

Lösliche bisaxial substituierte (Phthalocyaninato)ruthenium-Komplexe

Michael Hanack* und Petra Vermehren

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

Eingegangen am 17. Januar 1991

Key Words: Phthalocyanine / Ruthenium complexes / Pyridines

Soluble Bisaxially Substituted (Phthalocyaninato)ruthenium Complexes

Several attempts to prepare $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{Ru}$ only led to an impure product $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{RuL}_x$. This reacts quantitatively with pyridine to form $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{Ru}(\text{py})_2$, easily purified by chromatography. In addition the preparation of $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{RuL}_2$ with $\text{L} =$ pyridine, 2-picoline (2-pic), 3-picoline (3-pic), 4-picoline (4-pic), 2,5-lutidine (2,5-lut), and 2,6-lutidine (2,6-lut), respectively, is described. All complexes are characterized by spectroscopic methods including $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy. Not even in the cases of $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{RuL}_2$ with $\text{L} =$ 2-pic and 2,5-lut, a careful re-

moval of the ligands L by thermogravimetric methods (TG/DTA) leads to pure $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{Ru}$. For comparison, the bisadducts PcRuL_2 with $\text{L} =$ pyridine, picolines (2-pic, 3-pic, 4-pic), lutidines (2,3-lut, 2,5-lut, 2,6-lut), and chloropyridines (2-Clpy and 3-Clpy), respectively, are prepared by treatment of PcRu with an excess of the ligand. For the first time (phthalocyaninato)iron complexes PcFeL_2 with sterically hindered axial ligands, e.g. $\text{PcFe}(2\text{-pic})_2$, are prepared and characterized by ^{57}Fe Mößbauer spectroscopy.

Durch die Einführung raumerfüllender Gruppen in die Peripherie von (Phthalocyaninato)metallkomplexen (PcM) konnten wir die gut löslichen monomeren Verbindungen $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{M}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}$)¹⁾ sowie erstmals oligomere Systeme des Typs $[(\text{R}_4\text{Pc})\text{MX}]_n$ [$\text{R} = t\text{Bu}, \text{Si}(\text{CH}_3)_3$; $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{X} = \text{C}_2^{2-}, \text{O}^{2-}$] gewinnen^{2, 3)}. Auch lösliche überbrückte (Phthalocyaninato)übergangsmetall-Komplexe $[(\text{R}_4\text{Pc})\text{M}(\text{dib})]_n$ ($\text{R} = \text{Et}, 2\text{-EtC}_6\text{H}_{12}, t\text{Bu}$; $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$) konnten kürzlich von uns dargestellt und ihre Kettenlängen durch spektroskopische Methoden bestimmt werden^{4, 5, 6)}.

In dieser Arbeit berichten wir über Versuche zur Darstellung von reinem (Tetra-*tert*-butylphthalocyaninato)ruthenium(II) $[(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{Ru}]$ sowie über die Synthese und Charakterisierung von löslichen, bisaxial substituierten (Phthalocyaninato)ruthenium(II)-Komplexen $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{RuL}_2$ und PcRuL_2 . Kürzlich haben wir erstmalig die Synthese von reinem (Phthalocyaninato)ruthenium(II) (PcRu) beschrieben⁷⁾ und sowohl monomere (PcRuL_2) als auch überbrückte Komplexe $[(\text{PcRuL})_n]$, $\text{L} = \text{pyz}, \text{tz}, \text{dib}$) dargestellt und deren Halbleitereigenschaften untersucht⁷⁻¹⁰⁾.

Die Darstellung von (Tetra-*tert*-butylphthalocyaninato)-eisen und -cobalt, $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{M}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$) erfolgt durch Umsetzung von 4-*tert*-Butylphthalodinitril mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bzw. CoCl_2 ¹⁾.

Zur Synthese von $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{Ru}$ wurde in Anlehnung an die Methode zur Gewinnung von PcRu ⁷⁾ zunächst 4-*tert*-Butylphthalsäurediamid (**1**)³⁾ und davon ausgehend die *tert*-Butyl-*o*-cyanbenzamide **2** dargestellt (Schema).

Bei der Dehydratisierung nur einer Amidfunktion wird ein Gemisch von 4- und 5-*tert*-Butyl-2-cyanbenzamid (**2a** bzw. **2b**) erhalten. Das Isomerengemisch kann direkt zur Synthese des Makrocyclus eingesetzt werden, da auch bei Verwendung von nur einem Isomer vier stellungsisomere Produkte entstehen können^{2, 11)}.

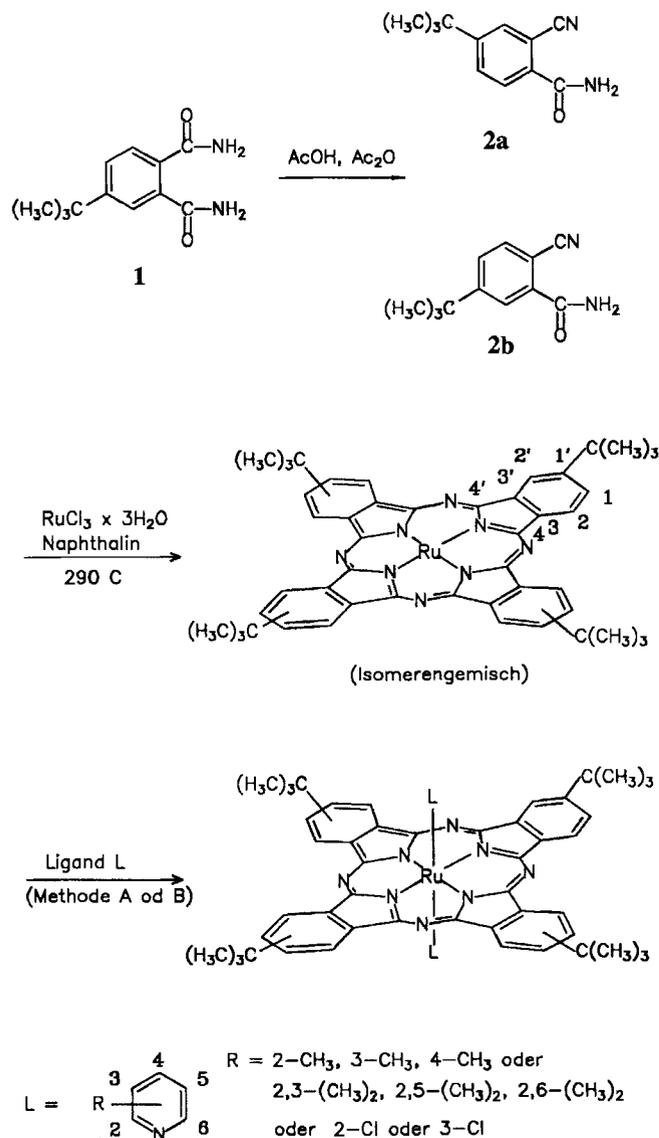
tert-Butyl-*o*-cyanbenzamid **2** wird mit $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in Naphthalin bei 290 °C umgesetzt. Das blauschwarze Reaktionsprodukt ist in organischen Solventien nahezu rückstandsfrei löslich. Die bei unsubstituierten Phthalocyaninen sonst üblichen Reinigungsmethoden (Extraktion oder Auswaschen von löslichen Verunreinigungen) können somit nicht angewendet werden, Verunreinigungen (vor allem Naphthalin und Phthalsäurederivate) müssen daher durch Sublimation oder chromatographisch abgetrennt werden. Auf diese Weise wird jedoch kein reines $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{Ru}$ erhalten. Im IR-Spektrum deuten zwei intensive Banden [3380 (NH) und 1750 cm^{-1} (CO)] auf koordinativ gebundene Verunreinigungen hin. Anders als bei der Darstellung von (Phthalocyaninato)osmium (PcOs)¹²⁾ können hier die koordinativ gebundenen Verunreinigungen thermisch jedoch nicht ohne gleichzeitigen Verlust von *tert*-Butylgruppen abgespalten werden. Bei der thermischen Analyse beträgt der Masseverlust 52%; er entspricht etwa dem berechneten Werte für die vier *tert*-Butylgruppen und zwei Liganden einer bisaxial mit Phthalsäurederivaten koordinierten Verbindung $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{RuL}_x$ (L_x z. B. Phthalimid).

Das rohe $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{RuL}_x$ reagiert mit Pyridin nahezu quantitativ zu $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{Ru}(\text{py})_2$ ¹³⁾, das nach chromatographischer Reinigung als violett glänzendes, amorphes Pulver isoliert wird. Aus $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{Ru}(\text{py})_2$ läßt sich das axial koordinierte Pyridin thermisch nicht abspalten, ohne daß es gleichzeitig zu einer Abspaltung der *tert*-Butylgruppen des Makrocyclus kommt. Mit schwächer koordinierenden Liganden (DMSO, Pyrazin, THF oder Diethylamin) bildet $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{RuL}_x$ keine definierten Bisaddukte.

Lösliche bisaxial substituierte (Tetra-*tert*-butylphthalocyaninato)ruthenium(II)-Komplexe, $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{RuL}_2$

Außer Pyridin werden auch *o*-substituierte Pyridine (z. B. 2-Methyl- oder 2,6-Dimethylpyridin) als axiale Liganden

verwendet. Die sterisch ungünstige Methylgruppe in Nachbarstellung zum koordinierenden N-Atom sollte eine thermische Abspaltung des axialen Liganden erleichtern und damit eine Reindarstellung von $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{Ru}$ erlauben.



Durch Umsetzung von $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{RuL}_x$ mit einem Überschuss 2-Picolin (2-pic), 3-Picolin (3-pic), 4-Picolin (4-pic), 2,5-Lutidin (2,5-lut) und 2,6-Lutidin (2,6-lut) [R_xpy] unter Rückfluß werden nach Chromatographie an Al_2O_3 $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{Ru}(2\text{-pic})_2$, $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{Ru}(3\text{-pic})_2$, $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{Ru}(4\text{-pic})_2$, $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{Ru}(2,5\text{-lut})_2$ und $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{Ru}(2,6\text{-lut})_2$ als violett glänzende amorphe Pulver erhalten, die in gängigen organischen Lösungsmitteln (z. B. Aceton, Chloroform, Toluol) gut löslich sind. Durch die Synthese der Bisaddukte $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{RuL}_2$ mit $\text{L} = 2\text{-pic}$, $2,5\text{-lut}$ und $2,6\text{-lut}$ wird gezeigt, daß auch *o*-substituierte Pyridine trotz ihrer sterischen Hinderung eine Bindung zum zentralen Metallatom in (Phthalocyaninato)ruthenium-Komplexen eingehen können.

Die IR-Spektren der Pyridinkomplexe $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{RuL}_2$ ($\text{L} = \text{py}$, R_xpy) sind vergleichsweise bandenreich; sie unter-

scheiden sich deutlich von denen der analogen $\text{PcRu}(\text{R}_x\text{py})_2$ -Komplexe, die periphere Substitution hat einen erheblichen Einfluß auf das Schwingungsverhalten des Makrocyclus. Besonders charakteristisch für alle *tert*-Butyl-substituierten Phthalocyaninatoderivate sind die Gerütschwingungen der *tert*-Butylgruppe^{13,14}, die als Banden mittlerer Intensität bei 1256 und 1280 cm^{-1} erscheinen.

In den UV/Vis-Spektren der Komplexe $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{Ru}(\text{R}_x\text{py})_2$ äußert sich der elektronische Einfluß der *tert*-Butylgruppe gegenüber den entsprechenden Komplexen $\text{PcRu}(\text{R}_x\text{py})_2$ in einer geringfügigen bathochromen Verschiebung der Q-Bande, während die Soret-Bande unverändert bleibt (s. Exp. Teil). Ein entsprechendes Absorptionsverhalten ist bereits von bisaxialen Pyridinkomplexen $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{ML}_2$ ($\text{M} = \text{Co}$, Fe) bekannt¹¹.

In den ¹H-NMR-Spektren der Komplexe $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{RuL}_2$ ($\text{L} = \text{py}$, R_xpy) erscheinen die Signale der aromatischen Protonen des Phthalocyaninrings (AA'XX'-System) infolge des ausgeprägten Ringstromes des heteroaromatischen 18- π -Elektronensystems^{8,10} bei tiefem Feld ($\delta = 8-9$), die Protonen-Signale der axialen Liganden dagegen gegenüber dem freien Liganden bei höherem Feld^{8,10} (Tab. 1).

Eine vollständige Auflösung der Signale der $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{RuL}_2$ -Komplexe kann zum Teil nur im 400-MHz-Spektrum erreicht werden. Anhand der Aufspaltung der Protonensignale wird deutlich, daß bei der Synthese von $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{Ru}$ aus dem *tert*-Butyl-*o*-cyanbenzamid **2** ein Gemisch aus stellungsisomeren Produkten entsteht. Aus der Integration der Protonen läßt sich jedoch keine Aussage über die Zusammensetzung des Gemisches ableiten. Die vier isomeren $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{RuL}_2$ -Komplexe besitzen insgesamt acht magnetisch nicht äquivalente Isoindol-Einheiten, deren Protonensignale sich durch die nur geringfügig unterschiedlichen chemischen Verschiebungen überlagern. Signallagen und Aufspaltungsmuster der makrocyclischen Protonen von $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{RuL}_2$ werden, mit Ausnahme von $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{Ru}(2\text{-pic})_2$, vom Substitutionsmuster der axial koordinierten Pyridin-Liganden nicht beeinflußt (Tab. 1).

Die Protonen der axialen Liganden lassen sich anhand der Aufspaltungsmuster und der Integration eindeutig zuordnen. Ein Vergleich mit den Werten für $\text{PcRu}(\text{R}_x\text{py})_2$ -Komplexe zeigt, daß die periphere Substitution am Phthalocyaninring keinen wesentlichen Einfluß auf die Verschiebung der Protonen von axial koordinierten Liganden hat (Tab. 1).

Die thermische Stabilität der $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{RuL}_2$ -Komplexe wurde mit Hilfe der Differenzthermoanalyse untersucht (Tab. 2). Während die Abspaltung der Liganden bei PcRuL_2 -Komplexen fast immer zu PcRu führt⁷, tritt bei $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{RuL}_2$ durch Abspaltung der *tert*-Butylgruppen Zersetzung des Makrocyclus ein. Die thermische Abspaltung der Liganden L aus $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{RuL}_2$ erfolgt ab 250 °C in zwei ineinander übergehenden, dicht beieinander liegenden Stufen. Ab etwa 400 °C erfolgt die Abspaltung der *tert*-Butylgruppen. Bei den analogen PcRuL_2 -Verbindungen erfolgt die Abspaltung der axialen Liganden im gleichen Temperaturintervall in einer Stufe mit nur einem DTA-Signal (Tab. 2).

Tab. 1. ¹H-NMR-Daten von (tBu₄Pc)RuL₂ und PcRuL₂ in CDCl₃

| | Pc-H ^{a)} | | | | Ligand-H ^{a)} | | | |
|---|--------------------|-----------|-----------|----------------------------------|------------------------|-----------|----------|-----------------|
| | 1-H | 2-H | 2'-H | C(CH ₃) ₃ | 2,6-H | 3,5-H | 4-H | CH ₃ |
| (tBu) ₄ PcRu(py) ₂ ^{c)} | 7.92 (3d) | 9.16 (2m) | 9.04 (4d) | 1.71 (4s) | 2.44 (d) | 5.18 (t) | 5.99 (t) | - |
| (tBu) ₄ PcRu(2-pic) ₂ ^{d)} | 7.92 (m) | 9.18 (2m) | 9.04 (4m) | 1.71 (2s) | 2.34 (d) | 4.98 (d) | 5.98 (t) | b) |
| (tBu) ₄ PcRu(3-pic) ₂ ^{c)} | 7.91 (3d) | 9.15 (2m) | 9.05 (4d) | 1.71 (s) | 2.23 (m) | 5.02 (2d) | 5.73 (d) | 0.82 (s) |
| (tBu) ₄ PcRu(4-pic) ₂ ^{d)} | 7.91 (3d) | 9.15 (2m) | 9.02 (4d) | 1.71 (2s) | 2.33 (d) | 4.99 (d) | - | 1.11 (s) |
| (tBu) ₄ PcRu(2,5-lut) ₂ ^{c)} | 7.92 (3d) | 9.04 (4d) | 9.16 (m) | 1.71 (s) | b) | 5.04 (d) | 5.75 (d) | b) |
| (tBu) ₄ PcRu(2,6-lut) ₂ ^{c)} | 7.92 (3d) | 9.04 (4d) | 9.14 (m) | 1.71 (s) | - | 5.00 | 5.76 (d) | b) |
| PcRu(py) ₂ ^{c)} | 7.87 (m) | 9.13 (m) | | | 2.45 (d) | 5.21 (t) | 6.01 (t) | - |
| PcRu(3-pic) ₂ ^{d)} | 7.86 (m) | 9.13 (m) | | | 2.22 (2d) | 5.08 (2d) | 5.80 (d) | 0.87 (s) |
| PcRu(4-pic) ₂ ^{d)} | 7.85 (m) | 9.11 (m) | | | 2.31 (d) | 5.00 (d) | - | 1.12 (s) |
| PcRu(3-Clpy) ₂ ^{c)} | 7.91 (m) | 9.17 (m) | | | 2.32 (d) | 5.15 (2d) | 6.02 (d) | - |
| PcFe(4-pic) ₂ ^{c)} | 7.92 (m) | 9.27 (m) | | | 1.95 (d) | 4.78 (d) | - | 1.04 (s) |

Daten der freien Liganden:

| | | | | | | | | |
|---------|-----|------|-----|------|-----|------|-----------------|-----------|
| py | a-H | 8.60 | b-H | 7.25 | c-H | 7.64 | | |
| 2-pic | a-H | 8.45 | b-H | 7.45 | c-H | 7.10 | CH ₃ | 2.55 |
| 3-pic | a-H | 8.45 | b-H | 7.50 | c-H | 7.15 | CH ₃ | 2.38 |
| 4-pic | a-H | 8.50 | b-H | 7.10 | - | - | CH ₃ | 2.32 |
| 2,5-lut | a-H | 8.35 | b-H | 7.05 | c-H | 7.42 | CH ₃ | 2.55 2.35 |
| 2,6-lut | - | - | b-H | 7.5 | c-H | 7.00 | CH ₃ | 2.50 |

^{a)} Bezeichnung der H-Atome siehe Formelschema. — ^{b)} Kann nicht zugeordnet werden. — ^{c)} 90 MHz. — ^{d)} 400 MHz.Tab. 2. TG-Daten der Bispyridinkomplexe^{a)}

| Verbindung | Temp.-Bereich [°C] | Massenverlust Ber./Gef. (%) | DTA-Signal T _{max} [°C] |
|---|-------------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| (tBu ₄ Pc)Ru(py) ₂ | 285–400 ^{b,c)} | 15.9/15.8 (2 py) | 338, 375 |
| (tBu ₄ Pc)Ru(2-pic) ₂ | 270–390 ^{b,c)} | 18.2/16.0 (2 pic) | 329, 366 |
| (tBu ₄ Pc)Ru(3-pic) ₂ | 250–360 ^{b,c)} | 18.2/16.5 (2 pic) | 318, 345 |
| (tBu ₄ Pc)Ru(4-pic) ₂ | 265–400 ^{b,c)} | 18.2/17.0 (2 pic) | 330, 357 |
| (tBu ₄ Pc)Ru(2,5-lut) ₂ | 230–350 ^{b,c)} | 20.4/18.0 (2 lut) | 327, 340 |
| (tBu ₄ Pc)Ru(2,6-lut) ₂ | 240–400 ^{b,c)} | 20.4/19.0 (2 lut) | 325, 355 |
| (tBu ₄ Pc)Ru(tBuNC) ₂ | 160–270 ^{c)} | 16.4/14.3 (2 tBuNC) | 237 |
| PcRu(py) ₂ | 250–390 | 20.5/20.3 (2 py) | 374 |
| PcRu(2-pic) ₂ | 250–365 | 23.3/21.1 (2 pic) | 355 |
| PcRu(3-pic) ₂ | 290–390 | 23.3/24.5 (2 pic) | 380 |
| PcRu(4-pic) ₂ | 280–380 | 23.3/21.3 (2 pic) | 374 |
| PcRu(2,3-lut) ₂ | 170–360 | 25.9/23.4 (2 lut) | 305 |
| PcRu(2,5-lut) ₂ | 270–370 ^{b)} | 25.9/23.3 (2 lut) | 331, 357 |
| PcRu(2,6-lut) ₂ | 260–380 ^{b)} | 25.9/23.4 (2 lut) | 350, 365 |
| PcRu(2-Clpy) ₂ | 250–340 | 27.0/27.1 (2 Clpy) | 328 |
| PcRu(3-Clpy) ₂ | 250–360 | 27.0/27.7 (2 Clpy) | 346 |
| PcFe(2-pic) ₂ | 80–215 ^{b)} | 24.7/25.0 (2 pic) | 137, 187 |
| PcFe(3-pic) ₂ | 160–250 | 24.7/24.6 (2 pic) | 238 |
| PcFe(4-pic) ₂ | 150–240 ^{b)} | 24.7/25.9 (2 pic) | 192, 228 |

^{a)} Alle Abspaltungen sind endotherm. — ^{b)} Zwei ineinander übergehende Stufen. — ^{c)} Die tert-Butylgruppen werden ab 400 °C [bei (tBu₄Pc)Ru(2-pic)₂ ab 390 °C, bei (tBu₄Pc)Ru(3-pic)₂ ab 380 °C] abgespalten (T_{max} = 450 °C). Die Abspaltung verläuft unvollständig.

(tBu₄Pc)Ru(py)₂ ist thermisch stabiler als die analogen Eisen- und Cobalt-Komplexe¹⁾. So erfolgt die Abspaltung der Pyridin-Liganden in (tBu₄Pc)Fe(py)₂ zwischen 90 und 230 °C, in (tBu₄Pc)Co(py)₂ zwischen 90 und 190 °C¹⁾. In beiden Fällen wird als Rückstand (tBu₄Pc)Fe bzw. (tBu₄Pc)Co nachgewiesen. Bei keinem der hier untersuchten (tBu₄Pc)RuL₂-Komplexe ist es jedoch gelungen, den Stammkörper (tBu₄Pc)Ru durch thermische Abspaltung der Liganden L zu erhalten.

Bei der Massenspektroskopie der Komplexe (tBu₄Pc)RuL₂ (L = R_xpy) kann als massenhöchster Peak stets nur das Fragment [(tBu₄Pc)Ru]⁺ gefunden werden⁸⁾. Im FD-Massenspektrum von (tBu₄Pc)Ru(3-pic)₂ und (tBu₄Pc)Ru(4-pic)₂ wird außer dem Signal für [(tBu₄Pc)Ru]⁺ (m/z = 838) der M⁺-Peak (m/z = 1021) [(tBu₄Pc)Ru(3-pic)₂]⁺ bzw. [(tBu₄Pc)Ru(4-pic)₂]⁺ beobachtet. Dies sind die ersten Beispiele, bei denen im FD-Massenspektrum eines hexakoordinierten Bis(pyridin)(phthalocyaninato)metall-Komplexes ein Molekül-Ionen-Peak auftritt.

Bis(tert-butylisocyanid)(tetra-tert-butylphthalocyaninato)ruthenium(II), (tBu₄Pc)Ru(tBuNC)₂

Isocyanid-Liganden koordinieren gut mit Übergangsmetallphthalocyaninen¹⁰⁾, lassen sich thermisch aber schon

bei relativ niedrigen Temperaturen abspalten⁸⁾. Deshalb wurde durch Umsetzung von rohem $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{RuL}_x$ mit einem Überschuß von *tert*-Butylisocyanid bei 50 °C $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{Ru}(t\text{BuNC})_2$ synthetisiert, um anschließend durch thermische Reaktion zu reinem $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{Ru}$ zu gelangen. Reines $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{Ru}(t\text{BuNC})_2$ ist ein violettes, in Chloroform, Aceton und Toluol sehr gut lösliches Pulver.

Die Aufspaltung der Signale für die Phthalocyaninprotonen läßt sich im ¹H-NMR-Spektrum von $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{Ru}(t\text{BuNC})_2$ wie bei den Pyridinkomplexen $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{RuL}_2$ (L = py, R_xpy) beschreiben. Die für freie Isocyanide charakteristische Long-Range-¹⁴N-¹H-Kopplung^{7,13)} tritt ebenso wie bei Isocyanid-Komplexen von PcRu und PcFe⁸⁾ nicht mehr auf.

Aufgrund der guten Löslichkeit von $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{RuL}_2$ -Komplexen in Chloroform können auch ¹³C-NMR-Spektren aufgenommen werden. Durch das Vorliegen eines Isomerenmischens sind die Signale teilweise geringfügig aufgespalten. Die C-Atome des Makrocyclus können durch einen Vergleich mit dem *J*-modulierten Spinecho-¹³C-NMR-Spektrum von $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{Ru}(\text{py})_2$ ¹³⁾ zugeordnet werden. Der Einfluß des axialen Liganden ist wie erwartet gering, so daß sich die Lagen der Signale des Makrocyclus in $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{Ru}(\text{py})_2$ und $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{Ru}(t\text{BuNC})_2$ kaum unterscheiden. Die Signale des Isocyanid-Liganden lassen sich durch Vergleich mit den Daten von $\text{PcRu}(t\text{BuNC})_2$ ⁸⁾ zuordnen.

Auch $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{Ru}(t\text{BuNC})_2$ läßt sich durch thermische Abspaltung der axialen Isocyanidliganden nicht in reines $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{Ru}$ überführen.

(Phthalocyaninato)ruthenium(II)-Komplexe $\text{PcRu}(\text{R}_x\text{py})_2$ mit sterisch gehinderten Pyridinderivaten als axialen Liganden

Da $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{Ru}$ immer als Gemisch von Stellungsisomeren vorliegt, ist die Interpretation der spektroskopischen Daten erschwert. Deshalb wurde das Koordinationsverhalten von 2-Picolin, 2,5-Lutidin und 2,6-Lutidin an PcRu untersucht. Zum Vergleich wurden auch *meta*- und *para*-substituierte Pyridine als Liganden verwendet.

Die Darstellung der Bisaddukte PcRuL_2 mit L = Pyridin (py), Picolin (2-pic, 3-pic, 4-pic), Lutidin (2,3-lut, 2,5-lut, 2,6-lut) und Chlorpyridin (2-Clpy und 3-Clpy) erfolgt durch Umsetzung von PcRu in einem Überschuß der jeweiligen Liganden unter Rückfluß. Alle Komplexe fallen als violette Pulver an und sind gut in Chloroform löslich.

Ein Vergleich der IR-Spektren der PcRuL_2 -Komplexe mit $\text{PcRu}^7)$ bestätigt die bisaxiale Koordination der Pyridinliganden. Die Spektren sind relativ bandenarm und weisen ungeachtet der z.T. völlig unterschiedlichen Symmetrie der Komplexe nur geringe Unterschiede auf (s. Exp. Teil).

In den UV/Vis-Spektren der $\text{PcRu}(\text{R}_x\text{py})_2$ -Komplexe dominieren die π - π^* -Übergänge des Phthalocyanins. Die Lage der Absorptionsmaxima wird kaum durch die Stellung der Methylgruppe am axialen Pyridin-Liganden beeinflusst. In den $\text{PcRu}(\text{Clpy})_2$ -Komplexen äußert sich der elektronische Einfluß des Chloratoms durch eine leichte hypsochrome Verschiebung der Charge-Transfer-Übergänge und eine zusätzliche Bande bei 405 nm (s. Exp. Teil).

Trotz der z.T. sterisch anspruchsvollen Substituenten am axialen Pyridinliganden besitzen alle $\text{PcRu}(\text{R}_x\text{py})_2$ -Komplexe eine vergleichsweise hohe thermische Stabilität. Außer bei $\text{PcRu}(2,5\text{-lut})_2$ und $\text{PcRu}(2,6\text{-lut})_2$ werden beide Liganden in einem Schritt abgespalten (Tab. 2).

In den ¹H-NMR-Spektren der Bisaddukte $\text{PcRu}(\text{R}_x\text{py})_2$ ist der Einfluß der Substituenten der axialen Pyridinliganden auf die Verschiebung der peripheren Phthalocyaninprotonen gering. Die Signale der Pyridin-Liganden erscheinen deutlich bei höherem Feld; je näher die Protonen sich am Zentrum des Metallphthalocyanins befinden, desto weiter sind die Signale zu höherem Feld verschoben (Tab. 1).

Die Struktur der Multiplets der Phthalocyaninprotonen (1-H und 2-H) wird durch die Stellung des Substituenten am Pyridinliganden bestimmt. In $\text{PcRu}(4\text{-pic})_2$ erscheinen die Pc-1-H- und Pc-2-H-Protonen in dem für Phthalocyaninprotonen typischen AA'XX'-System, die zwar geometrisch, nicht aber magnetisch äquivalent sind. Die Signale der Pc-Protonen von $\text{PcRu}(2\text{-pic})_2$, $\text{PcRu}(2,6\text{-lut})_2$ und $\text{PcRu}(2\text{-Clpy})_2$ sind dagegen stärker aufgespalten. Die zusätzliche Feinstruktur wird möglicherweise durch eine Einschränkung der Rotation der axialen Liganden um die Metall-Stickstoff-Bindung infolge der starken π -Rückbindung des zentralen Ruthenium-Atoms hervorgerufen. Dadurch entstehen konformere Komplexe, die unterschiedliche Symmetrien (C_{2v} , C_{2h} und C_2) besitzen. Für Komplexe mit C_{2h} - und C_2 -Symmetrie wird die Äquivalenz der peripheren Benzolringe aufgehoben¹⁴⁾. Bei $\text{PcRu}(2,6\text{-lut})_2$ sind nur noch zwei Orientierungen des axialen Liganden möglich. Die Pyridinringe können senkrecht oder parallel zueinander stehen, in beiden Fällen sind die peripheren Benzolringe nicht mehr äquivalent. Diese Symmetriebetrachtungen gelten auch für $\text{PcRu}(\text{R}_x\text{py})_2$ -Komplexe mit in 3-Stellung substituierten Pyridinen, jedoch ist hier die Entfernung zwischen dem Substituenten am Pyridin und dem Makrocyclus so groß, daß keine Wechselwirkung mehr möglich ist und die Pc-Protonen wie erwartet zu AA'XX'-Multiplets koppeln.

(Phthalocyaninato)eisen(II)-Komplexe $\text{PcFe}(\text{pic})_2$ mit Picolinen als axialen Liganden

Über (Phthalocyaninato)eisen(II)-Komplexe mit sterisch gehinderten axialen Liganden ist bislang, außer in einer Untersuchung der Mößbauer-Spektren¹⁵⁾ von $\text{PcFe}(\text{pic})_2$ -Komplexen, nichts bekannt. Von den Pyridinkomplexen $\text{PcFe}(\text{R}_x\text{py})_2$ sind bisher nur die Addukte mit L = 3- bzw. 4-Picolin beschrieben^{16,17,18)}. Analog zu den Untersuchungen an PcRu -Komplexen haben wir versucht, u.a. auch 2-Picolin an PcFe zu koordinieren. Bei der Umsetzung von PcFe in siedendem Picolin erhält man, je nach eingesetztem Picolin, $\text{PcFe}(2\text{-pic})_2$, $\text{PcFe}(3\text{-pic})_2$ und $\text{PcFe}(4\text{-pic})_2$ mit 45, 87 bzw. 83% Ausbeute. Die thermischen Stabilitäten der drei Picolinaddukte unterscheiden sich im Gegensatz zu denen der analogen PcRu -Derivate stark voneinander (Tab. 2). $\text{PcFe}(3\text{-pic})_2$ und $\text{PcFe}(4\text{-pic})_2$ zersetzen sich etwa 100-150 °C früher als $\text{PcRu}(3\text{-pic})_2$ und $\text{PcRu}(4\text{-pic})_2$. Das Maximum der DTA-Kurve liegt bei $\text{PcFe}(2\text{-pic})_2$ sogar 200 °C niedriger als bei $\text{PcRu}(2\text{-pic})_2$. Da die Fe-N_{py}-Bindung deutlich kürzer als die Ru-N_{py}-Bindung ist, bewirkt der sterische Einfluß

der Methylgruppe des 2-Picolins eine Abnahme der thermischen Stabilität.

Durch ^{57}Fe -Mößbauer-Spektroskopie wurde zusätzlich bestätigt, daß 2-Picolin an PcFe zu $\text{PcFe}(2\text{-pic})_2$ koordiniert wird und nicht nur als in den Kristall eingebautes Solvensmolekül vorliegt. In $\text{PcFe}(2\text{-pic})_2$ ist weder bisaxial unkoordiniertes PcFe noch Eisen in der Oxidationsstufe +III enthalten. Die Werte für die Isomerieverschiebung $\delta = 0,25$ mm/s und die Quadrupolaufspaltung $\Delta E_Q = 1,99$ mm/s (293 K) liegen im Bereich derer, die für PcFeL_2 (L = py, 3-pic, 4-pic) gefunden werden¹⁵.

Nur von $\text{PcFe}(4\text{-pic})_2$ konnte ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen werden. $\text{PcFe}(3\text{-pic})_2$ ist in Chloroform nicht genügend löslich, $\text{PcFe}(2\text{-pic})_2$ dissoziiert in Lösung selbst bei Zusatz von 2-Picolin so schnell, daß kein Spektrum mehr erhalten werden kann.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Hilfe.

Experimenteller Teil

Pyridin und die Pyridinderivate (2-pic, 3-pic, 4-pic, 2,3-lut, 2,5-lut, 2,6-lut, 2-Clpy und 3-Clpy) wurden direkt vor der Reaktion unter Stickstoff destilliert. — IR: Perkin Elmer 398, Bruker IFS 48. — $^1\text{H-NMR}$: Bruker WH 90 (90 MHz), Bruker WM 400 (400 MHz). — $^{13}\text{C-NMR}$: Bruker AC 250 (62.5 MHz). — MS: Varian MAT 711 (70 eV). — Thermogravimetrische Messungen (TG/DTG/DTA): Netzsch-Simultan-Thermoanalysegerät STA 409. — Elementaranalysen: Carlo Erba Elemental Analyzer 1104, 1106.

4- und 5-tert-Butyl-2-cyanbenzamid (2) (Isomerenmischung 2a/2b): 50 g (230 mmol) 4-tert-Butylphthalsäurediamid³ werden in einer Mischung aus 40 ml (700 mmol) Eisessig und 45 ml (480 mmol) Acetanhydrid 1 h auf 120°C erhitzt. Das entstandene orangefarbene Öl wird im Wasserstrahlvak. bei 100°C eingengt und der zähflüssige Rückstand mit einer Mischung aus 50 ml Toluol und 100 ml H₂O aufgenommen. Der beim Rühren entstehende Niederschlag wird abgesaugt und die organische Phase nach Einengen noch zweimal mit H₂O versetzt. Die vereinigten Fällungen werden aus Toluol umkristallisiert, bis im IR-Spektrum kein Phthalimid mehr zu erkennen ist. Ausb. 17 g (35%) farblose Nadeln; Schmp. 155–160°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3400$ cm⁻¹, 3180 (N-H), 2960, 2220 (CN), 1675 (CO), 1660, 1385. — $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl₃): $\delta = 1,32$ (s, 9H, CH₃), 6,42 (br, 2H, NH₂), 7,88–7,59 (m, 3H, Aryl-H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ (202.3) Ber. C 71.26 H 6.98 N 13.85
Gef. C 71.30 H 7.18 N 13.64

(Tetra-tert-butylphthalocyaninato)ruthenium(II) [(tBu₄Pc)Ru]: 1.0 g (3.8 mmol) RuCl₃ · 3 H₂O, 10 g (49 mmol) 4- bzw. 5-tert-Butyl-2-cyanbenzamid und 4 g Naphthalin werden in einem Mörser innig verrieben und unter Stickstoff rasch auf 290°C erhitzt. Nach 30 min wird langsam abgekühlt, der blaue Schmelzkuchen im Mörser zerkleinert, und Naphthalin und andere Verunreinigungen werden durch Sublimation (80–150°C/10⁻² mbar) entfernt. Ausb. 5 g nicht analysenreines (tBu₄Pc)Ru, das ohne weitere Reinigung eingesetzt werden kann.

(tBu₄Pc)Ru(py)₂, (tBu₄Pc)Ru(2-pic)₂, (tBu₄Pc)Ru(3-pic)₂, (tBu₄Pc)Ru(4-pic)₂, (tBu₄Pc)Ru(2,5-lut)₂ und (tBu₄Pc)Ru(2,6-lut)₂: Unter Stickstoff werden 200 mg rohes (tBu₄Pc)Ru in 15 ml Ligand 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Rohprodukt entweder durch Entfernen des Liganden i. Vak. (Aufarbeitung A) oder durch Ausfällen aus der Reaktionsmischung durch Zugabe von Wasser isoliert (Aufarbeitung B). Nach chro-

matographischer Reinigung (Al₂O₃, neutral; CHCl₃) und Trocknen i. Vak. (80°C) erhält man ein violettes Pulver. Ausb. 20–40%, bezogen auf den Einsatz von RuCl₃ · 3 H₂O. — $^1\text{H-NMR}$: Tab. 1. — TG: Tab. 2.

(tBu₄Pc)Ru(py)₂, Aufarbeitung B. — UV (CHCl₃): $\lambda_{\text{max}} = 631$ nm, 580 sh, 378, 315.

$\text{C}_{58}\text{H}_{58}\text{N}_{10}\text{Ru}$ (996.2) Ber. C 69.93 H 5.87 N 14.06
Gef. C 70.03 H 6.46 N 14.02

(tBu₄Pc)Ru(2-pic)₂, Aufarbeitung A. — UV (CHCl₃): $\lambda_{\text{max}} = 630$ nm, 577 sh, 377, 316.

$\text{C}_{60}\text{H}_{62}\text{N}_{10}\text{Ru}$ (1024.3) Ber. C 70.36 H 6.10 N 13.67
Gef. C 69.89 H 6.45 N 12.94

(tBu₄Pc)Ru(3-pic)₂, Aufarbeitung A oder B. — UV (CHCl₃): $\lambda_{\text{max}} = 630$ nm, 577 sh, 377, 316.

$\text{C}_{60}\text{H}_{62}\text{N}_{10}\text{Ru}$ (1024.3) Ber. C 70.36 H 6.10 N 13.67
Gef. C 70.40 H 6.40 N 13.67

(tBu₄Pc)Ru(4-pic)₂, Aufarbeitung A. — UV (CHCl₃): $\lambda_{\text{max}} = 631$ nm, 578 sh, 378, 316. — $^{13}\text{C-NMR}$ (62.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 19.4$ (pic-CH₃), 32.0 [C(CH₃)₃], 35.5 [C(CH₃)₃], 117.7 (C-2'), 120.9 (C-2), 123.3 (pic-C-3,5), 125.5 (C-1), 138.3 (C-3), 140.7 (C-3'), 143.7 (C-4,4'), 144.6 (pic-C-4), 149.2 (pic-C-2,6), 151.3 (C-1').

$\text{C}_{60}\text{H}_{62}\text{N}_{10}\text{Ru}$ (1024.3) Ber. C 70.36 H 6.10 N 13.67
Gef. C 69.65 H 6.26 N 12.67

(tBu₄Pc)Ru(2,5-lut)₂, Aufarbeitung A. — UV (CHCl₃): $\lambda_{\text{max}} = 631$ nm, 578 sh, 376, 316.

$\text{C}_{62}\text{H}_{66}\text{N}_{10}\text{Ru}$ (1052.5) Ber. C 70.76 H 6.32 N 13.31
Gef. C 69.08 H 6.52 N 12.03

(tBu₄Pc)Ru(2,6-lut)₂, Aufarbeitung A. — UV (CHCl₃): $\lambda_{\text{max}} = 631$ nm, 580 sh, 376, 316.

$\text{C}_{62}\text{H}_{66}\text{N}_{10}\text{Ru}$ (1052.5) Ber. C 70.76 H 6.32 N 13.31
Gef. C 68.46 H 6.58 N 11.82

Bis(tert-butylisocyanid)(tetra-tert-butylphthalocyaninato)ruthenium(II) [(tBu₄Pc)Ru(tBuNC)₂]: 500 mg rohes (tBu₄Pc)Ru werden in 1 ml tert-Butylisocyanid 3 d bei 50°C gerührt. Anschließend wird das überschüssige Isocyanid vorsichtig im Ölpumpenvak. abdestilliert und der dunkelblaue Rückstand chromatographisch (Al₂O₃, neutral; CHCl₃) gereinigt. Nach Trocknen i. Vak. (80°C) erhält man 100 mg (20%, bezogen auf RuCl₃ · 3 H₂O) eines violetten Pulvers. — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl₃): $\delta = -0,49$ [s, 18H, CN-C(CH₃)₃], 1,75 [4 s, 36H, Pc-C(CH₃)₃], 8,00 (3 d, 4H, 1-H), 9,16 (4 d, 4H, 2-H), 9,29 (2 m, 4H, 2'-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (62.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 28,8$ [CN-C(CH₃)₃], 32,1 [Pc-C(CH₃)₃], 35,6 [Pc-C(CH₃)₃], 54,4 [CN-C(CH₃)₃], 117,9 (C-2'), 120,9 (C-2), 125,5 (C-1), 127,8 [CN-C(CH₃)₃], 138,1 (C-3), 140,4 (C-3'), 143,5 (C-4,4'), 151,2 (C-1'). — UV (CHCl₃): $\lambda_{\text{max}} = 314$ nm, 586, 648. — TG: s. Tab. 2.

$\text{C}_{58}\text{H}_{64}\text{N}_{10}\text{Ru}$ (1002.3) Ber. C 69.50 H 6.44 N 13.97
Gef. C 69.90 H 6.80 N 13.71

PcRu(py)₂, PcRu(2-pic)₂, PcRu(3-pic)₂, PcRu(4-pic)₂, PcRu(2,3-lut)₂, PcRu(2,5-lut)₂, PcRu(2,6-lut)₂, PcRu(2-Clpy)₂, PcRu(3-Clpy)₂, PcFe(2-pic)₂, PcFe(3-pic)₂, PcFe(4-pic)₂: Unter Stickstoff werden 100 mg (0.16 mmol) PcRu^{II} [bzw. 100 mg (0.18 mmol) PcFe^{III}] in 20 ml Pyridin (bzw. 15 ml Picolin, 10 ml Lutidin oder 5 ml Chlorpyridin) 5 h unter Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung: Methode A [für PcRu(py)₂]: Die Reaktionslösung wird auf die Hälfte eingengt, mit 5 ml Hexan versetzt und auf 0°C abgekühlt. — Methode B [für PcRu(pic)₂ und PcRu(lut)₂]: Die noch heiße Reaktionslösung wird mit 5 ml Hexan versetzt und langsam auf Raumtemp. abgekühlt. — Methode C [für PcRu(Clpy)₂ und PcFe(pic)₂]: Die Reaktionslösung wird auf die Hälfte eingengt und

auf 0°C abgekühlt. — Alle Addukte fallen als violette Pulver an, die nach Absaugen mit Methanol gewaschen und bei 70°C getrocknet werden. $\text{PcRu}(\text{pic})_2$, $\text{PcRu}(\text{lut})_2$ und $\text{PcRu}(\text{Clpy})_2$ werden chromatographisch (Al_2O_3 , neutral; CHCl_3) gereinigt.

$\text{PcRu}(\text{py})_2$: Ausb. 64 mg (51%). — UV (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 625 \text{ nm}$, 573 sh, 377, 314. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 777 \text{ cm}^{-1}$, 763, 755, 728, 692. — $^1\text{H-NMR}$: Tab. 1. — TG: s. Tab. 2.

$\text{C}_{42}\text{H}_{26}\text{N}_{10}\text{Ru}$ (771.8) Ber. C 65.36 H 3.40 N 18.15
Gef. C 67.77 H 3.64 N 17.61

$\text{PcRu}(2\text{-pic})_2$: Ausb. 79 mg (61%). — UV (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 625 \text{ nm}$, 573 sh, 377, 315. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 807 \text{ cm}^{-1}$, 777, 754, 736, 692. — TG: s. Tab. 2.

$\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{N}_{10}\text{Ru}$ (799.9) Ber. C 66.07 H 3.78 N 17.51
Gef. C 65.12 H 3.81 N 17.23

$\text{PcRu}(3\text{-pic})_2$: Ausb. 55 mg (42%). — UV (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 625 \text{ nm}$, 573 sh, 377, 315. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 798 \text{ cm}^{-1}$, 781, 755, 740, 735, 702, 698. — $^1\text{H-NMR}$: Tab. 1. — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 121.3$ (C-2), 121.8 (pic-C-5), 127.8 (C-1), 133.9 (pic-C-4), 140.8 (C-3), 143.6 (C-4), 147.0 (pic-C-2), 149.9 (pic-C-6). pic- CH_3 und -C-3 können nicht zugeordnet werden. — TG: Tab. 2.

$\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{N}_{10}\text{Ru}$ (799.9) Ber. C 66.07 H 3.78 N 17.51
Gef. C 63.25 H 4.07 N 15.90

$\text{PcRu}(4\text{-pic})_2$: Ausb. 79 mg (61%). — UV (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 625 \text{ nm}$, 576 sh, 377, 313. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 812 \text{ cm}^{-1}$, 774, 755, 732, 700. — $^1\text{H-NMR}$: Tab. 1. — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 19.5$ (pic- CH_3), 121.2 (C-2), 123.4 (pic-C-3,5), 127.8 (C-1), 140.8 (C-3), 143.6 (C-4), 144.9 (pic-C-4), 149.1 (pic-C-2,6). — TG: Tab. 2.

$\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{N}_{10}\text{Ru}$ (799.9) Ber. C 66.07 H 3.78 N 17.51
Gef. C 65.25 H 3.73 N 16.87

$\text{PcRu}(2,3\text{-lut})_2$: Ausb. 120 mg (89%). — UV (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 625 \text{ nm}$, 573 sh, 377 sh, 313. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 776 \text{ cm}^{-1}$, 755, 736. — TG: s. Tab. 2.

$\text{C}_{46}\text{H}_{34}\text{N}_{10}\text{Ru}$ (827.9) Ber. C 66.73 H 4.14 N 16.92
Gef. C 64.36 H 4.77 N 15.61

$\text{PcRu}(2,5\text{-lut})_2$: Ausb. 80 mg (59%). — UV (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 625 \text{ nm}$, 573 sh, 377 sh, 313. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 797 \text{ cm}^{-1}$, 780, 754, 735, 701, 673. — TG: Tab. 2.

$\text{C}_{46}\text{H}_{34}\text{N}_{10}\text{Ru}$ (827.9) Ber. C 66.73 H 4.14 N 16.92
Gef. C 65.33 H 4.14 N 16.78

$\text{PcRu}(2,6\text{-lut})_2$: Ausb. 50 mg (31%). — UV (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 625 \text{ nm}$, 573 sh, 377 sh, 313. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 310 \text{ cm}^{-1}$, 776, 755, 735, 701, 668. — TG: Tab. 2.

$\text{C}_{46}\text{H}_{34}\text{N}_{10}\text{Ru}$ (827.9) Ber. C 66.73 H 4.14 N 16.92
Gef. C 65.94 H 4.07 N 16.50

$\text{PcRu}(2\text{-Clpy})_2$: Ausb. 40 mg (30%). — UV (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 626 \text{ nm}$, 573 sh, 405, 360, 312. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 795 \text{ cm}^{-1}$, 780, 756, 747, 738, 689. — TG: Tab. 2.

$\text{C}_{42}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_{10}\text{Ru}$ (840.7)
Ber. C 60.00 H 2.88 Cl 8.43 N 16.66
Gef. C 59.38 H 3.53 Cl 7.33 N 14.81

$\text{PcRu}(3\text{-Clpy})_2$: Ausb. 40 mg (30%). — UV (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 626 \text{ nm}$, 573 sh, 402, 363, 312. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 801 \text{ cm}^{-1}$, 793, 782, 776, 754, 746, 739, 733, 689. — $^1\text{H-NMR}$: Tab. 1. — TG: Tab. 2.

$\text{C}_{42}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_{10}\text{Ru}$ (840.7)
Ber. C 60.00 H 2.88 Cl 8.43 N 16.66
Gef. C 57.07 H 2.81 Cl 9.84 N 15.50

$\text{PcFe}(2\text{-pic})_2$: Ausb. 60 mg (45%). — UV (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 700 \text{ nm}$, 656, 630 sh, 595, 415, 328, 315 sh. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1588 \text{ cm}^{-1}$, 1510, 1489, 1421, 1326, 1288, 1236, 1210, 1165, 1123, 1100, 1093, 1069, 912, 810, 780, 753, 736, 694, 667. — TG: Tab. 2.

$\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{FeN}_{10}$ (754.6) Ber. C 70.03 H 4.01 N 18.56
Gef. C 69.75 H 4.19 N 18.59

$\text{PcFe}(3\text{-pic})_2$: Ausb. 115 mg (87%). — UV (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 700 \text{ nm}$ sh, 656, 630 sh, 595, 415, 328, 315 sh. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1510, 1421, 1327, 1287, 1164, 1119, 1101, 1094, 1069, 797, 782, 752, 739, 734, 699, 665$. — TG: Tab. 2.

$\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{FeN}_{10}$ (754.6) Ber. C 70.03 H 4.01 N 18.56
Gef. C 70.61 H 4.19 N 18.38

$\text{PcFe}(4\text{-pic})_2$: Ausb. 110 mg (83%). — UV (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 656 \text{ nm}$, 594, 410, 328. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1510 \text{ cm}^{-1}$, 1503, 1435, 1421, 1328, 1289, 1165, 1120, 1101, 1094, 1070, 811, 773, 753, 727, 665. — $^1\text{H-NMR}$: Tab. 1. — TG: Tab. 2.

$\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{FeN}_{10}$ (754.6) Ber. C 70.03 H 4.01 N 18.56
Gef. C 70.35 H 4.12 N 18.44

CAS-Registry-Nummern

2a: 133776-56-4 / **2b**: 133776-57-5 / $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{Ru}(\text{py})_2$: 133776-58-6 / $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{Ru}(2\text{-pic})_2$: 133794-40-8 / $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{Ru}(3\text{-pic})_2$: 133776-59-7 / $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{Ru}(4\text{-pic})_2$: 133776-60-0 / $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{Ru}(2,5\text{-lut})_2$: 133776-61-1 / $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{Ru}(2,6\text{-lut})_2$: 133776-62-2 / $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{Ru}(t\text{BuNC})_2$: 133776-63-3 / $\text{PcRu}(\text{py})_2$: 67588-46-9 / $\text{PcRu}(2\text{-pic})_2$: 133776-64-4 / $\text{PcRu}(3\text{-pic})_2$: 107087-58-1 / $\text{PcRu}(4\text{-pic})_2$: 67588-44-7 / $\text{PcRu}(2,3\text{-lut})_2$: 133776-65-5 / $\text{PcRu}(2,5\text{-lut})_2$: 133776-66-6 / $\text{PcRu}(2,6\text{-lut})_2$: 133776-67-7 / $\text{PcRu}(2\text{-Clpy})_2$: 133776-68-8 / $\text{PcRu}(3\text{-Clpy})_2$: 133776-69-9 / $\text{PcFe}(2\text{-pic})_2$: 16702-06-0 / $\text{PcFe}(3\text{-pic})_2$: 16702-07-1 / $\text{PcFe}(4\text{-pic})_2$: 16702-08-2 / $(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{Ru}$: 126894-96-0 / PcRu : 27636-56-2 / PcFe : 132-16-1 / 4-*tert*-Butylphthalsäurediamid: 52319-96-7

¹) J. Metz, O. Schneider, M. Hanack, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 1065.

²) J. Metz, G. Pawlowski, M. Hanack, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 378.

³) M. Hanack, J. Metz, G. Pawlowski, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2836.

⁴) M. Hanack, P. Vermehren, *Synth. Met.* **32** (1989) 257.

⁵) M. Hanack, A. Hirsch, H. Lehmann, *Angew. Chem.* **102** (1990) 1499; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 1467.

⁶) A. Beck, *Dissertation*, Universität Tübingen, 1990.

⁷) W. Kobel, M. Hanack, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 103.

⁸) U. Keppeler, W. Kobel, H.-U. Siehl, M. Hanack, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2095.

⁹) U. Keppeler, S. Deger, A. Lange, M. Hanack, *Angew. Chem.* **99** (1987) 349; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 344.

¹⁰) M. Hanack, S. Deger, A. Lange, *Coord. Chem. Rev.* **83** (1988) 115.

¹¹) S. Gaspard, *Tetrahedron* **43** (1987) 1083.

¹²) M. Hanack, P. Vermehren, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 134.

¹³) W. Kobel, *Dissertation*, Universität Tübingen, 1983.

¹⁴) P. Vermehren, *Dissertation*, Universität Tübingen, 1989.

¹⁵) A. Hudson, J. J. Whitfield, *Inorg. Chem.* **6** (1967) 1120.

¹⁶) D. C. Grenoble, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **55** (1971) 1624.

¹⁷) G. V. Qudraogo, C. More, Y. Richard, D. Benlian, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 4387.

¹⁸) W. R. Scheidt, *Acc. Chem. Res.* **10** (1977) 339.

¹⁹) E. G. Meloni, L. R. Ocone, B. P. Block, *Inorg. Chem.* **6** (1967) 424.