14)</sup> P. M. Treichel, *Adv. Organomet. Chem.* **2** (1973) 21.
- <sup>15)</sup> U. Keppeler, W. Kobel, H.-U. Siehl, M. Hanack, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2095.
- <sup>16)</sup> B. A. Frenz, (1978). The ENRAF-NONIUS CAD4-SDP — a Real-Time System for Concurrent X-ray Data Collection and Crystal Structure Determination, in *Computing in Crystallography* (H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. von Koningsveld, G. C. Bassi Eds.), Delft Univ. Press, SDP-PLUS Version 1.1 (1984) and VAXSDP, Version 2.2 (1985).
- <sup>17)</sup> SHELXS-86, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen.
- <sup>18)</sup> N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **39** (1983) 159.
- <sup>19)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52899, des Autors und des Zeitschriftenzititates angefordert werden.
- <sup>20)</sup> U. Keppeler, M. Hanack, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3363.
- <sup>21)</sup> O. Schneider, *Dissertation*, Universität Tübingen, 1983.
- <sup>22)</sup> L. J. van der Pauw, *Philips Techn. Rundschau* **20** (1958) 230.
- <sup>23)</sup> R. Obrecht, R. Herrmann, I. Ugi, *Synthesis* **1985**, 400.

[22/88]