

Lösliche (Tetraethylphthalocyaninato)eisen(II)- und -cobalt(II)-Verbindungen

Anton Beck, Klaus-Michael Mangold und Michael Hanack*

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

Eingegangen am 19. März 1991

Key Words: Tetraethylphthalocyanine, metal complexes of / Isocyanide complexes, bridged / Porphyrines / Semiconductors, organic

Soluble (Tetraethylphthalocyaninato)iron(II) and -cobalt(II) Compounds

The (tetraethylphthalocyaninato)iron and -cobalt compounds Et_4PcFe (**9**), Et_4PcCo (**8**), and Et_4PcH_2 (**7**) have been synthesized starting from 3,4-dibromoacetophenone (**1**) via the corresponding dinitrile **5** or isoindolenine **6**, respectively. Et_4PcFe (**9**) reacts with *t*BuNC, *p*-diisocyanobenzene (dib), and me_4dib to form the bisaxially coordinated compound $\text{Et}_4\text{PcFe}(\text{tBuNC})_2$ (**10**) and the oligomers $[\text{Et}_4\text{PcFe}(\text{dib})]_n$ (**11**) and $[\text{Et}_4\text{PcFe}(\text{me}_4\text{dib})]_n$ (**12**). All of the synthesized compounds, except the oligomers with a chain length of more than 8–14 units, are soluble in organic solvents such as chloroform or toluene. The new compounds were characterized by ^1H -, ^{13}C -NMR, ^{13}C -CP/

NMR, UV/Vis, and IR spectra. In addition the redox properties of Et_4PcCo (**8**) were studied by cyclic voltammetry and spectroelectrochemical methods. The Mößbauer spectra of the (phthalocyaninato)iron compounds **9**, **11**, and **12** demonstrate the bridged structure of $[\text{Et}_4\text{PcFe}(\text{L})]_n$ (L = dib, me_4dib) (**11**, **12**). The powder conductivity of $[\text{Et}_4\text{PcFe}(\text{dib})]_n$ (**11**) ($\sigma_{\text{RT}} = 5 \cdot 10^{-6}$ S/cm) is ca. 10^6 times higher than that of Et_4PcFe (**9**) ($\sigma_{\text{RT}} = 9 \cdot 10^{-12}$ S/cm). After doping with iodine the oligomers **11** and **12** show an increase in conductivity of 10^5 and 10^4 , respectively ($\sigma_{\text{RT}} \approx 10^{-2}$ S/cm for $[\text{Et}_4\text{PcFe}(\text{dib})]_{0.85}I_n$).

Quadratisch-planare, makrocyclische Übergangsmetallkomplexe, welche Fe, Ru, Os oder Co als Zentralmetall enthalten, lassen sich mit zweizähligen Brückenliganden wie Pyrazin (pyz), Tetrazin (tz), *p*-Diisocyanbenzol (dib) und, vorausgesetzt, das zentrale Metallatom liegt in der Oxidationsstufe +III vor, mit Cyanid (CN^-) oder Thiocyanat (SCN^-) zu Koordinationspolymeren bzw. -oligomeren $[\text{MacM}(\text{L})]_n$ verknüpfen. Eine große Anzahl dieser quasi-eindimensionalen Systeme ist von uns synthetisiert und auf ihre elektrische Leitfähigkeit hin untersucht worden¹⁾. Verwendet man unsubstituierte Makrocyclen (Mac) wie Phthalocyanin (Pc)¹⁾, Tetranaphthoporphyrin (TNP)²⁾, Tetrabenzoporphyrin (TBP)³⁾ oder auch höher kondensierte Makrocyclen wie 1,2-Naphthalocyanin⁴⁾, 2,3-Naphthalocyanin (1,2- oder 2,3-Nc)⁵⁾ und Phenanthrenocyanin (Phc)⁶⁾, so sind die entsprechenden Koordinationspolymere $[\text{MacM}(\text{L})]_n$ in organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich.

Auch die an der Peripherie unsubstituierten Metallmakrocyclen MacM (Mac = Pc, 1,2-, 2,3-Nc, TBP usw.) sind in organischen, nicht koordinierenden Lösungsmitteln kaum löslich. In erster Linie wird dies auf die starken intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Makrocyclen zurückgeführt, die eine vollständige Solvatation durch das Lösungsmittel verhindern. Durch Einführen voluminöser Substituenten wie z. B. der *tert*-Butyl⁷⁾ oder der Trimethylsilylgruppe⁸⁾ gelang es schon frühzeitig, in organischen Solventien lösliche Phthalocyanine darzustellen. Durch diese Substituenten wird der Abstand zwischen den die π -Elektronen tragenden Ringebenen der Makrocyclen vergrößert und dadurch die Solvatation erleichtert. Für das Lösungsverhalten der genannten Metallmakrocyclen ist je-

doch nicht nur der durch die Substitution erhöhte Raumbedarf entscheidend, eine wesentliche Rolle spielt auch die Symmetrie der substituierten Makrocyclen.

Bereits Linstead⁹⁾ zeigte an octachlorsubstituierten Phthalocyaninen, daß ihre Löslichkeit steigt, wenn die Substituenten unsymmetrisch angeordnet sind. Die gleiche Beobachtung macht man bei Tetramethylphthalocyaninen, welche durch Demetallierung von pentamethyliertem „Superphthalocyanin“ $(4\text{-Me})_5\text{PcUO}_2$ erhalten werden¹⁰⁾. Ein Teil der Konstitutionsisomeren sind auf Grund der unsymmetrischen Anordnung der Substituenten wesentlich besser löslich als die entsprechenden symmetrischen Verbindungen mit acht Methylgruppen. Das auftretende Dipolmoment innerhalb der Ringebene wirkt sich positiv auf die Löslichkeit der unsymmetrisch substituierten Tetramethylphthalocyanine aus.

Bei der Darstellung tetrasubstituierter Phthalocyanine ist zu erwarten, daß ein Isomerengemisch anfällt. Der Ordnungsgrad im festen Zustand ist damit geringer als bei symmetrisch substituierten Phthalocyaninen, wodurch eine Solvatation ebenfalls begünstigt sein sollte.

Symmetrisch octaalkylsubstituierte (Phthalocyaninato)metall-Verbindungen sind nur dann in organischen Lösungsmitteln gut löslich, wenn die Alkylgruppen verzweigt sind. Eine Ausnahme bilden Bleikomplexe dieses Typs. Das große, zweiwertige Blei paßt nicht in die Lücke des Makrocyclus und befindet sich außerhalb der Ringebene. Das dadurch verursachte Dipolmoment erleichtert wiederum die Solvatation¹¹⁾.

Auch bisaxialkoordinierte Phthalocyaninato-Übergangsmetallkomplexe PcML_2 (M z. B. Fe, Ru) sind in Abhängigkeit vom Zentralmetall und ihren axialen Liganden L in organischen Lösungsmitteln vergleichsweise gut löslich^{12a,b,c)}.

Schon am Beispiel $[t\text{Bu}_4\text{PcMO}]_n$ ($M = \text{Si, Ge, Sn}$)¹³ haben wir zeigen können, daß bei Verwendung peripher substituierter Makrocyclen auch die entsprechenden Oligomere in organischen Solventien löslich sind. Dies konnte an anderen vergleichbaren Systemen bestätigt werden¹⁴. Kürzlich berichteten wir auch über lösliche oligomere, verbrückte (Phthalocyaninato)eisen- und -rutheniumkomplexe $[t\text{Bu}_4\text{PcM(L)}]_n$ [$M = \text{Fe, Ru}$; $L = \text{dib, 1,4-Diisocyan-2,3,5,6-tetramethylbenzol (me}_4\text{dib), 4-Isocyan-2,5-dimethylpyridin (me}_2\text{pyNC), pyz}$]^{15,16} und über ein verbrücktes, lösliches, mit verzweigten Alkylketten octasubstituiertes (Phthalocyaninato)eisen-System $[(2\text{-Et-C}_6\text{H}_{12})_8\text{PcFe(L)}]_n$ ($L = \text{dib, me}_4\text{-dib}$)^{11,16}.

Die voluminösen *tert*-Butyl- oder Isooctylgruppen im Makrocyclus führen im Vergleich zu den unsubstituierten Koordinationspolymeren $[\text{MacML}]_n$ zu einer Verschlechterung der elektrischen Leitfähigkeit der entsprechenden überbrückten Systeme (Tab. 1). Durch die isolierenden Alkylketten im Makrocyclus wird der Ladungstransport von einer Oligomerkette zur nächsten erschwert.

Tab. 1. Vergleich der elektrischen Pulverleitfähigkeiten von unsubstituierten und substituierten überbrückten (Phthalocyaninato)metall-Komplexen

Verbindung	Leitfähigkeit [S/cm]
$[\text{PcCo(CN)}]_n$ ¹⁷	2·10 ⁻²
$[t\text{Bu}_4\text{PcCo(CN)}]_n$ ¹⁸	9·10 ⁻⁸
$[\text{PcFe(dib)}]_n$ ¹⁾	2·10 ⁻⁵
$[\text{PcFedibI}_3, \text{ol}]_n$ ¹⁾	3·10 ⁻²
$[t\text{Bu}_4\text{PcFe(dib)}]_n$ ¹⁶⁾	2·10 ⁻⁸
$[t\text{Bu}_4\text{PcFedibI}_{1,15}]_n$ ¹⁶⁾	1·10 ⁻⁴
$[\text{C}_8\text{H}_{17})_8\text{PcFe(dib)}]_n$ ¹⁶⁾	4·10 ⁻¹⁰
$[\text{PcSiO}]_n$ ¹⁾	5·10 ⁻⁶
$[t\text{Bu}_4\text{PcSiO}]_n$ ¹⁹⁾	8·10 ⁻⁸
$[\text{PcRu(dib)}]_n$ ¹⁾	2·10 ⁻⁷
$[t\text{Bu}_4\text{Ru(dib)}]_n$ ¹⁵⁾	1·10 ⁻⁸
$[t\text{Bu}_4\text{Ru(me}_4\text{dib)}]_n$ ¹⁵⁾	1·10 ⁻¹¹

In der vorliegenden Arbeit wird untersucht, ob auch mit den vergleichsweise kleinen Ethylgruppen substituierte Metallphthalocyanine lösliche überbrückte Komplexe bilden können. Die Leitfähigkeit wird gemessen und mit analogen Verbindungen verglichen. Wir berichten über die Synthese von tetraethylsubstituierten Phthalocyaninen sowie über das Koordinationsverhalten des entsprechenden Eisenkomplexes gegenüber Isocyaniden und vergleichen die Eigenschaften der erhaltenen oligomeren Komplexe $[\text{Et}_4\text{PcFe(L)}]_n$ ($L = \text{dib, me}_4\text{dib}$) mit bereits früher dargestellten substituierten und unsubstituierten (Phthalocyaninato)metallverbindungen.

Synthese und Charakterisierung von Et_4PcH_2 (7), Et_4PcCo (8) und Et_4PcFe (9)

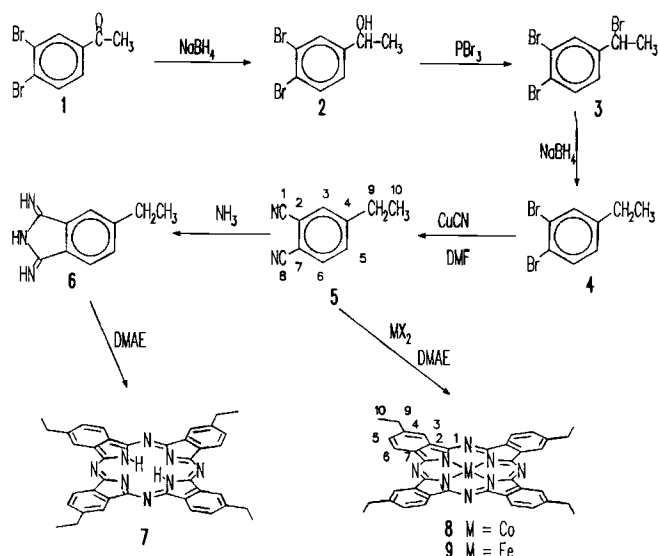
Während die Metallkomplexe Et_4PcCo (8) und Et_4PcFe (9) direkt aus 1,2-Dicyan-4-ethylbenzol (5) synthetisiert wer-

den können, ist der metallfreie Makrocyclus Et_4PcH_2 (7) über 5-Ethyl-1,3-dihydro-1,3-diiminoisindol (6) besser zugänglich (Schema 1).

Das Dinitril 5 erhält man ausgehend von 3,4-Dibromacetophenon (1)²⁰. Eine direkte Reduktion von 1 zu 1,2-Dibrom-4-ethylbenzol (4) durch Wolff-Kishner- oder Clemmensen-Reduktion ist nicht möglich, da hierbei ein Bromatom abgespalten wird. Reduktion mit $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ oder $\text{NaBH}_4/\text{BF}_3$ führt nur zum Carbinol 2, jedoch nicht zum gewünschten 4. 1-(3,4-Dibromphenyl)ethanol (2) wird deshalb mit PBr_3 in 3 übergeführt, das sich mit NaBH_4 zu 4 reduzieren läßt. Die sich anschließende Rosenmund-von Braun-Reaktion ergibt das gewünschte 1,2-Dicyan-4-ethylbenzol (5).

Et_4PcH_2 (7) erhält man durch Erhitzen des Diiminodihydroisindols 6 in 2-(Dimethylamino)ethanol (DMAE); 6 ist durch Addition von Ammoniak an das Dinitril 5 zugänglich. Erhitzt man 1,2-Dicyan-4-ethylbenzol (5) ebenfalls in DMAE in Gegenwart von CoCl_2 oder $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, erhält man in guten Ausbeuten die (Tetraethylphthalocyaninato)metall-Komplexe 8 und 9. Dabei entsteht jeweils ein Gemisch aus vier Konstitutionsisomeren, welche sich gut in Chloroform lösen.

Schema 1



Die UV/Vis-Spektren von 7, 8 und 9 sind geprägt durch die intensiven Q- und Soret-Banden um 700 bzw. 350 nm (Tab. 2). Aufgrund der Symmetrierniedrigung beim metallfreien System von D_{4h} nach D_{2h} beobachtet man bei 7 die Aufspaltung der Q-Bande.

Die IR-Spektren der drei Makrocyclen Et_4PcH_2 (7), Et_4PcCo (8) und Et_4PcFe (9) ähneln sich in weiten Bereichen; die Spektren der beiden Metallkomplexe 8 und 9 stimmen sogar nahezu überein. Die ν_{NH} -Schwingung kann aufgrund ihrer exponierten Lage der Absorption bei 3290 cm^{-1} zugeordnet werden.

Im FIR-Bereich erkennt man bei 7, 8 und 9 jeweils nur eine intensive Bande bei 435 cm^{-1} . Sie wird einer Ringde-

formationsschwingung zugeordnet, da die Lage der Absorption unabhängig davon ist, ob und welches Metall eingebaut ist.

Tab. 2. UV/Vis-Daten von tetraethylsubstituierten Phthalocyanin-Komplexen

Verbindungen	λ_{\max} [nm]			
Et ₄ PcH ₂ (7) ^{a)}	697,661	339	288	
Et ₄ PcCo (8) ^{a)}	668	327	288	
Et ₄ PcFe(II) (9) ^{a)}	687	359	286	
Et ₄ PcFe(<i>t</i> BuNC) ₂ ^{a)} (10)	664	333		
[Et ₄ PcFe(dib)] _n (11) ^{b)}	664	387	330	282
[Et ₄ PcFe(me ₄ dib)] _n (12) ^{a)}	661	389	328	

^{a)} In CHCl₃. – ^{b)} In Toluol.

Bei den massenspektrometrischen Untersuchungen an 7, 8 und 9 beobachtet man neben dem Molekül-Ionen-Peak bei $m/z = 626$ (7), 680 (9) bzw. 683 (8) die Abspaltung von jeweils 4 Methylgruppen.

In der Regel beobachtet man für Fe²⁺-Komplexe mit quadratisch-planarem Ligandenfeld wegen der ungünstigen Relaxationszeiten im ESR-Spektrum keine Signale. Auch für Et₄PcFe(II) (9) registriert man bei Raumtemperatur keine Absorption. Kühlt man die Probe jedoch auf 77 K ab, erscheinen drei schwache Signale, die der äußeren Form und Lage nach Ähnlichkeiten mit Fe³⁺-Low-Spin-Komplexen besitzen ($g = 2.34, 2.14$ und 1.94)^{12c)}. Es handelt sich dabei entweder um geringe Mengen der μ -Oxo-Verbindung [Et₄PcFe]₂O oder um einen bisaxial koordinierten Komplex mit Eisen in der Oxidationsstufe +III, die durch andere spektroskopische Methoden (IR- und Mößbauerspektroskopie) nicht nachzuweisen sind. Magnetische Messungen belegen, daß Et₄PcFe(II) (9) dem Gesetz von Curie-Weiss gehorcht. Bei Raumtemperatur hat es ein magnetisches Moment von 3.06 B. M.

NMR-spektroskopische Untersuchungen sind nur an der metallfreien Verbindung 7 möglich, da Co²⁺ paramagnetisch ist und Fe²⁺ in quadratisch-planarer Umgebung als High-Spin-Elektronenkonfiguration vorliegt. Sowohl das ¹H- als auch das ¹³C-NMR-Spektrum von Et₄PcH₂ (7) (siehe Experimenteller Teil) bestätigen die makrocyclische Struktur. Die Signale sind wegen des Isomerengemisches wie erwartet aufgespalten.

Elektrochemische Untersuchungen an Et₄PcCo(II) (8)

Im Cyclovoltammogramm (CV) (Abb. 1) des reinen Makrocyclus 8 erkennt man vier quasireversible Redoxstufen bei 0.94, 0.49, -0.32 und -1.45 V vs. SCE (gesättigte Kalomel-Elektrode). Die gleiche Anzahl von Redoxschritten sind für (Tetraneopentoxiphthalocyaninato)cobalt(II) (TN-PcCo)²¹⁾ und (Tetraaminophthalocyaninato)cobalt(II)²²⁾ beschrieben. Eine Interpretation der beobachteten Elektronenübergänge ist mit Hilfe der Spektroelektrochemie sowie durch den Vergleich mit bekannten UV-Daten möglich.

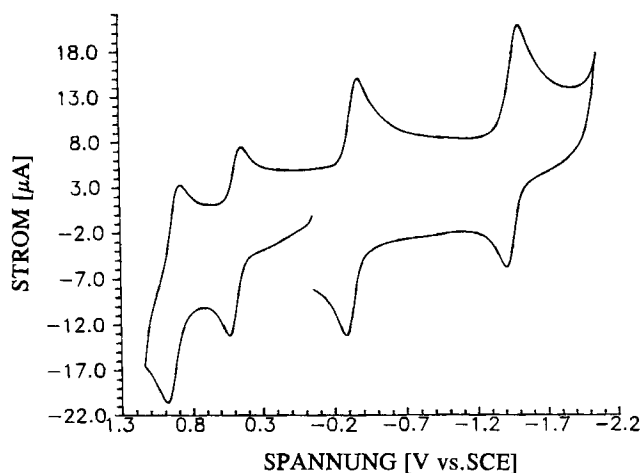


Abb. 1. Cyclovoltammogramm von Et₄PcCo(II) (8) in DMF/TBAPF₆

Das Spektroelektrogramm der 1. Oxidation bei 0.49 V ist charakterisiert durch eine Rotverschiebung der Soret-Bande (327 nm → 355 nm) und der Q-Bande (664 nm → 673 nm) wobei letztere gleichzeitig eine Erhöhung der Intensität zeigt. Das UV-Spektrum gleicht stark demjenigen von (Phthalocyaninato)cobalt(III)-Verbindungen²¹⁾.

Legt man an die Ottle-Zelle eine Spannung von 1200 mV, verschwinden beim 2. Oxidationsschritt sowohl die Q- als auch die Soret-Bande fast vollständig. Das Elektronenspektrum korreliert mit denen von Pc(1-)⁺-Radikalkationen²¹⁾. Der zweite Oxidationsschritt, im CV bei 0.94 V, entspricht also wahrscheinlich einer Oxidation am Phthalocyaninring.

Wechselt man das Vorzeichen der angelegten Spannung, so kommt man bei -0.32 V zum ersten Reduktionsschritt, welcher im UV-Spektrum (Abb. 2) zu folgenden Veränderungen führt: Die Q-Bande wird bathochrom (664 nm → 704 nm) verschoben und verliert deutlich an Intensität. Gleichzeitig erscheinen bei 430 und 468 nm zwei neue Banden. Diese MLCT-Banden (Metall-Ligand-Charge-Transfer) treten bei (Phthalocyaninato)cobalt(I)-Komplexen auf²³⁾. Wie bei TNPCo²¹⁾ und PcCo²⁴⁾ wird hierbei das Zentralmetall von der Oxidationsstufe +II auf +I reduziert.

Bei der letzten Redoxstufe (-1.45 V) erfährt die Q-Bande eine Verschiebung nach kürzeren Wellenlängen (704 nm → 696 nm) und verliert weiter an Intensität. Bei den MLCT-Banden beobachtet man eine deutliche Rotverschiebung,

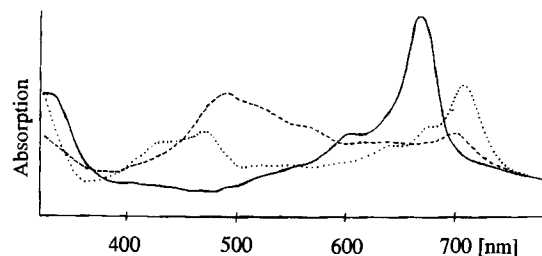


Abb. 2. Elektronenabsorptionsspektren von Et₄Pc(2-)₂Co(II) (8) (—) sowie der elektrochemisch erzeugten [Et₄Pc(2-)₂Co(I)]⁻ (···) und [Et₄Pc(3-)₂Co(II)]²⁻ (---) in DMF/TBAPF₆

und im NIR-Bereich erscheint eine neue Absorption bei 944 nm. Das beobachtete UV-Spektrum entspricht damit einer $[\text{Et}_4\text{Pc}(3-\text{C})\text{Co}(\text{I})]^{2-}$ -Spezies^{21,24}.

Synthese und Charakterisierung von Bis(*tert*-butylisocyanid)-(tetraethylphthalocyaninato)eisen(II), $[\text{Et}_4\text{PcFe}(\text{tBuNC})_2]$ (**10**)

Der bisaxial koordinierte Komplex **10** wird durch mehrtägiges Rühren von $\text{Et}_4\text{PcFe}(\text{II})$ (**9**) in einem Überschuß an flüssigem Ligand bei 50°C erhalten. Als Low-Spin-Komplex ist **10** diamagnetisch und kann kernresonanzspektroskopisch untersucht werden. Sowohl das ^1H - als auch das ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigen die bisaxiale Struktur (siehe Experimenteller Teil).

Bei 220°C (T_{max} des DTA-Signals) spaltet **10** 18.6% (berechnet 19.6%) seiner Masse ab (Tab. 3). Das Thermogramm bestätigt damit ebenfalls die bisaxiale Struktur.

Tab. 3. TG-Daten von $[\text{Et}_4\text{PcFe}(\text{tBuNC})_2]$ (**10**), $[\text{Et}_4\text{PcFe}(\text{dib})]_n$ (**11**) und $[\text{Et}_4\text{PcFe}(\text{me}_4\text{dib})]_n$ (**12**)

Verbindung	Abspaltung der Liganden	
	DTA-Signal T_{max} [°C]	Massenverlust[%] ber./gef.
$[\text{Et}_4\text{PcFe}(\text{tBuNC})_2]$ (10)	220	19.6/18.6
$[\text{Et}_4\text{PcFe}(\text{dib})]_n$ (11)	300	15.8/16.1
$[\text{Et}_4\text{PcFe}(\text{me}_4\text{dib})]_n$ (12)	310	21.3/21.6

Im IR-Spektrum von **10** findet man neben den Banden des Makrocyclus zusätzliche Absorptionen bei 1234 und 1198 cm^{-1} , die auf Gerüstschwingungen der Liganden zurückzuführen sind, sowie die dominierende NC-Streckschwingung bei 2140 cm^{-1} . Die Eisen-Kohlenstoff-Schwingung kann man der Absorption bei 408 cm^{-1} zuordnen. Verglichen mit dem reinen Makrocyclus **9** erscheint sie im FIR-Spektrum als einzig neue Bande.

Synthese und Charakterisierung von $[\text{Et}_4\text{PcFe}(\text{dib})]_n$ (**11**) und $[\text{Et}_4\text{PcFe}(\text{me}_4\text{dib})]_n$ (**12**)

Zur Darstellung der Oligomeren **11** und **12** erhitzt man Et_4PcFe (**9**) mit 1,4-Diisocyanbenzol (dib) bzw. 1,4-Diisocyan-2,3,5,6-tetramethylbenzol (me_4dib) 1–2 Tage in Aceton unter Rückfluß.

Die Verschiebung der NC-Valenzfrequenzen im IR-Spektrum (Tab. 4) belegen, daß die Isocyanide an das Metallzentrum koordiniert sind. Durch die π -Rückbindung vom Metall in nichtbindende Orbitale der aromatischen Isocyanide sinkt die Bindungsordnung und führt zwangsläufig zu einer Absenkung der Schwingungsfrequenz.

Sowohl die Erniedrigung der Quadrupolaufspaltung ΔE_Q im Mößbauer-Spektrum (siehe späterer Abschnitt und Tab. 6), als auch die thermische Abspaltung der Liganden (Tab. 3) stehen im Einklang mit einer überbrückten, oligomeren Struktur der Komplexe **11** und **12**.

Bei der Synthese von **11** und **12** fallen Produkte unterschiedlicher Kettenlänge an. Das Oligomer **12** ist bis zu einer

Tab. 4. NC-Valenzfrequenzen verbrückter Phthalocyaninatoeisen-Komplexe

Verbindung	ν_{NC} [cm^{-1}]
$\text{me}_4\text{dib}^{1b}$	2113
$[\text{PcFe}(\text{me}_4\text{dib})]_n^{1b}$	2109
$[\text{Et}_4\text{PcFe}(\text{me}_4\text{dib})]_n$ (12)	2098
dib^{1b}	2130
$[\text{PcFe}(\text{dib})]_n^{1b}$	2100
$[\text{Et}_4\text{PcFe}(\text{dib})]_n$ (11)	2101

durchschnittlichen Kettenlänge n von 8 Makrocyclen in Chloroform löslich, während **11** in Toluol bis $n = 14$ in Lösung gebracht werden kann. Die Identität der IR- und Mößbauer-Spektren sowie das ^{13}C -CP/MAS-Festkörperspektrum von $[\text{Et}_4\text{PcFe}(\text{dib})]_n$ (**11**), welches mit dem ^{13}C -NMR-Spektrum der löslichen Fraktion übereinstimmt, zeigen, daß es sich bei den unlöslichen Bestandteilen um den gleichen Verbindungstyp mit größerer Kettenlänge handelt.

Aus den ^1H -NMR-Spektren der löslichen Fraktionen kann sowohl die Struktur als auch die Kettenlänge der beiden Oligomere **11** und **12** bestimmt werden. Die Protonen 3-H und 6-H an der Peripherie des Makrocyclus werden relativ zum Dinitril tieffeldverschoben, während die Protonen der Brückenliganden bei wesentlich höherem Feld in Resonanz treten. Weiterhin sind die Signale der Protonen der Et_4PcFe -Einheiten aufgespalten. Die Wasserstoffatome der endständigen Phthalocyaninsysteme sind nur dem Ringstrom eines benachbarten Makrocyclus ausgesetzt und erscheinen deshalb bei etwas tieferem Feld als jene der inneren Phthalocyaninringe (s. Tab. 5). Aus den Intensitätsverhältnissen lassen sich die oben bereits genannten durchschnittlichen Kettenlängen berechnen. Auch im ^{13}C -NMR-Spek-

Tab. 5. ^1H -NMR-Daten (δ) von $[\text{Et}_4\text{PcFe}(\text{dib})]_n$ (**11**) und $[\text{Et}_4\text{PcFe}(\text{me}_4\text{dib})]_n$ (**12**) (': Signale der Endgruppen)

Verbindung	Makrocyclus	Ligand
11	3-H', 6-H'	9.3
	3-H, 6-H	9.1
	5-H'	7.5
	5-H	7.3
	9-H'	2.8
	9-H	2.7
	10-H'	1.3
	10-H	1.1
12	3-H', 6-H'	9.0
	3-H, 6-H	8.7
	5-H'	7.7
	5-H	7.5
	9-H'	3.2
	9-H	3.1
	10-H'	1.5
10-H	1.4	

trum von **12** erscheinen die Signale der endständigen Ringe im Vergleich zu den anderen tieffeldverschoben.

Möbbauer-Spektren

$\text{Et}_4\text{PcFe(II)}$ (**9**) zeigt im Möbbauer-Spektrum eine Isomerieverschiebung von $\delta = 0.38$ mm/s und eine Quadrupolaufspaltung ΔE_Q von 2.57 mm/s. Dies steht mit einer Oxidationsstufe +II und einer quadratisch-planaren Umgebung des Eisens in Einklang und stimmt sehr gut mit den Daten von PcFe(II) überein²⁵⁾ (Tab. 6). Im Gegensatz zu $t\text{Bu}_4\text{PcFe}$ ¹⁶⁾ entstehen bei der oben geschilderten Synthese von **9** nur sehr geringe Mengen des μ -Oxo-Komplexes. Eine schlüssige Erklärung für dieses Verhalten steht bis heute noch aus. Auch beim unsubstituierten PcFe kann die Bildung der μ -Oxo-Verbindung $(\text{PcFe})_2\text{O}$ vermieden werden, wenn man unter Inertgasbedingungen arbeitet.

Beim Übergang vom reinen Makrocyclus $\text{Et}_4\text{PcFe(II)}$ (**9**) zu den bisaxial koordinierten Verbindungen $[\text{Et}_4\text{PcFe}(\text{dib})]_n$ (**11**) und $[\text{Et}_4\text{PcFe}(\text{me}_4\text{dib})]_n$ (**12**) beobachtet man durch die σ -Donor- π -Akzeptor-Liganden sowohl eine Erniedrigung der Isomerieverschiebung δ als auch eine Abnahme der Quadrupolaufspaltung ΔE_Q (s. Tab. 6). Während der erstgenannte Effekt auf eine erhöhte s-Elektronendichte am Fe-Kern zurückgeführt werden kann, stellt letzterer zusammen mit $\text{PcFe} - \text{CO}$ -Komplexen eine Ausnahme dar¹²⁾.

Tab. 6. ⁵⁷Fe-Möbbauer-Daten (273 K) monomerer und überbrückter (Phthalocyaninato)eisen(II)-Komplexe (δ bezogen auf Eisen)

Verbindungen	δ [mm/s]	ΔE_Q [mm/s]
PcFe ²⁵⁾	0.38	2.58
Et_4PcFe (9)	0.38	2.57
$[\text{PcFe}(\text{dib})]_n$ ⁹⁾	0.12	0.68
$[\text{Et}_4\text{PcFe}(\text{dib})]_n$ (11)	0.11	0.60
$[\text{PcFe}(\text{me}_4\text{dib})]_n$ ^{1b)}	0.14	0.69
$[\text{Et}_4\text{PcFe}(\text{me}_4\text{dib})]_n$ (12)	0.10	0.64

Gleichstrom-Pulverleitfähigkeitsmessungen

Die Messungen der Gleichstromleitfähigkeiten an gepreßten Pulvern aller in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen sind in Tab. 7 zusammengefaßt. Die Makrocyclen **7**, **8** und **9** weisen Leitfähigkeiten auf, die im unteren Halbleiterbereich liegen und mit denen der unsubstituierten Komplexe vergleichbar sind. Überbrückt man $\text{Et}_4\text{PcFe(II)}$ (**9**) mit dib, so steigt die Leitfähigkeit um nahezu sechs Größenordnungen an und liegt mit $5 \cdot 10^{-6}$ S/cm nur wenig unter dem Wert für die unsubstituierte Verbindung. Der Anstieg fällt mit me_4dib als Brückenligand wesentlich weniger drastisch aus. Auch hier kann man Parallelen zum unsubstituierten Komplex ziehen.

Die Oligomere **11** und **12** lassen sich mit Iod oxidativ dotieren, wobei ein deutlicher Leitfähigkeitsanstieg um den Faktor 10^5 bzw. 10^4 beobachtet wird (Tab. 7). Im Vergleich zu den *tert*-butylsubstituierten Verbindungen (Tab. 1) erhält man sowohl im dotierten als auch im undotierten Zustand

eine Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit um ungefähr zwei Größenordnungen.

Tab. 7. Elektrische Pulverleitfähigkeit σ_{RT} von Tetraethylphthalocyaninato-Verbindungen

Verbindung	σ_{RT} [$\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$]
Et_4PcH_2 (7)	$< 10^{-12}$ a)
Et_4PcFe (9)	$9 \cdot 10^{-12}$ a)
$\beta\text{-PcFe}$ ¹⁾	$4 \cdot 10^{-11}$ a)
Et_4PcCo (8)	$9 \cdot 10^{-10}$ a)
$\beta\text{-PcCo}$ ²⁶⁾	$1 \cdot 10^{-11}$ a)
$[\text{Et}_4\text{PcFe}(\text{dib})]_n$ (12)	$5 \cdot 10^{-6}$ b)
$[\text{Et}_4\text{PcFe}(\text{dib})]_{0.85}n$	$8 \cdot 10^{-3}$ b)
$[\text{Et}_4\text{PcFe}(\text{me}_4\text{dib})]_n$ (11)	
$n \approx 14$	$4 \cdot 10^{-10}$ a)
$n > 14$	$2 \cdot 10^{-9}$ a)
$[\text{Et}_4\text{PcFe}(\text{me}_4\text{dib})]_{0.9}n$	$2 \cdot 10^{-5}$ b)

a) 2-Kontakt-Messung. — b) 4-Kontakt-Messung.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff durchgeführt. — NMR: Bruker WH 90, HFX 90 (90 MHz), Bruker AC 250 (¹H, 250 MHz, ¹³C, 62.5 MHz). — FT-IR: Bruker IFS 48. — TG/DTA/DTG: Netsch-Simultan-Thermoanalysegerät STA 429. — UV/Vis: Shimadzu UV-365. — MS: Varian MAT 711 (70 eV). — Elementaranalysen: Carlo Erba Elemental Analyser 1104, 1106. — ⁵⁷Fe-Möbbauer: Elscint AME-30. CMTE MCD 301/8k. — Cyclische Voltammetrie: Potentiostat-Galvanostat PAR-273 mit IBM/XT, Pt-Disk-Arbeits Elektrode, Gegenelektrode Pt-Draht, Referenz-Elektrode Ag-Draht; im Anschluß an die Messung wurde das Potential des Ag-Drahtes gegen SCE bzw. gegen Ferrocen/Ferrocenium-Ion als internen Standard korrigiert. — Spektroelektrochemie: Potentiostat Bank Wenking LB 81 H, Shimadzu UV 365, Ottle-Zelle: Eigenbau, Arbeits Elektrode: ITO-beschichtetes Pyrexglas, Gegenelektrode: Pt-Draht, Referenzelektrode: Ag-Draht. — Leitfähigkeitsmessung: Konstantspannung Keithley 240 A High Voltage Supply, Strommeßgerät Keithley 150B Microvolt Ammeter.

1-(3,4-Dibromphenyl)ethanol (**2**): 27.8 g (0.1 mol) 3,4-Dibromacetophenon (**1**) werden bei Raumtemp. portionsweise unter Rühren zu einer Lösung von 1.1 g (0.04 mol) NaBH_4 in 120 ml 2-Propanol gegeben. Man läßt so lange reagieren, bis dünnschichtchromatographisch keine Ausgangsverbindung mehr zu erkennen ist. Anschließend gibt man so viel 2 N HCl zu, bis keine H_2 -Entwicklung mehr zu beobachten ist. Die wäßrige Alkoholphase wird mit Diethylether mehrfach extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit NaHCO_3 neutralgewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels destilliert man das Produkt unter vermindertem Druck. Ausb. 23.8 g (85%), weißer Festkörper, Schmp. 48°C. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.36$ (d, 3H, $J = 6.5$ Hz), 2.96 (s, 1H), 4.73 (q, 1H, $J = 6.5$ Hz), 7.04 (dd, 1H, $J = 1.85/8.0$ Hz), 7.45–7.56 (m, 2H). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3356$ cm^{-1} , 2974, 1459, 1382, 1325, 1263, 1199, 1111, 1092, 1074, 1013, 906, 821, 805, 703, 683, 664. — MS (70 eV): m/z (%) = 282, 280, 278 (46) [M^+], 267, 265, 263 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 239, 237,

235 (16) $[M^+ - C_2H_3O]$, 201, 199 (16) $[M^+ - Br]$, 156, 158 (35) $[237 - Br]$.

$C_8H_8Br_2O$ (278.0) Ber. C 34.3 H 2.9 Br 57.1
Gef. C 34.0 H 3.0 Br 56.5

1-Brom-1-(3,4-dibromphenyl)ethan (3): Man kühlt die Lösung von 20 g (71.4 mmol) des Carbinols **2** in 40 g trockenem $CHCl_3$ auf $-10^\circ C$ ab und tropft 7 g (25.9 mmol) frisch destilliertes PBr_3 in 10 g $CHCl_3$ zu. Nach beendeter Zugabe läßt man das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemp. erwärmen und rührt so lange, bis das Edukt dünn-schichtchromatographisch nicht mehr nachzuweisen ist [$R_F(2) = 0.25$, $R_F(3) = 0.65$; SiO_2 , $CHCl_3$]. Das Reaktionsgemisch gießt man auf Wasser und trennt die organische Phase ab. Nach Waschen mit $KHCO_3$ -Lösung und Wasser destilliert man das Produkt fraktioniert. Ausb. 20.8 g (84%), farblose Flüssigkeit. — 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 2.00$ (d, 3H, $J = 6.9$ Hz), 5.07 (q, 1H, $J = 6.9$ Hz), 7.22 (dd, 1H, $J = 2.2/8.3$ Hz), 7.57 (d, 1H, $J = 8.3$ Hz), 7.68 (d, 1H, $J = 2.2$ Hz). — ^{13}C -NMR (62.5 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 26.52, 46.73, 124.44, 124.89, 127.01, 131.94, 133.82, 144.04$. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2989\text{ cm}^{-1}, 2974, 2556, 1464, 1441, 1396, 1209, 1179, 1113, 1045, 1013, 971, 880, 821, 701, 675, 668, 613$.

$C_8H_7Br_3$ (342.9) Ber. C 28.0 H 2.1 Br 69.9
Gef. C 27.7 H 2.1 Br 70.2

1,2-Dibrom-4-ethylbenzol (4): Zu einem Gemisch aus 20 ml Wasser und 80 ml Glyme gibt man neben 3.6 g NaOH und 13.1 g $NaBH_4$ 15 g (37.6 mmol) **3**. Dieses Gemenge erhitzt man ungefähr 5 h auf $50^\circ C$. Nach dem Abkühlen gibt man 20 ml H_2O zu und trennt die organische Phase ab. Die Wasserphase wird mehrmals mit Petrolether ($30-50^\circ C$) ausgeschüttelt, und die Extrakte werden mit der organischen Phase vereinigt, welche anschließend erneut mit H_2O gewaschen wird. Nach Trocknen mit $MgSO_4$ wird das Lösungsmittel abdestilliert und das Produkt destillativ gereinigt. Ausb. 7.94 g (80%), farblose Flüssigkeit. — 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.16$ (t, 3H, $J = 7.6$ Hz), 2.51 (q, 1H, $J = 7.6$ Hz), 6.92 (dd, 1H, $J = 2.08/8.18$ Hz), 7.35–7.41 (m, 2H). — ^{13}C -NMR (62.5 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 15.13, 22.96, 121.35, 124.88, 128.17, 132.95, 133.26, 145.03$. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3048\text{ cm}^{-1}, 2967, 2934, 2872, 1586, 1554, 1464, 1392, 1112, 1014, 878, 821, 696, 667$. — MS (70 eV): m/z (%) = 266, 264, 262 (79) $[M^+]$, 251, 249, 247 (100) $[M^+ - CH_3]$, 183, 185 (39) $[M^+ - Br]$, 104 (50) $[M^+ - 2Br]$.

$C_8H_8Br_2$ (264.0) Ber. C 36.4 H 3.1 Br 60.5
Gef. C 36.2 H 3.1 Br 60.4

1,2-Dicyan-4-ethylbenzol (5): Eine Mischung aus 4.3 g (16.3 mmol) **4**, 4 g Kupfer(I)-cyanid und 70 ml trockenem DMF wird so lange unter N_2 erhitzt, bis **4** dünn-schichtchromatographisch nicht mehr nachzuweisen ist [SiO_2 , $CHCl_3$, $R_F(5) = 0.6$]. Die Reaktionsmischung wird nach Abkühlen auf Raumtemp. filtriert und anschließend das Filtrat in 120 ml konz. NH_3 gegossen. Die ammoniakalische Lösung wird 10 min bei Raumtemp. gerührt und dann mehrmals mit Toluol extrahiert. Die Toluolphasen werden mit Wasser neutralgewaschen und mit $MgSO_4$ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck kristallisiert man aus Hexan/Toluol (10:3) um. Falls nötig sublimiert man das Produkt, um entstandenes $Et_4PcCu(II)$ zu entfernen. Ausb. 1.6 g (63%), farblose Kristalle, Schmp. $40^\circ C$. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2973\text{ cm}^{-1}, 2936, 2878, 2233, 1677, 1601, 1491, 1469, 1062, 897, 846$. — 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.31$ (t, $J = 7.59$ Hz, 3H, 10-H), 2.82 (q, $J = 7.60$ Hz, 2H, 9-H), 7.65 (dd, $J = 1.6/8$ Hz, 1H, 5-H), 7.65 (d, $J = m/z$ (%) = 156 (38) $[M^+]$, 141 (100) $[M^+ - CH_3]$, 128 (7) $[M^+ - C_2H_5]$, 114 (18) $[141 - HCN]$, $C_2H_5]$, 114 (18) $[141 - HCN]$.

$C_{10}H_8N_2$ (156.2) Ber. C 76.9 H 5.2 N 17.9
Gef. C 76.5 H 5.5 N 17.6

5-Ethyl-1,3-dihydro-1,3-diiminoindol (6): Man erstellt aus 80 ml absol. Methanol und 0.04 g Natrium eine Natriummethanolatlösung, in der man 2.8 g (17.9 mmol) **5** löst. Durch diese Lösung leitet man einen Strom von trockenem NH_3 . Nach 30 min erhitzt man zum Sieden. Läßt sich durch dünn-schichtchromatographische Kontrolle kein **5** mehr nachweisen, läßt man auf Raumtemp. abkühlen. Das Natriummethanolat und entstandenes Et_4PcH_2 (**7**) trennt man auf einer kurzen SiO_2 -Säule ab (Laufmittel MeOH). Das Eluat wird so weit eingeeengt, bis das Produkt auszukristallisieren beginnt. Ausb. 3.0 g (97%) farblose Kristalle, die sich ab $160^\circ C$ zu **7** zersetzen. — 1H -NMR (250 MHz, $[D_6]Methanol$): $\delta = 1.22$ (t, $J = 7.6$ Hz, 3H, 10-H), 2.71 (q, $J = 7.66$ Hz, 2H, 9-H), 7.36 (dd, $J = 1.4/8$ Hz, 1H, 5-H), 7.6 (d, $J = 1.4$ Hz, 1H, 3-H), 7.69 (d, $J = 8$ Hz, 1H, 6-H). — MS (70 eV): m/z (%) = 173 (100) $[M^+]$, 172 (45) $[M^+ - 1]$, 157 (39) $[M^+ - NH_2]$.

$C_{10}H_{11}N_3$ (173.2) Ber. C 69.3 H 6.4 N 24.3
Gef. C 68.6 H 6.5 N 23.2

Tetraethylphthalocyanin [Et_4PcH_2 (**7**): 0.7 g (4 mmol) **6** werden in 10 ml 2-(Dimethylamino)ethanol 24 h unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend mit Methanol versetzt, um **7** zu fällen. Das abfiltrierte dunkelblaue Produkt wird in einer Soxhlet-Apparatur mit Methanol von Verunreinigungen befreit. Ausb. 300 mg (48%), dunkelblaues Pulver. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3290\text{ cm}^{-1}, 2973, 2936, 2875, 1619, 1503, 1460, 1377, 1343, 1316, 1100, 1008, 907, 892, 830, 754, 702$. — UV: s. Tab. 2. — 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.42-1.52$ (m, 3H, 10-H), 2.83–2.95 (m, 2H, 9-H), 7.1–7.28 (m, 1H, 5-H), 7.76–7.90 (m, 2H, 3-, 6-H). — ^{13}C -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 15.75$ (C-10), 29.40 (C-9), 120.30 (C-3), 121.30 (C-6), 128.68 (C-5), 133.01 (C-7), 135.51 (C-2), 145.10 (C-4), 147.55 (C-8, -1). — MS (70 eV): m/z (%) = 626 (100) $[M^+]$, 611 (26) $[M^+ - CH_3]$, 596 (13) $[611 - CH_3]$, 581 (7) $[596 - CH_3]$.

$C_{40}H_{34}N_8$ (626.8) Ber. C 76.7 H 5.5 N 17.9
Gef. C 76.6 H 5.6 N 17.6

(Tetraethylphthalocyaninato)eisen(II) [Et_4PcFe (**9**): 1.6 g (10 mmol) **5** werden zusammen mit 0.43 g (2.5 mmol) $FeSO_4 \cdot H_2O$ in 15 ml 2-(Dimethylamino)ethanol so lange unter Rückfluß erhitzt, bis dünn-schichtchromatographisch kein Dinitril **5** mehr nachzuweisen ist. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhitzt man das Rohprodukt je 30 min in 1 N HCl und 1 N NaOH zum Sieden. Der neutral gewaschene Rückstand wird mit Methanol extrahiert und i. Vak. getrocknet; Ausb. 1.0 g (60%) **9** als dunkelblaues Pulver. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1614\text{ cm}^{-1}, 1514, 1461, 1407, 1377, 1339, 1167, 1137, 1127, 1094, 1061, 933, 892, 830, 748, 722$. — UV: s. Tab. 2. — ^{57}Fe -MöBbauer: s. Tab. 6. — MS (70 eV): m/z (%) = 680 (100) $[M^+]$, 665 (35) $[M^+ - CH_3]$, 650 (24) $[665 - CH_3]$, 635 (18) $[650 - CH_3]$, 620 (21) $[635 - CH_3]$.

$C_{40}H_{32}N_8Fe$ (680.6) Ber. C 70.6 H 4.7 N 16.5
Gef. C 71.0 H 4.8 N 15.6

(Tetraethylphthalocyaninato)cobalt(II) [Et_4PcCo (**8**): Analog **9** werden 2 g (15 mmol) **5** mit 0.45 g (3.5 mmol) $CoCl_2$ in DMAE erhitzt. Anschließend wird entsprechend aufgearbeitet. Ausb. 1.2 g (56%), dunkelblaues Pulver. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2973\text{ cm}^{-1}, 2936, 2877, 1523, 1462, 1410, 1377, 1339, 1186, 1139, 1129, 1095, 1069, 1060, 935, 892, 830, 750, 723$. — UV/Vis: s. Tab. 2. — MS (70 eV): m/z (%) = 683 (100) $[M^+]$, 668 (40) $[M^+ - CH_3]$, 653 (34) $[668 - CH_3]$, 638 (27) $[653 - CH_3]$, 623 (33) $[638 - CH_3]$.

$C_{40}H_{32}N_8Co$ (684.0) Ber. C 70.2 H 4.7 N 16.4
Gef. C 69.9 H 5.0 N 15.6

Bis(tert-butylisocyanid)(tetraethylphthalocyaninato)eisen(II) [$Et_4PcFe(tBuNC)_2$ (**10**): 300 mg (0.44 mmol) **9** werden in 1 ml tert-Butylisocyanid 15 h bei $50^\circ C$ gerührt. Danach trennt man das nicht

umgesetzte **9** über eine kurze Kieselgelsäule vom Produkt ab (Laufmittel CHCl_3). Ausb. 200 mg (54%), blaues Pulver. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2957 \text{ cm}^{-1}$, 2927, 2855, 2140, 1614, 1508, 1461, 1407, 1376, 1332, 1314, 1284, 1198, 1166, 1140, 1127, 1100, 1056, 933, 826, 754, 720. — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.52$ [s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.63 (t, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 12H, 10-H), 3.21 (q, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 8H, 9-H), 7.8 (d, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 4H, 5-H), 9.13–9.21 (m, 8H, 3-, 6-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (62.5 Hz, CDCl_3): $\delta = 146.6$ (C-8, -1), 144.09 (C-4), 141.48 (C-2), 140.0 (C-7), 127.69 (C-5), 120.63 (C-6), 119.80 (C-3), 54.88 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 29.75 (C-9), 28.76 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 16.26 (C-10). — UV/Vis: s. Tab. 2. — TG: s. Tab. 3.

$\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{FeN}_{10}$ (846.9) Ber. C 70.9 H 6.0 N 16.5
Gef. C 70.9 H 6.4 N 15.5

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Isocyanid-Komplexe $[\text{Et}_4\text{PcFe}(\text{me}_4\text{dib})]_n$ (**12**) und $[\text{Et}_4\text{PcFe}(\text{dib})]_n$ (**11**): 300 mg (0.44 mmol) **9** werden mit 0.5 mmol des Brückenliganden in 50 ml Aceton 3 d zum Sieden erhitzt. Der Niederschlag wird mit Aceton extrahiert und i. Vak. bei 50°C getrocknet. Man erhält in fast quantitativer Ausb. ein dunkelblaues Pulver.

μ -(1,4-Diisocyanbenzol) (tetraethylphthalocyaninato)eisen(II) $[\text{Et}_4\text{PcFe}(\text{dib})]_n$: IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2101 \text{ cm}^{-1}$, 1507, 1499, 1462, 1377, 1337, 1165, 1098, 1059, 933, 826, 720. — $^1\text{H-NMR}$: s. Tab. 5. — $^{13}\text{C-CP/MAS}$ (für $n > 14$): $\delta = 11.7$ (C-10), 27.9 (C-9), 119.7 (C-6, -3), 125.6 (C-5, CN-C), 138.7 (C-2, -7), 142.3 (C-dib), 146.8 (C-1, -4, -8), 163.3 (C-CN). — UV: s. Tab. 2. — ^{57}Fe -Mößbauer: s. Tab. 6. — TG: s. Tab. 3.

$\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{N}_{10}\text{Fe}$ (808.7) Ber. C 71.3 H 4.5 N 17.3
Gef. C 70.2 H 4.6 N 16.9

μ -(1,4-Diisocyan-2,3,5,6-tetramethylbenzol) (tetraethylphthalocyaninato)eisen(II) $[\text{Et}_4\text{PcFe}(\text{me}_4\text{dib})]_n$: IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2098 \text{ cm}^{-1}$, 1614, 1509, 1462, 1377, 1335, 1165, 1141, 1100, 1057, 933, 827. — $^1\text{H-NMR}$: s. Tab. 5. — $^{13}\text{C-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 159.0$ (NC), 146.36 (breit, C-1, -8), 144.15 (C-4), 140.63 (C-2), 138.23 (C-7), 128.72 (C- CH_3), 127.72 (C-5), 123.09 (C-NC), 120.46 (C-6), 119.60 (C-3), 29.45 (C-9), 15.96 (C-10), 12.64 (CH_3). — UV: s. Tab. 2. — ^{57}Fe -Mößbauer: s. Tab. 6. — TG: s. Tab. 3.

$\text{C}_{52}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{Fe}$ (864.8) Ber. C 72.2 H 5.1 N 16.2
Gef. C 72.4 H 5.9 N 15.2

Dotierung von **11** und **12** mit Iod: 1 Äquivalent **11** oder **12** wird mit 1–5 Äquivalenten Iod in CHCl_3 1 h gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels sublimiert man das überschüssige Iod i. Vak. ab. Die maximale erreichbare Dotierung führt zu $[\text{Et}_4\text{PcFe}(\text{dib})\text{I}_{0.85}]_n$ bzw. $[\text{Et}_4\text{PcFe}(\text{me}_4\text{dib})\text{I}_{0.9}]_n$.

CAS-Registry-Nummern

1: 3114-30-5 / 2: 134940-67-3 / 3: 134940-68-4 / 4: 134940-69-5 / 5: 99276-88-7 / 6: 134940-70-8 / 7: 134940-71-9 / 8: 134940-72-0 / 9: 134940-73-1 / 10: 134940-74-2 / 11: 134940-76-4 / 12: 134940-78-6 / $[\text{Et}_4\text{PcFe}(\text{dib})\text{I}_{0.85}]_n$: 134940-79-7 / $[\text{Et}_4\text{PcFe}(\text{me}_4\text{dib})\text{I}_{0.9}]_n$: 134940-80-0

- 1) ^{1a)} M. Hanack, A. Datz, R. Fay, K. Fischer, U. Keppeler, J. Koch, J. Metz, M. Metzger, O. Schneider, H. J. Schulze in *Handbook of Conducting Polymers*, Bd. 1 (T. A. Skotheim, Ed.), Marcel Dekker, New York 1986. — ^{1b)} M. Hanack, S. Deger, A. Lange, *Coord. Chem. Rev.* **83** (1988) 115. — ^{1c)} H. Schultz, H. Lehmann, M. Rein, M. Hanack, *Struct. Bonding* **74** (1990) 41.
- 2) M. Rein, M. Hanack, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1601.
- 3) M. Hanack, C. Hedtmann-Rein, *Z. Naturforsch., Teil B*, **40** (1985) 1087.
- 4) G. Renz, M. Hanack, S. Schmid, J. Strähle, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1479.
- 5) S. Deger, M. Hanack, *Isr. J. Chem.* **27** (1986) 347.
- 6) G. Renz, M. Hanack, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1105.
- 7) S. A. Mikhaleenko, S. U. Barkanova, O. L. Lebedev, E. A. Lukyanets, *J. Gen. Chem. USSR* **41** (1971) 2770.
- 8) H. Hopf, P. Gallegra, *Helv. Chim. Acta* **51** (1968) 253.
- 9) P. A. Barrett, E. F. Bradbrook, C. E. Dent, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1939**, 1821.
- 10) P. A. Cuellar, T. J. Marks, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 3766.
- 11) M. Hanack, H. Lehmann, *Chem. Ber.*, in Vorbereitung.
- 12) ^{12a)} U. Keppeler, M. Hanack, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3363. — ^{12b)} H. Homborg, W. Kalz, H. Küppers, B. J. Kennedy, K. S. Murray, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 1478. — ^{12c)} B. J. Kennedy, K. S. Murray, P. R. Zwack, H. Homborg, W. Kalz, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 2539.
- 13) J. Metz, G. Pawlowski, M. Hanack, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 378.
- 14) E. Orthmann, G. Wegner, *Angew. Chem.* **98** (1986) 1114; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 1105.
- 15) M. Hanack, P. Vermehren, *Synth. Met.* **32** (1989) 257.
- 16) H. Lehmann, A. Hirsch, M. Hanack, *Angew. Chem.* **102** (1990) 1499; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 1467.
- 17) J. Metz, M. Hanack, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 828.
- 18) R. Fay, M. Hanack, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **105** (1986) 427.
- 19) M. Rein, *Diplomarbeit*, Universität Tübingen, 1984.
- 20) D. E. Pearson, H. W. Pope, W. W. Hargrove, W. E. Stamper, *J. Org. Chem.* **23** (1958) 1412.
- 21) W. A. Nevin, M. R. Hampstead, W. Lin, C. C. Leznoff, A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 570.
- 22) H. Li, T. F. Guarr, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 832.
- 23) M. J. Stillman, A. J. Thomson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1974**, 790.
- 24) D. W. Clark, J. R. Jandle, *Inorg. Chem.* **11** (1972) 1738.
- 25) M. Hanack, U. Keppeler, A. Lange, A. Hirsch, R. Dieing in *Phthalocyanines* (C. C. Leznoff, A. B. P. Lever, Eds.), Verlag Chemie, im Druck.
- 26) O. Schneider, *Dissertation*, Universität Tübingen, 1983.
- 27) J. Metz, *Dissertation*, Universität Tübingen, 1983.

[123/91]