

Synthese von Tetra(2,3-naphtho)porphinatoeisen- und -cobalt-Komplexen

Manfred Rein und Michael Hanack *

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

Eingegangen am 11. März 1988

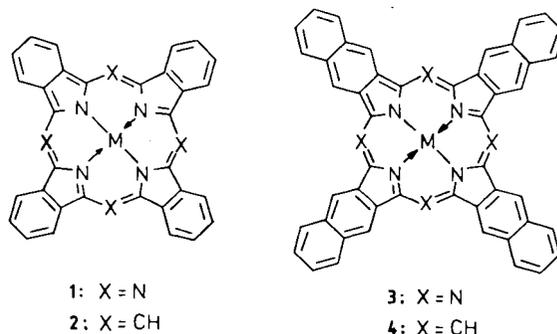
2,3-Naphthalindicarbonsäureanhydrid (**8**) reagiert mit Essigsäureanhydrid zu 3-Oxonaphtho[2,3-*c*]furan-1(3*H*)-ylidenessigsäure (**9**), die mit Ammoniak in das Lactam **10** bzw. **11** übergeführt wird. Durch Abspaltung von H₂O und CO₂ aus **10** entsteht das Benzisoidolderivat **12** (Schema). Durch Umsetzung von **10**, **11** oder **12** mit Zinkacetat wird Tetra(2,3-naphtho)porphinatozink (2,3-TNPZn) (**13**) und daraus mit Trifluormethansulfonsäure durch Demetallierung Tetra(2,3-naphtho)porphin (2,3-TNP_H) erhalten. Aus 2,3-TNP_H wird mit Cobalt(II)-acetat in Pyridin Tetra-(2,3-naphtho)porphinatocobalt(II) (2,3-TNP_{Co}) gewonnen, das mit KCN zum pentakoordinierten 2,3-TNP_{Co}CN (**14**), mit SOCl₂ zu 2,3-TNP_{Co}Cl (**15**) reagiert. Tetra(2,3-naphtho)porphinatoeisen(II) (2,3-TNP_{Fe}) entsteht bei der Reaktion von 1-[2,3-Dihydro-1-hydroxy-3-oxo-(1*H*)-benz[*f*]isindol]essigsäure-dihydrat (**10**) mit Eisen(II)-acetat. Aus 2,3-TNP_{Fe} werden die monomeren, bisaxial substituierten Komplexe 2,3-TNP_{Fe}L₂ mit L = py (**16**), *c*-HxNC (**17**) und dib (**18**) hergestellt und durch spektroskopische Methoden charakterisiert. Durch Umsetzung von 2,3-TNP_{Fe} mit linearen zweizähligen Liganden werden die überbrückten Verbindungen [2,3-TNP_{Fe}(L)]_n mit L = dib und pyz gewonnen. Infolge des niedrigen Oxidationspotentials des Makrocyclus zeigen alle hier dargestellten Tetra(2,3-naphtho)porphinato-Verbindungen vergleichsweise hohe Pulverleitfähigkeiten.

Die Verknüpfung makrocyclischer Übergangsmetallkomplexe (MacM) über lineare zweizählige Brückenliganden L stellt ein von uns entwickeltes Aufbauprinzip für elektrisch leitfähige Verbindungen dar¹⁾. Zum Aufbau solcher Koordinationspolymere -MacM-L-MacM- sind verschiedene Makrocyclen geeignet, wobei Phthalocyanine **1** aufgrund ihrer leichten Zugänglichkeit besonders häufig Verwendung finden²⁾. Die Leitfähigkeit in den überbrückten Koordinationspolymeren läßt sich durch Austausch der Azabrücken im Phthalocyanin gegen Methinbrücken oder auch durch eine Vergrößerung des π-Elektronensystems des Makrocyclus beeinflussen. Beides führt zu einer Erniedrigung des Oxidationspotentials des Metallmakrocyclus. Die resultierenden Tetrabenzoporphyrin- (TBPM, **2**)³⁾ bzw. Naphthalocyanin- (NcM, **3**)⁴⁾-Komplexe -TBPM-L-TBPM-L- und -NcM-L-NcM-L- unterscheiden sich charakteristisch in ihren elektrischen Eigenschaften von den entsprechenden überbrückten Phthalocyaninkomplexen -PcM-L-PcM-L-.

Wir berichten hier über die Synthese und Charakterisierung von monomeren und verbrückten Eisen(II)- und Cobalt(II)- und -(III)-Komplexen des Tetra(2,3-naphtho)porphins (2,3-TNP) (**4**), eines makrocyclischen Liganden, in dem beide Möglichkeiten zur Absenkung des Oxidationspotentials realisiert sind.

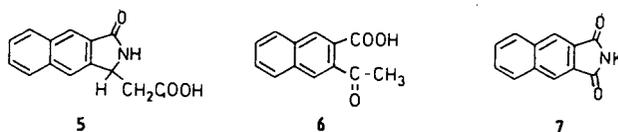
Synthesis of Iron and Cobalt Complexes of Tetra(2,3-naphtho)porphine

2,3-Naphthalenedicarboxylic anhydride (**8**) reacts with acetic anhydride to yield 3-oxonaphtho[2,3-*c*]furan-1(3*H*)-ylidene acetic acid (**9**). By treatment with ammonia, **9** is converted into the lactams **10** and **11**. Cleavage of H₂O and CO₂ from **10** gives the benzisoidole derivative **12** (Scheme). Tetra(2,3-naphtho)porphinatozinc (2,3-TNPZn) (**13**) is obtained by reaction of **10**, **11**, or **12** with zinc acetate; metal-free tetra(2,3-naphtho)porphine (2,3-TNP_H) is formed when **13** is demetallated by trifluoromethanesulfonic acid. 2,3-TNP_{Co} is obtained by reaction of 2,3-TNP_H with cobalt(II) acetate in pyridine and converted into the pentacoordinated 2,3-TNP_{Co}CN (**14**) and 2,3-TNP_{Co}Cl (**15**) by treatment with KCN and SOCl₂, respectively. Reaction of 1-[2,3-dihydro-1-hydroxy-3-oxo-(1*H*)-benz[*f*]isindole]acetic acid dihydrate (**10**) with iron(II) acetate yields tetra(2,3-naphtho)porphinatoiron(II) (2,3-TNP_{Fe}). Monomeric, bisaxially substituted complexes 2,3-TNP_{Fe}L₂ with L = py (**16**), *c*-HxNC (**17**), and dib (**18**) are prepared from 2,3-TNP_{Fe} and characterized spectroscopically. The bridged compounds [2,3-TNP_{Fe}(L)]_n with L = dib and pyz are prepared by reaction of 2,3-TNP_{Fe} with these linear bidentate ligands. As a result of the low oxidation potential of the macrocycle, all of the tetra(2,3-naphtho)porphinato compounds prepared here show comparatively high powder conductivities.



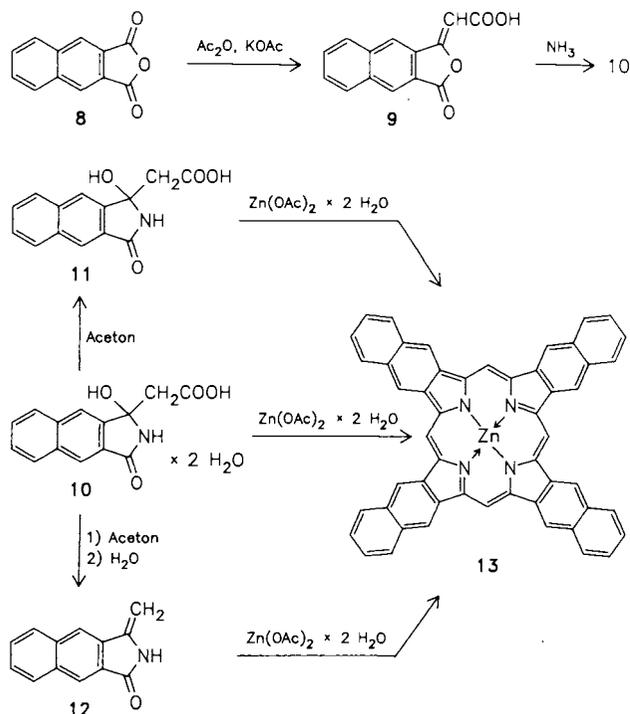
Synthese und Charakterisierung von 2,3-TNPZn (**13**)

Der einzige bisher bekannte Metallkomplex des Tetra(2,3-naphtho)porphins ist das 2,3-TNPZn (**13**)⁵⁾, von dem jedoch nur UV/VIS-Daten veröffentlicht sind. **13** wurde auf verschiedene Weise hergestellt⁶⁾, wobei jeweils Zn(OAc)₂ × 2 H₂O entweder mit dem Isoindol-Derivat **5**, mit 3-Acetyl-2-naphthoesäure (**6**) oder unter verschiedenen Bedingungen mit Kalium-naphthalin-2,3-dicarboximid (**7**) umgesetzt wurde.



Anders als beschrieben haben wir zur Synthese von 2,3-TNPZn (13) den im Schema angegebenen Weg eingeschlagen.

Schema



2,3-Naphthalindicarbonsäureanhydrid (8)⁷⁾ reagiert mit Essigsäureanhydrid unter KOAc-Katalyse⁸⁾ zu 9, welches mit wäbrigem Ammoniak in das Lactam 10 übergeführt wird. Dabei wird ein Molekül Wasser an die C=CHCOOH-Gruppe in 9 addiert. Das Lactam 10 enthält zwei Moleküle Kristallwasser und ist in Aceton zunächst gut löslich, jedoch beginnt nach kurzer Zeit ein Niederschlag auszufallen. Das ausgefällte Produkt 11 enthält nach dem in der Thermoanalyse gefundenen Massenverlust kein Kristallsolvens mehr, ist aber sonst identisch mit 10. Versetzt man die acetonische Lösung von 10 mit Wasser, so setzt spontan Gasentwicklung ein. Unter gleichzeitiger Abspaltung von CO₂ und H₂O bildet sich 2,3-Dihydro-3-methylen-(1*H*)-benz[*f*]isoindol-1-on (12). Auch 12 ist, ebenso wie 10 und 11, als Ausgangsprodukt zur Synthese von 2,3-TNPZn (13) geeignet.

Die Darstellung von 13 erfolgt in einer Feststoffreaktion von 10, 11 oder 12 mit Zn(OAc)₂ × 2 H₂O bei 350°C. 2,3-TNPZn (13) fällt als dunkelgrünes, luftstabiles Pulver an, das sich in koordinierenden, organischen Lösungsmitteln wie Pyridin oder DMF löst.

Charakteristisch für das IR-Spektrum von 13 sind vier starke C-H-out-of-plane-Schwingungen bei 869, 827, 739 und 717 cm⁻¹, die nahezu lagegleich in allen von uns dargestellten 2,3-TNP-Metallkomplexen wiederkehren. Im Massenspektrum von 13, das nur mit FD-Technik erhältlich ist, findet sich der [M⁺]-Peak bei *m/z* = 772 mit Isotopenpeaks bei *m/z* = 774 und *m/z* = 776. Das UV/VIS-Spektrum in DMF zeigt die beschriebenen Absorptionen⁶⁾ bei 699, 665, 639 und 440 nm.

Synthese und Charakterisierung von 2,3-TNPZn

Metallfreies Tetra(2,3-naphtho)porphin (2,3-TNPZn) ist die Schlüsselverbindung zur Darstellung weiterer 2,3-TNP-Metall-Komplexe. Im Fall des Tetrabenzoporphyrins läßt sich die freie Base TBPZn durch Demetallierung des Zink-Komplexes TBPZn entweder mit konz. Schwefelsäure⁹⁾ oder mit Trifluoressigsäure¹⁰⁾ erhalten. Beide Methoden versagen jedoch beim 2,3-TNPZn (13), wie auch weitere, an anderen Porphinen beschriebene Varianten¹¹⁾ zur Demetallierung keinen Erfolg bringen.

Ursache hierfür ist das niedrige Oxidationspotential des 2,3-TNP-Systems. Wie cyclische Voltammetriemessungen in Pyridin zeigen, erfolgt die erste Oxidation des Makrocyclus im 2,3-TNPZn (13) bereits bei 0.23 V. Der entsprechende Elektronenübergang im TBPZn¹²⁾ bzw. PcZn¹³⁾ findet erst bei 0.47 bzw. 0.68 V statt. Vergleichbare Ergebnisse werden auch bei den Eisenverbindungen erhalten¹²⁾. Infolge seines niedrigen Oxidationspotentials wird der Makrocyclus in 13 bei Einwirkung von Schwefel- bzw. Trifluoressigsäure selbst unter Schutzgas zum Radikalkation oxidiert. Die Oxidation läßt sich durch UV/VIS-Spektroskopie nachweisen. Man findet im Spektrum der Reaktionslösung von 13 Absorptionen bei 635, 482, 431 und 385 nm und damit dieselben Übergänge wie bei einer mit Iod oxidierten Probe des 2,3-TNPZn (13).

Führt man die Umsetzung von 13 in Trifluormethansulfonsäure durch, so tritt bei Raumtemperatur innerhalb von 15 Minuten vollständige Demetallierung ein. 2,3-TNPZn, das als feines, dunkelgrünes, an der Luft stabiles Pulver erhalten wird, ist in organischen Lösungsmitteln nicht löslich.

Im IR-Spektrum von 2,3-TNPZn findet man als charakteristische Bande die Absorption der NH-Valenzschwingung bei 3305 cm⁻¹. Das Massenspektrum weist den [M⁺]-Peak bei *m/z* = 710 in nur geringer Intensität auf. Das UV/VIS-Spektrum spiegelt die verminderte Symmetrie des 2,3-TNPZn im Vergleich zum 2,3-TNPZn (13) wider. Unter Voraussetzung einer planaren Struktur des Makrocyclus reduziert sich die Symmetrie von D_{4h} nach D_{2h}. Die Folge ist eine Aufspaltung der Q-Bande nach 722 und 703 nm und der B-Bande nach 457, 429 und 407 nm.

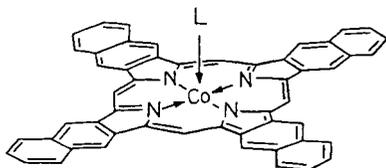
Synthese und Charakterisierung von 2,3-TNPZn, 2,3-TNPZnCo, 2,3-TNPZnCoCN (14) und 2,3-TNPZnCoCl (15)

In Analogie zum TBP-System^{3b)} wird 2,3-TNPZnCo durch Umsetzung von 2,3-TNPZn mit Co(OAc)₂ × 4 H₂O in siedendem Pyridin gewonnen. Man erhält nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung ein dunkelgrünes Pulver, das in koordinierenden Lösungsmitteln löslich ist.

Im IR-Spektrum von 2,3-TNPZnCo findet man, bis auf die Verschiebung einiger Banden bis zu zehn Wellenzahlen, keine charakteristischen Unterschiede zum Spektrum des 2,3-TNPZn (13). Ein Massenspektrum ist auch bei 2,3-TNPZnCo nur mittels der FD-Technik zu erhalten, der [M⁺]-Peak bei *m/z* = 767 ist somit das einzige Signal. Im UV/VIS-Spektrum erscheinen die vier Absorptionen bei 689, 658, 632 und 425 nm. Das ESR-Spektrum von 2,3-TNPZnCo zeigt ein axiales Signal mit *g*_{||} = 2.42 und *g*_⊥ = 1.99.

Die Umsetzung von 2,3-TNPZnCo mit KCN unter der oxidierenden Wirkung von Luftsauerstoff sollte, wie bei Phthalocyaninatocobalt (PcCo)¹⁴⁾, Tetrabenzoporphyrinatocobalt (TBPZnCo)^{3b)} und 2,3-Naphthalocyaninatocobalt (2,3-

NcCo)^{4a)} zu einem monomeren Cyanidkomplex der Zusammensetzung $K[2,3\text{-TNPCo(CN)}_2]$ führen, der das Zentralmetall in der Oxidationsstufe +III, den Makrocyclus in der formalen Oxidationsstufe -II enthält. Infolge der leichten Oxidierbarkeit des Makrocyclus in 2,3-TNPCo nimmt die Reaktion jedoch einen anderen Verlauf. Unter Addition nur einer Cyanidgruppe erhält man den sauerstoffdotierten, pentakoordinierten Komplex 2,3-TNPCoCN (**14**). Die Elementaranalyse einer Probe ergibt einen Sauerstoffgehalt von 2.65% entsprechend 1.35 Formeleinheiten pro Molekül 2,3-TNPCoCN (**14**).



14: L = CN

15: L = Cl

2,3-TNPCoCN (**14**) ist aufgrund der freien Koordinationsstelle am Zentralmetall in koordinierenden Lösungsmitteln löslich.

Als Folge der Oxidation des Makrocyclus treten im IR-Spektrum von **14** im Vergleich zu 2,3-TNPCo deutliche Veränderungen auf. Im Bereich der Gerüstschwingungen wird das Spektrum bandenärmer, dafür erscheinen zusätzliche Banden bei 1585, 1515, 1498, 1271, 912, 873 und 747 cm^{-1} . Die Absorption der Nitrilgruppe findet sich als Bande schwacher Intensität bei 2123 cm^{-1} . Im UV/VIS-Spektrum von **14** verschiebt sich die Lage der Q-Bande, verglichen mit 2,3-TNPCo, nur um 13 nm auf 702 nm. Im Bereich der B-Bande sind die Änderungen wesentlich signifikanter. Während die Absorption bei 425 nm völlig verschwindet, treten zwei neue Banden bei 488 und 456 nm auf. Zwei weitere Absorptionen geringerer Intensität finden sich bei 670 und 642 nm. Im FD-Massenspektrum von **14** erfolgt unter den Meßbedingungen keine Abspaltung des axialen Cyanidliganden, so daß der $[M^+]$ -Peak von **14** bei $m/z = 793$ erhalten wird. Zusätzlich wird bei $m/z = 767$ der Metallmakrocyclus 2,3-TNPCo detektiert. Die polykristalline Substanz zeigt im ESR-Spektrum kein Co^{2+} -Signal mehr, es tritt lediglich eine scharfe Absorption im Bereich des freien Elektrons bei $g = 2.0031$ auf, die durch die Oxidation des Makrocyclus hervorgerufen wird.

Eine drastische Methode zur Oxidation des Zentralmetalls in Metallmakrocyclen ist die Umsetzung mit Thionylchlorid in Nitrobenzol¹⁵⁾. Sie führt bei PcCo und TBPCo zu Verbindungen mit jeweils zwei axialen Chlorliganden, PcCoCl_2 ¹⁵⁾ bzw. TBPCoCl_2 ¹⁶⁾. Die Existenz der pentakoordinierten Verbindung $\text{Pc}^{2-}\text{Co}^{3+}\text{Cl}$ ist umstritten; eine Vorschrift zur Synthese dieser Verbindung¹⁷⁾ erwies sich als nicht reproduzierbar, sondern ergab ebenfalls $\text{Pc}^-\text{Co}^{3+}\text{Cl}_2$ ¹⁸⁾. Extrahiert man PcCoCl_2 mit Pyridin, so entsteht die gemischtkoordinierte Spezies PcCo(py)Cl , die ein zweites Molekül Pyridin als Solvens enthält^{18,19)}.

Die Umsetzung von 2,3-TNPCo mit SOCl_2 ist nur bei Temperaturen um 8°C dicht über dem Schmelzpunkt von Nitrobenzol möglich, da bei höheren Temperaturen Ringchlorierung eintritt. Sie führt unter diesen Bedingungen unter Anlagerung nur eines Chlorid-Ions zu der pentakoordinierten Spezies 2,3-TNPCoCl (**15**), in der der Makrocyclus

durch Sauerstoffoxidation als Radikalkation vorliegt. **15** fällt als schwarzgrünes Pulver an, das in Lösung nicht stabil ist und, wie sich durch UV/VIS-Spektroskopie verfolgen läßt, unter Abspaltung des axialen Liganden wieder in 2,3-TNPCo übergeht.

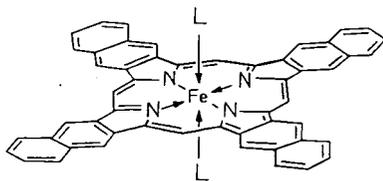
Mißt man das UV-Spektrum von **15** sofort nach dem Lösen in DMF, so findet man Absorptionen bei 696, 665, 636, 455 und 441 nm. Im IR-Spektrum erscheinen die Banden des Radikalkations in ähnlicher Lage wie bei 2,3-TNPCoCN (**14**), es treten lediglich Abweichungen bis zu zehn Wellenzahlen sowie teilweise unterschiedliche Intensitäten auf. Das ESR-Spektrum von **15** weist ein axiales Signal mit $g_{\parallel} = 2.47$ und $g_{\perp} = 2.00$ auf, das von einem schwachen isotropen Signal bei $g = 2.0028$ überlagert wird. Ein Massenspektrum von 2,3-TNPCoCl (**15**) läßt sich nicht erhalten, so daß ein direkter Beweis für die Existenz dieser Verbindung nicht möglich ist. Setzt man **15** mit KCN um, so wird der axiale Ligand ausgetauscht und man erhält, wie sich durch das Massenspektrum zeigen läßt, 2,3-TNPCoCN (**14**).

Synthese und Charakterisierung von 2,3-TNPFe und monomeren Bisaddukten 2,3-TNPFeL₂

Die bei Porphinderivaten oft angewandte Methode, zur Synthese von Metallmakrocyclen die Metalle in den bereits vorgebildeten Makrocyclus einzuführen, ergibt für 2,3-TNPFe nur minimale Ausbeuten. 2,3-TNPFe kann besser direkt aus **10** oder **7** und frisch hergestelltem Fe(OAc)_2 dargestellt werden. Aus dem tiefschwarzen Reaktionsprodukt wird 2,3-TNPFe mit Pyridin als 2,3-TNPFe(py)₂ (**16**) herausgelöst und durch Flashchromatographie gereinigt. Durch Zugabe von Diethylether läßt sich **16** bei -30°C als 2,3-TNPFe(py)₂ × Et₂O ausfällen. **16** × Et₂O ist ein dunkelblaues, an der Luft stabiles Pulver, das unzersetzt nur in Pyridin löslich ist. In nicht koordinierenden Lösungsmitteln wie CHCl_3 oder 1-Chlornaphthalin erfolgt Abspaltung der Pyridinliganden unter Bildung von Oxidationsprodukten.

Im IR-Spektrum von **16** findet man neben den Banden des Makrocyclus zusätzliche Absorptionen des axial koordinierten Pyridins bei 1576, 1485, 1445, 1420, 758, 704 und 690 cm^{-1} . Im UV/VIS-Spektrum erfolgen die Übergänge bei 684, 624 und 421 nm. Das FD-Massenspektrum zeigt 3 Peaks bei $m/z = 764, 765$ und 766 und somit lediglich die Masse des Metallmakrocyclus. Die gute Löslichkeit von **16** in Pyridin erlaubt die Aufnahme eines ¹H-NMR-Spektrums. Die Protonen der äußeren Benzolringe bilden ein typisches AA'BB'-Spin-System bei 7.84 und 8.68 ppm, die Protonen der inneren Benzolringe liefern ein Singulett bei 10.16 ppm. Die Resonanz des Methinprotons ist erwartungsgemäß noch weiter tiefelfeldverschoben und erscheint bei 11.42 ppm. Das Thermogramm von **16** entspricht mit einem Gesamtgewichtsverlust von 23.4% der Abspaltung von zwei Molekülen Pyridin und einem Molekül Ether. Die Abspaltung erfolgt in zwei Stufen, wobei in der ersten Stufe mit Maximum bei 140°C das Kristallsolvens und ein Molekül Pyridin abgespalten wird. Das zweite Molekül Pyridin spaltet in einer anschließenden zweiten Stufe mit Maximum bei 168°C ab. Beide Abspaltungen sind endotherm, als Rückstand verbleibt 2,3-TNPFe. Dieses läßt sich analytisch nur anhand des IR-Spektrums von 2,3-TNPFe(py)₂ × Et₂O (**16**) unterscheiden. Im Gegensatz zu **16** ist 2,3-TNPFe jedoch an der Luft nicht stabil; man findet im IR-Spektrum nach wenigen Tagen Banden, die von Oxidationsprodukten herrühren.

Durch Umsetzung mit koordinationsfähigen Liganden L lassen sich zwei weitere bisaxial substituierte Verbindungen der Zusammensetzung $2,3\text{-TNPFeL}_2$ gewinnen.



- 16: L = Pyridin (py)
 17: L = Cyclohexylisocyanid (c-HxNC)
 18: L = Diisocyanobenzol (dib)

Durch Umsetzung von $2,3\text{-TNPFe}$ mit Cyclohexylisocyanid (c-HxNC) bei 60°C wird $2,3\text{-TNPFe(c-HxNC)}_2$ (**17**) gewonnen. Nach säulenchromatographischer Reinigung erhält man ein dunkelgrünes, luftstabiles Pulver, das in Chloroform gut, in anderen Lösungsmitteln nur mäßig löslich ist.

Im IR-Spektrum von **17** findet man neben den üblichen Absorptionen des Makrocyclus die dominierende Bande der Isocyanidgruppe bei 2131 cm^{-1} . Im UV/VIS-Spektrum treten Übergänge bei $686, 655, 632, 447$ und 409 nm auf. Das Thermogramm belegt die Abspaltung der Liganden in einer Stufe zwischen 160 und 255°C ; der Massenverlust beträgt 22.1% (ber. 22.2%) (endotherm).

Die Darstellung von $2,3\text{-TNPFe(dib)}_2$ (**18**) gelingt durch Reaktion von $2,3\text{-TNPFe}$ mit *p*-Diisocyanobenzol (dib) in Methanol als Lösungsmittel bei Raumtemperatur. **18** ist ein schwarzgrünes, luftstabiles Pulver, das in organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. Bei höheren Temperaturen entsteht, auch mit einem hohen Überschuß des Liganden, die überbrückte Verbindung $[2,3\text{-TNPFe(dib)}]_n$.

Im IR-Spektrum von **18** erscheint die Isocyanidbande bei 2097 cm^{-1} . Das freie dib-Molekül absorbiert bei 2130 cm^{-1} . Die Verschiebung der Isocyanidbande in **18** zu niedrigeren Wellenzahlen zeigt, daß Diisocyanobenzol hier nicht nur als σ -Donor fungiert, sondern auch ein starkes π -Akzeptorverhalten aufweist. Dies führt wegen zunehmender Population von antbindenden π -Orbitalen der Isocyanidgruppe zu einer Schwächung der NC-Bindung und zur Erniedrigung der Valenzfrequenz.

Synthese und Charakterisierung der überbrückten Komplexe $[2,3\text{-TNPFe(L)}]_n$, (L = dib, pyz)

Durch Umsetzung von $2,3\text{-TNPFe}$ mit linearen, zweizähligen Liganden lassen sich die überbrückten Verbindungen $[2,3\text{-TNPFe(L)}]_n$ mit L = dib und L = pyz erhalten. Die Darstellung von $[2,3\text{-TNPFe(dib)}]_n$ erfolgt in siedendem CHCl_3 mit einem geringen Überschuß des Liganden. $[2,3\text{-TNPFe(dib)}]_n$ fällt als schwarzgrünes Pulver an, das in organischen Lösungsmitteln nicht löslich ist.

Die signifikante Verschiebung der NC-Valenzschwingung im IR-Spektrum, verglichen mit dem freien Liganden, ist beim überbrückten $[2,3\text{-TNPFe(dib)}]_n$ noch ausgeprägter als bei dem monomeren Komplex **18**. Dies ist bei der Besetzung beider Koordinationsstellen des Diisocyanobenzols in $[2,3\text{-TNPFe(dib)}]_n$ zu erwarten, da hier von zwei Metallzentren π -Elektronendichte auf den Brückenliganden übertragen wird. Die Absorption der NC-Valenzschwingung

erscheint daher bereits bei 2077 cm^{-1} . Weiterhin läßt sich durch Vergleich der IR-Spektren von $2,3\text{-TNPFe(dib)}_2$ (**18**) und $[2,3\text{-TNPFe(dib)}]_n$ mit Hilfe von Symmetriebetrachtungen ein weiterer Hinweis auf die überbrückte Struktur dieser Verbindung finden. Diisocyanobenzol besitzt eine charakteristische, zentrosymmetrische Ringschwingung um 1600 cm^{-1} , die nur dann IR-erlaubt ist, wenn seine Symmetrie (D_{2h}) z. B. durch einzählige Koordination wie in **18** zu C_2 , erniedrigt wird²⁾. Diese Bande tritt im monomeren $2,3\text{-TNPFe(dib)}_2$ (**18**) bei 1598 cm^{-1} auf und zeigt durch ihr Verschwinden beim Übergang zum $[2,3\text{-TNPFe(dib)}]_n$, dessen überbrückte Struktur an.

Pyrazin ist als zweizähliger Ligand prinzipiell sowohl zur Ausbildung eines monomeren Bisadduktes $2,3\text{-TNPFe(pyz)}_2$ als auch einer überbrückten Verbindung $[2,3\text{-TNPFe(pyz)}]_n$ befähigt²⁾. Bei der Umsetzung von $2,3\text{-TNPFe}$ in einer Pyrazinschmelze entsteht aber trotz hohem Ligandenüberschuß stets $[2,3\text{-TNPFe(pyz)}]_n$. Reaktionen von $2,3\text{-TNPFe}$ mit Pyrazin in verschiedenen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur führen zu keinem definierten Produkt.

Das IR-Spektrum von $[2,3\text{-TNPFe(pyz)}]_n$ zeigt zusätzlich zu den Banden von $2,3\text{-TNPFe}$ Absorptionen bei $1491, 1422, 1272, 1068$ und 815 cm^{-1} , die vom Pyrazinliganden herrühren. Ein Hinweis auf eine überbrückte Struktur ist das Fehlen von Banden bei 1210 und 700 cm^{-1} , die aufgrund der erniedrigten Symmetrie des Liganden in monomeren Verbindungen mit endständigem Pyrazin IR-aktiv sind; in Verbindungen mit verbrückendem Pyrazin treten diese Banden nicht auf²⁰⁾. Das UV/VIS-Spektrum in 1-Chlornaphthalin weist Übergänge bei 698 und 423 nm auf. Aufgrund des Thermogramms von $[2,3\text{-TNPFe(pyz)}]_n$ wird mit einem Maximum bei 260°C ein Molekül Pyrazin endotherm abgespalten. Auch dies zeigt die verbrückte Struktur dieser Verbindung an. Eine weitere Stufe zwischen 95 und 160°C entspricht der Abspaltung von im Kristallverband eingelagertem Pyrazin. Man findet etwa $1/3$ Molekül Pyrazin pro Formeleinheit, was gut mit den Werten der Elementaranalyse vereinbar ist.

Mößbauer-Spektren

Von den $2,3\text{-TNPFe}$ -Komplexen wurden zusätzlich ^{57}Fe -Mößbauer-Spektren aufgenommen (Tab. 1)²¹⁾. Das oxidationsempfindliche $2,3\text{-TNPFe(II)}$ zeigt ein einfaches Quadrupoldublett; bei Anwesenheit von Sauerstoff wird jedoch bereits nach kurzer Zeit ein in der Intensität stetig zunehmendes weiteres Dublett beobachtet, das einem noch nicht näher charakterisierten $2,3\text{-TNPFe(III)}$ -Komplex zugeordnet werden kann. Sowohl die Isomerieverschiebung δ als auch die Quadrupolaufspaltung ΔE_Q deuten darauf hin, daß $2,3\text{-TNPFe(II)}$ als Intermediate-Spin-Komplex vorliegt,

Tab. 1. ^{57}Fe -Mößbauer-Daten der $2,3\text{-TNPFe}$ -Komplexe (gemessen bei 293 K , relativ zu Fe)

	δ [mm/s]	ΔE_Q [mm/s]
$2,3\text{-TNPFe}^a$	0.75	1.46
$2,3\text{-TNPFe(pyz)}_2$ (16)	0.37	0.90
$2,3\text{-TNPFe(c-HxNC)}_2$ (17)	0.26	0.28
$2,3\text{-TNPFe(dib)}_2$ (18)	0.23	0.26
$[2,3\text{-TNPFe(dib)}]_n$	0.21	0.33
$[2,3\text{-TNPFe(pyz)} \times 0.33\text{ pyz}]_n$	0.35	0.74

^{a)} Messung unter Ausschluß von O_2 .

wie auch für $(\text{CH}_3)_8\text{TBPFe(II)}$ gezeigt wurde²²⁾. Wie für hexakoordinierte Komplexe zu erwarten²³⁾, zeigen 2,3-TNPF $(\text{py})_2$ (**16**), 2,3-TNPF $(c\text{-HxNC})_2$ (**17**), 2,3-TNPF $(\text{dib})_2$ (**18**), $[\text{2,3-TNPF}(\text{dib})]_n$ und $[\text{2,3-TNPF}(\text{pyz}) \times 0.33 \text{ pyz}]_n$ relativ zu 2,3-TNPF $(\text{py})_2$ eine deutliche Abnahme der Isomerieverschiebung δ und der Quadrupolaufspaltung ΔE_Q . In Analogie zu den entsprechenden PcFe-Verbindungen²³⁾ werden auch hier für den monomeren Komplex 2,3-TNPF $(\text{dib})_2$ (**18**) und die verbrückte Verbindung $[\text{2,3-TNPF}(\text{dib})]_n$ vergleichbare Mößbauer-Parameter gefunden.

Gleichstrom-Pulverleitfähigkeitsmessungen

Die Messung der Gleichstromleitfähigkeiten an gepreßten Pulvern nach der 4-Kontakt-Methode²⁴⁾ ergibt für die Tetra(2,3-naphtho)porphinato-Verbindungen Leitfähigkeiten zwischen 10^{-5} und 10^{-1} S/cm (Tab. 2). Alle 2,3-TNP-Metallkomplexe, auch das metallfreie 2,3-TNPH $_2$, weisen diese vergleichsweise hohen Leitfähigkeiten bereits ohne zusätzliche Dotierung mit Iod auf. Die monomeren unkoordinierten Verbindungen 2,3-TNPM ($M = \text{Zn, Co}$ und Fe) zeigen im Vergleich zu den entsprechenden Phthalocyaninatometallverbindungen PcM ($M = \text{Zn, Co, Fe}$), die Pulverleitfähigkeiten zwischen 10^{-10} und 10^{-13} S/cm^{19,25,29a)} besitzen, um mehrere Größenordnungen höhere Leitfähigkeiten (Tab. 2). Gleiches gilt für das demetallierte 2,3-TNPH $_2$ (Tab. 2), für das im Vergleich zu $\beta\text{-PcH}_2$ ²⁵⁾ eine um zwölf, im Vergleich zu TBPH $_2$ ²⁶⁾ eine um vier Größenordnungen höhere Leitfähigkeit gemessen wird.

Tab. 2. Elektrische Pulverleitfähigkeiten σ_{RT} von Tetra(2,3-naphtho)porphinato-Verbindungen im Vergleich mit Phthalocyaninato- und Tetrabenzoporphinato-Komplexen

Verbindung	σ_{RT} [S/cm]	Lit.
2,3-TNPZn (13)	4×10^{-5}	
PcZn	ca. 10^{-13}	25)
2,3-TNPZnI $_{2,45}$	2×10^{-2}	
2,3-TNPH $_2$	9×10^{-5}	
$\beta\text{-PcH}_2$	ca. 10^{-16}	25)
TBPH $_2$	4×10^{-9}	26)
2,3-TNPH $_2$ I $_{1,2}$	8×10^{-3}	
2,3-TNPCo	5×10^{-4}	
$\beta\text{-PcCo}$	1×10^{-11}	19)
2,3-TNPCoCN (14)	2×10^{-3}	
2,3-TNPCoCl (15)	9×10^{-2}	
2,3-TNPF $(\text{py})_2$	4×10^{-5}	
$\beta\text{-PcFe}$	4×10^{-11}	29a)
2,3-TNPF $(\text{py})_2$	1×10^{-2}	
2,3-TNPF $(\text{py})_2 \times \text{Et}_2\text{O}$ (16)	9×10^{-5}	
2,3-TNPF $(c\text{-HxNC})_2$ (17)	2×10^{-3}	
2,3-TNPF $(\text{dib})_2$ (18)	2×10^{-3}	
$[\text{2,3-TNPF}(\text{dib})]_n$	5×10^{-3}	
$[\text{2,3-TNPF}(\text{dib})\text{I}_{0,56}]_n$	1×10^{-3}	
$[\text{2,3-TNPF}(\text{dib})\text{I}_{2,7}]_n$	7×10^{-5}	
$[\text{2,3-TNPF}(\text{pyz}) \times 0.33 \text{ pyz}]_n$	2×10^{-4}	
$[\text{2,3-TNPF}(\text{pyz}) \times 0.33 \text{ pyz} \times \text{I}_{1,25}]_n$	6×10^{-3}	
$[\text{2,3-TNPF}(\text{pyz}) \times 0.33 \text{ pyz} \times \text{I}_{2,35}]_n$	1×10^{-3}	

Auffällig sind ebenfalls die relativ hohen Pulverleitfähigkeiten der pentakoordinierten Verbindungen 2,3-TNPCoL [$L = \text{CN}$ (**14**) und $L = \text{Cl}$ (**15**)] und der Monomeren 2,3-TNPF $(\text{L})_2$ [$L = c\text{-HxNC}$ (**17**) und $L = \text{dib}$ (**18**)] (Tab. 2).

Die vergleichsweise hohen Leitfähigkeiten der 2,3-TNP-Verbindungen führen wir auf das weiter oben beschriebene niedrigere Oxidationspotential des Tetra(2,3-naphtho)porphinato-Makrocyclus im Vergleich zum Phthalocyanin und Tetrabenzoporphin zurück¹²⁾. Wie wir schon an 2,3-Naphthalocyaninato-Metallverbindungen beobachtet haben²⁷⁾, kommt es auch bei den Tetra(2,3-naphtho)porphinato-Metallverbindungen zu einer Dotierung des Makrocyclus durch Luftsauerstoff. Bei den bisaxial substituierten 2,3-TNPF $(\text{L})_2$ -Derivaten **17** und **18** sowie bei dem überbrückten Komplex $[\text{2,3-TNPF}(\text{dib})]_n$ mit Pulverleitfähigkeiten von $\sigma_{RT} \approx 10^{-3}$ S/cm (Tab. 2) ergibt die Elementaranalyse einen Sauerstoffgehalt von 4–6%; die oben angegebenen spektroskopischen Daten beweisen das Vorliegen von stabilen Radikalkationen für diese Verbindungen.

Auf eine Oxidation des Makrocyclus in den 2,3-TNPF $(\text{L})_2$ -Komplexen bereits durch Luftsauerstoff weisen auch Dotierungsversuche mit Iod bei diesen Verbindungen hin. $[\text{2,3-TNPF}(\text{L})]_n$ ($L = \text{dib}$ und pyz) lassen sich mit Iod wohl noch in $[\text{2,3-TNPF}(\text{L})\text{I}]_n$ ($L = \text{dib, pyz}$) überführen (Tab. 2), der für eine Iodotierung charakteristische Anstieg der Leitfähigkeiten wird aber nicht mehr beobachtet. Bei Dotierung mit größeren Mengen Iod wird, wie zu erwarten, die Anzahl der Ladungsträger und deren Beweglichkeit vermindert^{26,28)}, wodurch die Raumtemperaturleitfähigkeit, wie z. B. am $[\text{2,3-TNPF}(\text{dib})\text{I}_{2,7}]_n$ beobachtet, wieder absinkt (Tab. 2). Obwohl diese Verbindung etwa 28% Iod enthält, das in der Thermogravimetrie erst ab 100°C wieder abgespalten wird, erscheinen im Raman-Spektrum die für I_3^- bzw. I_5^- charakteristischen Absorptionen bei 107 und 167 cm^{-1} nur in sehr geringer Intensität.

Der Anstieg der Leitfähigkeit in 2,3-TNPM ($M = \text{Zn, Fe}$) nach Dotierung mit Iod (Tab. 2) deutet auf das Vorliegen einer Stapelanordnung in den iodotierten Verbindungen hin. Die hohen Leitfähigkeiten von **14**, **15** sowie die nur geringe Zunahme der Leitfähigkeit beim Übergang vom Monomeren **18** zur überbrückten Verbindung $[\text{2,3-TNPF}(\text{dib})]_n$ wären dann verständlich, wenn die Verbindungen **14**, **15**, **17** und **18** infolge der Sauerstoffdotierung des Makrocyclus ebenfalls eine Stapelstruktur ausgebildet hätten. Experimentelle Anhaltspunkte dafür sind aber bisher nicht verfügbar.

Diese Arbeit wurde im Rahmen des *Forschungsschwerpunkts der Universität Tübingen, Nr. 39, Neue Materialien*, durchgeführt.

Experimenteller Teil*)

IR-Spektroskopie: Bruker IFS 48; als Nujol-Verreibung zwischen NaCl-Platten. — ¹H-NMR-Spektroskopie: Bruker WM 400. — ¹³C-NMR-Spektroskopie: Bruker WH 90; Bruker WM 400. — UV/VIS-Spektroskopie: Perkin-Elmer Lambda 5. — ESR-Spektroskopie: Bruker ESP 300. — Massenspektrometrie: Varian MAT 711. — Thermogravimetrie: Netzsch-Simultan-Thermoanalysegerät STA 409. — Cyclische Voltammetrie: PAR 273 Potentiostat/Galvanostat (Fa. EG & G.). Die Verbindungen wurden als gesättigte Lösungen in Pyridin/0.1 N Tetrabutylammoniumperchlorat bei

*) Abkürzungen für Liganden (L): Pyridin (py), Cyclohexylisocyanid ($c\text{-HxNC}$), Diisocyanobenzol (dib), Pyrazin (pyz).

Raumtemperatur unter Stickstoff vermessen. Es wurde eine 3-Elektrodenanordnung verwendet: eine Pt-Scheibenelektrode als Arbeitselektrode (elektroaktive Fläche ca. 2 mm²), ein Pt-Draht als Gegenelektrode und ein Ag-Draht als Bezugslektrode. Nach jeder Messung wurde die Bezugslektrode mit einer gesättigten Kalomel-Elektrode (SCE) korreliert. Die Messungen wurden bei Vorschubgeschwindigkeiten von 50–500 mV s⁻¹ durchgeführt. Als Halbstufenpotential wird das arithmetische Mittel von anodischem und kathodischem Spitzenpotential des Redoxschrittes angegeben. — ⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektroskopie: Elscint AME-30, CMTE MCD 301/8k; Quelle: 10 mCi ⁵⁷Co in Rhodium. Die Spektren wurden bei Raumtemp. im "constant acceleration mode" aufgenommen. Die Eichung erfolgt mit einer Fe-Folie. Die Spektren wurden mit einem Computerprogramm nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate als Lorentzkurven angepaßt. Alle Verbindungen zeigen ein einfaches Quadrupoldublett. Die Isomerieverschiebungen sind auf Eisen als Standard bezogen. — Raman-Spektroskopie: ISA Jobon Yvon, Division d'Instruments S.A.; Laser: CR-3000K Supergraphite Ion Laser Coherent Radiation; Rechner: Nicolet 1280. — C,H,N-Analysen: Carlo-Erba Elemental Analyser 1104; 1106. — Elektrische Leitfähigkeit: Vier-Kontakt-Meßzelle sowie Konstantstromquelle: Eigenbau²⁹; Konstantspannungsquelle: Keithley 240A; Strom- bzw. Spannungsmeßgeräte: Keithley 150B und Digital Multimeter 195.

3-Oxonaphtho[2,3-c]furan-1(3H)-ylidenessigsäure (9): 96 g (0.48 mol) 2,3-Naphthalindicarbonsäureanhydrid werden mit 60 g (0.61 mol) Kaliumacetat und 400 ml Acetanhydrid 45 min bei 150°C umgesetzt. Es entsteht eine braune, zähe Masse, die man unter Rühren auf Raumtemp. abkühlen läßt. Nach Zugabe von 1.2 l heißem Wasser wird 6 h bei Raumtemp. gerührt. Der hellbraune Niederschlag wird abgesaugt, mehrfach mit heißem Wasser und anschließend so oft mit Ethanol gewaschen, bis die Waschlöslichkeit nahezu farblos bleibt. Es wird aus Nitrobenzol umkristallisiert und im Vakuum bei 60°C getrocknet. Ausbeute: 40 g (34%) braune Kristalle, Schmp. 273°C (Zers., -CO₂). — IR (Nujol): 1804 cm⁻¹ (C=O), 1697 (C=O), 1672 (C=O), 1650 (C=C), 1610 (ar-C-C), 1598 (ar-C-C), 1510 (ar-C-C), 1435, 1345, 1334, 1312, 1288, 1251, 1223, 1212, 1179, 1154, 1144, 1096, 1073, 980, 945, 931, 913, 893, 833, 801, 782, 770, 744, 683, 663. — FIR (Polyethylen): 596 cm⁻¹, 538, 468, 395, 334, 266, 245, 204, 184, 156, 125, 71, 55. — ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]DMSO): δ = 6.26 (s, 1H, α-CH), 7.71–7.75 (dd, ³J_{7,6} = ³J_{7,8} = 7.0 Hz, 1H, 7-H), 7.76–7.80 (dd, ³J_{6,5} = ³J_{6,7} = 6.9 Hz, 1H, 6-H), 8.12 (d, ³J_{8,7} = 8.0 Hz, 1H, 8-H), 8.24 (d, ³J_{5,6} = 8.2 Hz, 1H, 5-H), 8.68 (s, 1H, 9-H), 8.72 (s, 1H, 4-H). — ¹³C-NMR (22.62 MHz, [D₆]DMSO): δ = 95.74 (α-C), 120.75 (C-1), 122.35/127.36/128.58/129.16/129.92/130.28 (C-4,5,6,7,8,9), 132.73/134.05/135.81/154.02 (C-3a,4a,8a,9a), 164.87 (C-3), 165.92 (β-C). — MS (70 eV): m/z (%) = 240 (100) [M⁺], 223 (22) [M - OH], 199 (19), 196 (83) [M - CO₂], 171 (5), 155 (82), 139 (48), 127 (38), 126 (62), 63 (22).

C₁₄H₈O₄ (240.2) Ber. C 70.00 H 3.36 Gef. C 70.08 H 3.41

1-[2,3-Dihydro-1-hydroxy-3-oxo-(1H)-benz[f]isoindol]essigsäure-dihydrat (10): 38.5 g (0.16 mol) der Säure **9** werden in 400 ml wäßrigem Ammoniak (40 ml konz. NH₃ in 360 ml H₂O) bei Raumtemp. 1 h gerührt. Anschließend wird durch eine Glasfritte (G4) abgesaugt und das Filtrat mit einem Überschuß halbkonzentrierter Salzsäure versetzt. Der Niederschlag wird nochmals 1 h gerührt, abgesaugt, neutralgewaschen und über Phosphorpentoxid getrocknet. Ausbeute: 35.5 g (76%) gelbes Pulver. — IR (Nujol): 3552 cm⁻¹, 3350 (NH), 3125, 2557, 1704 (C=O), 1655 (C=O), 1637 (C=O), 1595 (ar-C-C), 1509 (ar-C-C), 1462, 1327, 1303, 1221, 1207, 1172, 1127, 1081, 1045, 986, 928, 896, 785, 769, 753, 686, 659, 624. — ¹H-

NMR-, ¹³C-NMR und Massenspektrum stimmen mit denen der wasserfreien Verbindung **11** überein (s.u.). — TG/DTA: Gesamtmasseverlust = 32.9%, ber. 33.4% (-3 H₂O, -CO₂), 60–230°C, endotherm.

C₁₄H₁₅NO₆ (293.3) Ber. C 57.34 H 5.16 N 4.78
Gef. C 57.23 H 5.13 N 4.55

1-[2,3-Dihydro-1-hydroxy-3-oxo-(1H)-benz[f]isoindol]essigsäure (11): 5.2 g (18 mmol) des Dihydrats **10** werden in 400 ml Aceton gelöst und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Dabei fällt **11** als hellgelbes Pulver aus. Zur Vervollständigung der Fällung versetzt man mit 400 ml Petrolether (Sdp. 30–50°C). Nach Stehen für ca. 12 h bei ca. 4°C wird abfiltriert und bei 40°C im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 4.3 g (94%) hellgelbes Pulver. — IR (Nujol): 3404 cm⁻¹ (OH), 3177 (NH), 3058, 2631, 2503, 1728 (C=O), 1706 (C=O), 1654 (C=O), 1637 (C=O), 1594 (ar-C-C), 1509 (ar-C-C), 1433, 1411, 1353, 1340, 1313, 1287, 1252, 1228, 1211, 1177, 1150, 1129, 1080, 922, 903, 809, 781, 768, 754, 684, 621. — FIR (Polyethylen): 621 cm⁻¹, 604, 552, 538, 505, 476, 403, 391, 376, 340, 322, 276, 253, 220, 207, 172, 144, 124, 108, 74, 63. — ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]DMSO): δ = 3.04 (d, |²J| = 15.3 Hz, 1H, α-CH), 3.12 (d, |²J| = 15.5 Hz, 1H, α-CH), 7.55–7.63 (m, 2H, 6,7-H), 8.03 (d, ³J_{8,7} = 7.9 Hz, 1H, 8-H), 8.09 (s, 1H, 9-H), 8.11 (d, ³J_{5,6} = 8.1 Hz, 1H, 5-H), 8.18 (s, 1H, 4-H), 8.84 (s, 1H, N-H). — ¹³C-NMR (22.62 MHz, [D₆]DMSO): δ = 43.73 (α-C), 84.80 (C-1), 121.26/122.41/126.54/127.63/128.48/129.39 (C-4,5,6,7,8,9), 130.43/133.16/135.00/144.53 (C-3a,4a,8a,9a), 167.61 (C-3), 170.34 (β-C). — MS (70 eV): m/z (%) = 257 [M⁺, fehlt], 239 (2) [M - H₂O], 195 (100) [M - H₂O, -CO₂], 180 (8), 168 (9), 166 (10), 153 (7), 140 (15), 139 (12), 127 (8), 126 (21), 97 (5), 84 (25), 70 (24), 69 (12), 63 (9). — FD-MS (50°C, DMSO): m/z = 257 [M⁺], 239 [M - H₂O], 195 [M - H₂O, -CO₂]. — TG/DTA: Gesamtmasseverlust = 24.1%, ber. 24.1% (-H₂O, -CO₂), 120–200°C, endotherm.

C₁₄H₁₁NO₄ (257.2) Ber. C 65.37 H 4.31 N 5.44
Gef. C 65.05 H 4.24 N 5.41

2,3-Dihydro-3-methylen-(1H)-benz[f]isoindol-1-on (12): 1.50 g (5.0 mmol) des Dihydrats **10** werden in 450 ml Aceton gelöst und mit 1.5 l Wasser versetzt, wobei spontan Gasentwicklung einsetzt. Man rührt 15 min bei Raumtemp. und zieht anschließend etwa die Hälfte des Acetons im Rotationsverdampfer ab. Das Produkt fällt in der Kälte in Form von hellgelben Nadeln aus, die nach dem Abfiltrieren bei 50°C im Vakuum getrocknet werden. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Aceton als Elutionsmittel. Ausbeute: 0.63 g (63%) hellgelbe Nadeln. — IR (Nujol): 3176 cm⁻¹ (NH), 3076 (=CH₂), 3036 (ar-C-H), 1718 (C=O), 1710 (C=O), 1649 (C=C), 1611 (ar-C-C), 1589 (ar-C-C), 1508 (ar-C-C), 1409, 1338, 1229, 1211, 1199, 1138, 1119, 1029, 953, 897, 891, 885, 833, 803, 788, 759, 747, 702, 685, 644. — FIR (Polyethylen): 644 cm⁻¹, 602, 538, 469, 436, 386, 338, 298, 255, 202, 184, 128, 95, 72, 63. — ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]DMSO): δ = 4.87 (d, ⁵J_{α-CH,4} = 1.1 Hz, 1H, α-CH), 5.33 (d, ⁵J_{α-CH,4} = 1.0 Hz, 1H, α-CH), 7.59–7.68 (m, 2H, 6,7-H), 8.07 (d, ³J_{5,6} = 7.9 Hz, 1H, 5-H), 8.17 (d, ³J_{8,7} = 8.0 Hz, 1H, 8-H), 8.35 (s, 1H, 4-H), 8.47 (s, 1H, 9-H), 10.72 (s, 1H, NH). — ¹³C-NMR (400 MHz, [D₆]DMSO): δ = 89.09 (α-C), 120.09/123.23/127.24/128.27/128.89/129.88 (C-4,5,6,7,8,9), 128.21/132.93/133.26/135.05/140.30 (C-3,3a,4a,8a,9a), 167.84 (C-1). — MS (70 eV): m/z (%) = 195 (100) [M⁺], 180 (8), 168 (10), 166 (13), 153 (10), 140 (23), 139 (16), 127 (7), 126 (26), 84 (12), 70 (10), 63 (7).

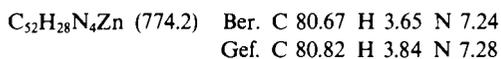
C₁₃H₉NO (195.2) Ber. C 79.98 H 4.65 N 7.17
Gef. C 79.93 H 4.65 N 7.11

Tetra(2,3-naphtho)porphinzink (2,3-TNPZn, 13): a) 23.5 g (80 mmol) des Dihydrats **10** werden mit 26.0 g (120 mmol) Zinkacetat-

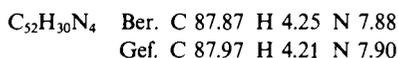
dihydrat innig verrieben und zusammen mit 20 g Molekularsieb (4 Å) in ein Glasgefäß mit Innenthermometer, Gaseinlaß und großem Gasauslaß gefüllt. Das Gefäß wird einige Zeit mit Stickstoff gespült und anschließend in einem vorgeheizten Simon-Müller-Ofen möglichst rasch auf 350°C erhitzt. Man beläßt 1 h bei dieser Temp. und erhitzt anschließend zur Pyrolyse der entstandenen Nebenprodukte eine halbe Stunde auf 500°C. Nach dem Erkalten wird die Schmelze zerkleinert und das Produkt mit Pyridin extrahiert. Man zieht das Lösungsmittel ab und entfernt noch vorhandene Verunreinigungen durch Vakuumsublimation bei 400°C. Ausbeute: 1.0 g (6%) grünes Pulver.

b) Umsetzung von 25.7 g (100 mmol) **11** mit 33.0 g (150 mmol) Zinkacetat-dihydrat in Gegenwart von 25 g Molekularsieb analog Vorschrift a). Ausbeute: 1.6 g (8%).

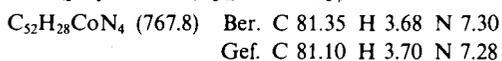
c) Umsetzung von 1.20 g (6.0 mmol) **12** mit 1.60 g (7 mmol) Zinkacetat-dihydrat in Gegenwart von 1 g Molekularsieb analog Vorschrift a). Ausbeute 0.22 g (19%). — IR (Nujol): 3048 cm⁻¹ (CH), 1625, 1563, 1502, 1400, 1356, 1269, 1258, 1212, 1186, 1174, 1144, 1130, 1104, 1026, 1011, 865, 856, 825, 737, 715, 702, 615. — FIR (Polyethylen): 615 cm⁻¹, 505, 464, 415, 292, 200, 98, 73. — FD-MS (50°C, Pyridin): *m/z* = 772, 774, 776 (Zinkisotopenmuster). — UV/VIS (DMF): 699 nm, 665, 639, 440.



Tetra(2,3-naphtho)porphin (2,3-TNPH₂): 2.30 g (3 mmol) **13** werden unter Schutzgas in 40 ml Trifluormethansulfonsäure 15 min bei Raumtemp. gerührt. Die violette Lösung wird filtriert, auf 1.2 l Ethanol/Wasser (1:1) gegeben und durch Zugabe von festem Soda neutralisiert. Das Produkt wird abzentrifugiert, mehrmals mit Wasser gewaschen und bei 100°C im Vakuum getrocknet. Verunreinigungen werden durch Vakuumsublimation bei 400°C entfernt. Ausbeute: 1.75 g (82%) grünes Pulver. — IR (Nujol): 3305 cm⁻¹ (NH), 3050 (CH), 1625, 1525, 1501, 1404, 1381, 1351, 1267, 1249, 1220, 1205, 1177, 1137, 1121, 1085, 1068, 1015, 1008, 950, 940, 871, 843, 830, 820, 793, 785, 768, 744, 740, 705, 693, 668, 614. — FIR (Polyethylen): 614 cm⁻¹, 492, 466, 451, 418, 328, 300, 263, 185, 72. — MS (70 eV): *m/z* = 710 [M⁺]. — UV/VIS (DMF): 722 nm, 703, 664, 643, 457, 429, 407.

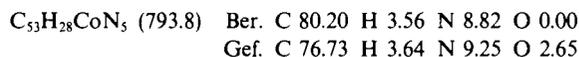


Tetra(2,3-naphtho)porphinatocobalt(II) (2,3-TNPFco): 2.0 g (2.8 mmol) Tetra(2,3-naphtho)porphin werden mit 14 g (56 mmol) Cobalt(II)-acetat-tetrahydrat verrieben und in 800 ml Pyridin 3 d unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird heiß filtriert, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit 800 ml Wasser aufgekocht. Das Rohprodukt läßt sich in Pyridin gelöst, säulenchromatographisch an neutralem Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe IV) reinigen. Ausbeute: 0.7 g (33%) grünes Pulver. — IR (Nujol): 3049 cm⁻¹ (CH), 1624, 1611, 1597, 1518, 1426, 1400, 1356, 1345, 1274, 1259, 1214, 1190, 1172, 1146, 1129, 1101, 1044, 1010, 941, 866, 862, 845, 822, 798, 737, 717, 710, 698, 616. — FIR (Polyethylen): 616 cm⁻¹, 574, 497, 478, 466, 415, 359, 325, 201, 185, 128, 72. — FD-MS (50°C, Pyridin): *m/z* = 767 [M⁺]. — UV/VIS (DMF): 689 nm, 658, 632, 425. — ESR (polykristallin): *g*₁ = 1.99, *g*₂ = 2.42.

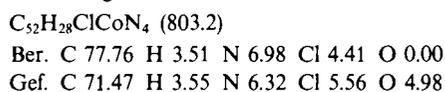


Cyano[tetra(2,3-naphtho)porphinato]cobalt(III) (2,3-TNPFco-CN, **14**): 385 mg (0.5 mmol) Tetra(2,3-naphtho)porphinatocobalt(II) werden zusammen mit 650 mg (10 mmol) Kaliumcyanid in 40 ml Ethanol suspendiert und unter Einleitung eines schwachen Luftstroms 6 h auf 70°C erhitzt. Anschließend wird abgesaugt, mehrmals mit Wasser und Ethanol gewaschen und im Vakuum bei 40°C

getrocknet. Ausbeute: 340 mg (85%) schwarzgrünes Pulver. — IR (Nujol): 3052 cm⁻¹ (CH), 2123 (C≡N), 1585, 1515, 1498, 1418, 1345, 1271, 1260, 1223, 1188, 1159, 1147, 1125, 1113, 1101, 1047, 1012, 979, 952, 912, 874, 863, 819, 747, 739, 715, 616. — FIR (Polyethylen): 615 cm⁻¹, 468, 403, 357, 218, 200, 72. — FD-MS (50°C, DMSO): *m/z* = 793 [M⁺], 767 [M - CN]. — UV/VIS (DMF): 702 nm, 670, 642, 488, 456. — ESR (polykristallin): *g* = 2.0031.

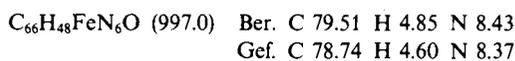


Chloro[tetra(2,3-naphtho)porphinato]cobalt(III) (2,3-TNPFco-Cl, **15**): 270 mg (0.35 mmol) Tetra(2,3-naphtho)porphinatocobalt(II) werden in 5 ml Nitrobenzol auf 8°C abgekühlt. Nach vorsichtiger Zugabe von 0.13 ml (1.80 mmol) Thionylchlorid beläßt man die Reaktionsmischung 3 h bei dieser Temp. Das Produkt wird abfiltriert, mit Nitrobenzol, Ethanol und Ether gewaschen und bei 50°C im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 220 mg (78%) schwarzgrünes Pulver. — IR (Nujol): 3050 cm⁻¹ (CH), 1587, 1516, 1498, 1418, 1344, 1275, 1259, 1223, 1159, 1149, 1126, 1111, 1047, 953, 903, 880, 853, 822, 751, 717, 616. — FIR (Polyethylen): 470 cm⁻¹, 390, 310, 201, 191, 181. — UV/VIS (DMF): 696 nm, 665, 636, 455, 441, 433. — ESR (polykristallin): *g*_⊥ = 2.00, *g*_∥ = 2.47, *g* = 2.0028. — TG/DTA: Gesamtmassenverlust = 4.7%, ber. 4.4% (-Cl), 180 bis 340°C, kein DTA-Signal erkennbar.

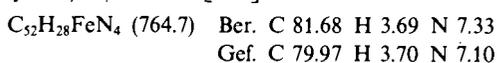


Bis(pyridin)tetra(2,3-naphtho)porphinatoeisen(II) (2,3-TNPFep₂ × Et₂O, **16**): a) Analog zu **13** durch Umsetzung von 23.5 g (80 mmol) **10** mit 17.5 g (0.1 mol) frisch hergestelltem Eisen(II)-acetat. Nach der Extraktion wird die braungrüne Lösung mit der doppelten Menge Ether versetzt und nach 1 h filtriert. Man engt ein und reinigt das Produkt durch Flashchromatographie an desaktiviertem Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe IV) mit Pyridin/Ether (1:3) als Elutionsmittel. Durch Stehen über Nacht bei -30°C in einem Lösungsmittelgemisch Pyridin/Ether (ca. 1:8) läßt sich **16** mit einem Äquivalent Ether als Kristallsolvens ausfällen. Man saugt ab, wäscht mit Ether und trocknet bei 40°C im Vakuum. Ausbeute: 0.64 g (3%) dunkelblaues Pulver.

b) Durch Umsetzung von 8 g (34 mmol) **7** mit 19 g (230 mmol) Natriumacetat und 33 g (190 mmol) Eisen(II)-acetat analog Vorschrift a). Ausbeute: 265 mg (3%). — IR (Nujol): 3047 cm⁻¹ (CH), 1623, 1576, 1506, 1485, 1445, 1420, 1400, 1350, 1270, 1258, 1215, 1188, 1169, 1145, 1130, 1116, 1101, 1069, 1039, 1012, 947, 932, 866, 826, 798, 758, 744, 715, 704, 690, 616. — FIR (Polyethylen): 615 cm⁻¹, 467, 398, 195, 72. — ¹H-NMR (400 MHz, [D₂]Pyridin): δ = 7.84 (8H, 2,3,11,12,20,21,29,30-H), 8.68 (8H, 1,4,10,13,19,22,28,31-H), 10.16 (s, 8H, 5,9,14,18,23,27,32,36-H), 11.42 (s, 4H, 7,16,25,34-H). — FD-MS (50°C, Pyridin): *m/z* = 764 (2,3-TNPFep₂). — UV/VIS (Pyridin): 684 nm, 624, 481, 421. — TG/DTA: Gesamtmassenverlust = 23.4%, ber. 23.3% (-Et₂O, -2 Pyridin), 70–200°C, endotherm.



Tetra(2,3-naphtho)porphinatoeisen(II) (2,3-TNPFep): 500 mg (0.5 mmol) **16** werden im Vakuum 3 h auf 170°C erhitzt. Ausbeute: 360 mg (94%) schwarzblaues Pulver. — IR (Nujol): 3047 cm⁻¹ (CH), 1625, 1562, 1503, 1419, 1396, 1351, 1342, 1258, 1212, 1187, 1169, 1144, 1129, 1099, 1026, 1011, 944, 916, 867, 824, 797, 738, 715, 616. — FIR (Polyethylen): 615 cm⁻¹, 467, 415, 308, 198. — FD-MS (50°C, Pyridin): *m/z* = 764 [M⁺].



Bis(cyclohexylisocyanid)tetra(2,3-naphtho)porphinatoeisen(II) (2,3-TNPFc(c-HxNC)₂, 17): 200 mg (0.26 mmol) Tetra(2,3-naphtho)porphinatoeisen(II) werden unter Stickstoff 20 h bei 60°C in 1 ml (8 mmol) Cyclohexylisocyanid gerührt. Die Suspension wird in 100 ml Methanol aufgenommen, abgesaugt, der Rückstand mit Methanol und Ether gewaschen und bei 50°C im Vakuum getrocknet. Die Reinigung erfolgt durch Flashchromatographie an desaktiviertem Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe IV) mit Chloroform als Elutionsmittel. Ausbeute: 160 mg (63%) dunkelgrünes Pulver. — IR (Nujol): 3048 cm⁻¹ (CH), 2131 (N≡C), 1647, 1631, 1625, 1610, 1586, 1509, 1420, 1404, 1366, 1353, 1323, 1271, 1258, 1215, 1188, 1169, 1145, 1129, 1104, 1040, 1012, 943, 932, 910, 866, 834, 823, 798, 746, 741, 714, 668, 646, 616. — FIR (Polyethylen): 646 cm⁻¹, 616, 544, 506, 469, 421, 324, 287, 263, 194, 181, 112. — UV/VIS (CHCl₃): 686 nm, 655, 632, 447, 409. — TG/DTA: Gesamtmassenverlust = 22.1%, ber. 22.2% (–2 c-HxNC), 160–255°C, endotherm.

C₆₆H₅₀FeN₆ (983.0) Ber. C 80.64 H 5.13 N 8.55
Gef. C 80.49 H 5.59 N 8.22

Bis(1,4-diisocyanobenzol)tetra(2,3-naphtho)porphinatoeisen(II) (2,3-TNPFc(dib)₂, 18): 0.23 g (0.3 mmol) Tetra(2,3-naphtho)porphinatoeisen(II) werden in 20 ml Methanol zusammen mit 0.38 g (3.0 mmol) 1,4-Diisocyanobenzol 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird abgesaugt, mehrmals mit Methanol gewaschen und bei 50°C im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 250 mg (81%) dunkelgrünes Pulver. — IR (Nujol): 3048 cm⁻¹ (CH), 2097 (N≡C), 1624, 1598, 1585, 1510, 1498, 1422, 1403, 1354, 1271, 1258, 1214, 1189, 1170, 1145, 1131, 1104, 1042, 1013, 946, 869, 840, 824, 798, 746, 715, 665, 616. — UV/VIS (1-Chlornaphthalin): 694 nm, 663, 636, 446, 397.

C₆₈H₃₆FeN₈ (1020.9) Ber. C 80.00 H 3.55 N 10.98 O 0.00
Gef. C 75.70 H 3.73 N 9.82 O 4.40

μ-(1,4-Diisocyanobenzol)tetra(2,3-naphtho)porphinatoeisen(II) ([2,3-TNPFc(dib)]_n): 310 mg (0.40 mmol) Tetra(2,3-naphtho)porphinatoeisen(II) werden in 30 ml Chloroform zusammen mit 57 mg (0.44 mmol) 1,4-Diisocyanobenzol 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt, mehrmals mit Aceton gewaschen und bei 50°C im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 320 mg (88%) dunkelgrünes Pulver. — IR (Nujol): 3049 cm⁻¹ (CH), 2077 (N≡C), 1577, 1509, 1498, 1401, 1342, 1270, 1258, 1214, 1188, 1165, 1144, 1104, 1041, 1012, 867, 838, 821, 798, 744, 715, 665, 617. — UV/VIS (DMF): 683 nm, 656, 428.

C₆₀H₃₂FeN₆ (892.8) Ber. C 80.72 H 3.61 N 9.41 O 0.00
Gef. C 72.36 H 3.68 N 8.63 O 6.36

μ-(Pyrazin)tetra(2,3-naphtho)porphinatoeisen(II) ([2,3-TNPFc(pyz) × 0.33 pyz]_n): a) 0.23 g (0.3 mmol) Tetra(2,3-naphtho)porphinatoeisen(II) und 0.80 g (10 mmol) Pyrazin werden in einem zuvor mit Stickstoff gespülten fest verschlossenen Septumfläschchen 24 h bei 80°C gerührt. Überschüssiger Ligand wird anschließend im Vakuum absublimiert. Ausbeute: 0.25 g (95%) dunkelblaues Pulver.

b) Analog Vorschrift a) durch Umsetzung von 0.20 g (0.2 mmol) 16 mit 1.60 g (20 mmol) Pyrazin. Ausbeute: 0.17 g (97%). — IR (Nujol): 3214 cm⁻¹, 3113, 3049 (CH), 1625, 1585, 1510, 1491, 1422, 1401, 1352, 1346, 1272, 1260, 1215, 1189, 1169, 1146, 1127, 1101, 1068, 1041, 1013, 933, 865, 826, 815, 798, 736, 714, 616. — FIR (Polyethylen): 615 cm⁻¹, 463, 418, 304, 211, 130. — UV/VIS (1-

Chlornaphthalin): 698 nm, 423. — TG/DTA: Gesamtmassenverlust = 11.9%, ber. 12.3% (–1.33 pyz), 100–275°C, endotherm.

C_{57.33}H_{33.33}FeN_{6.66} (871.5) Ber. C 79.02 H 3.86 N 10.72
Gef. C 78.78 H 4.06 N 10.58

CAS-Registry-Nummern

7: 114395-04-9 / 8: 716-39-2 / 9: 114395-01-6 / 10: 114395-02-7 / 12: 114395-03-8 / 13: 89509-25-1 / 14: 114394-93-3 / 15: 114394-94-4 / 16: 114422-45-6 / 17: 114394-96-6 / 18: 114394-97-7 / 2,3-TNPH₂: 89543-82-8 / 2,3-TNPcO: 114394-92-2 / 2,3-TNPFc: 114394-95-5 / 2,3-TNPFc(dib)_n: 114422-47-8 / 2,3-TNPFc(pyz)_n: 0.33 pyz: 114395-00-5 / 2,3-TNPFcI_{1.7}: 114394-98-8 / 2,3-TNP-Zn_{2.45}: 114395-05-0 / 2,3-TPNH₂I_{1.2}: 114395-06-1 / Cyclohexylisocyanid: 931-53-3 / 1,4-Diisocyanobenzol: 935-16-0 / Pyrazin: 290-37-9

- ¹⁾ M. Hanack, *Chimia* **37** (1983) 238.
- ²⁾ ^{2a)} 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.), Marcel Dekker, New York 1986. — ^{2b)} M. Hanack, S. Deger, A. Lange, *Coord. Chem. Rev.* **83** (1988) 115.
- ³⁾ ^{3a)} M. Hanack, K. Fischer, *Angew. Chem.* **95** (1983) 741; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **95** (1983) 724. — ^{3b)} M. Hanack, C. Hedtmann-Rein, *Z. Naturforsch., Teil B*, **40** (1985) 1087. — ^{3c)} M. Hanack, T. Ziplies, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 6127.
- ⁴⁾ ^{4a)} S. Deger, *Dissertation*, Universität Tübingen, 1986. — ^{4b)} S. Deger, M. Hanack, *Synth. Met.* **13** (1986) 319.
- ⁵⁾ V. N. Kopranenkov, A. M. Vorotnikov, E. A. Luk'yanets, *J. Gen. Chem. USSR* **49** (1979) 2467.
- ⁶⁾ V. N. Kopranenkov, A. M. Vorotnikov, S. N. Dashkevich, E. A. Luk'yanets, *J. Gen. Chem. USSR* **55** (1985) 803.
- ⁷⁾ M. P. Cava, A. A. Deana, K. Muth, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 6458.
- ⁸⁾ C. E. Dent, *J. Chem. Soc.* **1938**, 1.
- ⁹⁾ J. H. Helberger, A. von Rebay, D. B. Hevér, *Liebigs Ann. Chem.* **533** (1938) 197.
- ¹⁰⁾ R. Koehorst, J. Kleibecker, T. Schaafsma, D. de Bie, B. Geurtsen, R. Henrie, H. van der Plas, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1981**, 1005.
- ¹¹⁾ J. W. Buchler in *Porphyrins and Metalloporphyrins* (K. M. Smith, Ed.), S. 195, Elsevier, New York 1976.
- ¹²⁾ R. Behnisch, M. Hanack, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ¹³⁾ A. B. P. Lever, J. P. Wilshire, *Can. J. Chem.* **54** (1976) 2514.
- ¹⁴⁾ J. Metz, M. Hanack, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 828.
- ¹⁵⁾ J. F. Myers, G. W. Rayner Canham, A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **14** (1975) 461.
- ¹⁶⁾ C. Hedtmann-Rein, *Dissertation*, Universität Tübingen, 1986.
- ¹⁷⁾ F. H. Moser, A. L. Thomas, *Phthalocyanine Compounds*, Reinhold Publ. Corp., New York 1963.
- ¹⁸⁾ J. Metz, M. Hanack, *Chem. Ber.* **121** (1988) 231.
- ¹⁹⁾ J. Metz, *Dissertation*, Universität Tübingen, 1983.
- ²⁰⁾ J. Metz, O. Schneider, M. Hanack, *Spectrochim. Acta, Part A*, **38** (1982) 1265.
- ²¹⁾ A. Lange, M. Hanack, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- ²²⁾ J. R. Sams, T. B. Ts'in, in *The Porphyrins*, Bd. IV, S. 425, Academic Press, New York 1979.
- ²³⁾ U. Keppeler, M. Hanack, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3363.
- ²⁴⁾ L. J. Van der Pauw, *Philips Res. Repts.* **13** (1958) 1.
- ²⁵⁾ F. Gutmann, L. E. Lyons, *Organic Semiconductors Part A*, Robert E. Krieger Publ. Comp., Malabar, Florida 1981.
- ²⁶⁾ T. Ziplies, *Dissertation*, Universität Tübingen, 1987.
- ²⁷⁾ S. Deger, M. Hanack, *Isr. J. Chem.* **27** (1986) 347.
- ²⁸⁾ M. Hanack, U. Keppeler, H.-J. Schulze, *Synth. Met.* **20** (1987) 347.
- ^{29a)} O. Schneider, *Dissertation*, Universität Tübingen, 1983. — ^{29b)} W. Kobel, *Dissertation*, Universität Tübingen, 1983.