

Metallkomplexe unsymmetrisch überbrückter [N₄]-Makrocyclen: Synthese, Struktur und Redoxverhalten

Ernst-Gottfried Jäger^{*a}, Heike Keutel^a, Manfred Rudolph^a, Bernt Krebs^{*b} und Frank Wiesemann^b

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Jena^a,
August-Bebel-Straße 2, D-07743 Jena

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster^b,
Wilhelm-Klemm-Straße 8, D-48149 Münster

Eingegangen am 21. Dezember 1994

Key Words: Cu, Ni, Co, Fe complexes / Template synthesis / Tetraaza macrocycles / X-ray structure, H bridges, 1D-coordination polymers / Electrochemistry

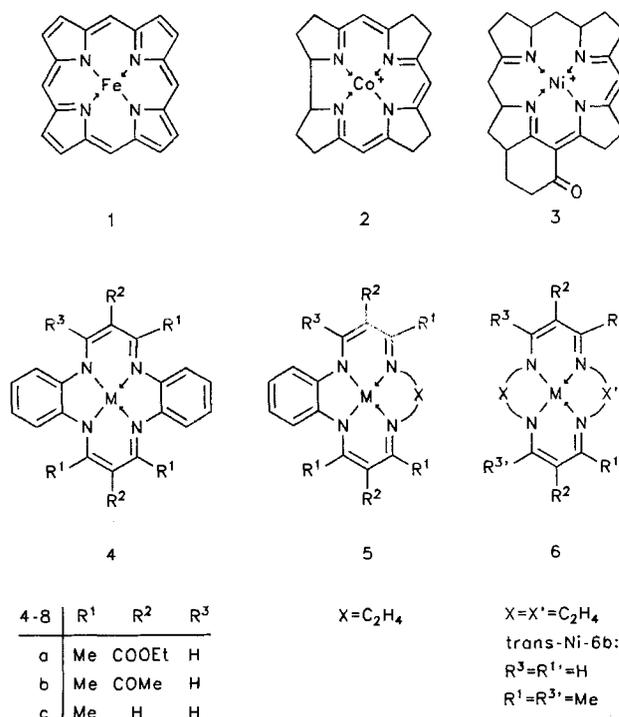
Metal Complexes of Unsymmetrically Bridged [N₄] Macrocycles: Synthesis, Structure and Redox Behaviour

Metal complexes **M-5a** (M = Cu, Ni, Co, Fe, and I-Fe^{II}) of 6,13-Di(ethoxycarbonyl)-7,12-dimethyl-benzo[*b*]-1,4,8,11-tetraaza-cyclotetradeca-2,5,7,11,13-pentaene and the free ligand **H₂-5a** have been synthesized. The crystals of **Cu-5a** · H₂O and **Ni-5a** · H₂O consist of planar complex molecules which are linked by H bridges between the water molecules and the peripheric ester groups to give 1D chains. The average M-N distances are equal for both complexes (Cu 1.928, Ni 1.924 Å), being unexpectedly large for the nickel complex. The redox properties of all the new compounds as well as some acetyl derivatives **M-5b** have been examined by cyclic voltammetry and compared with those of the previously re-

ported symmetrically phenylene (**M-4**) and ethylene (**M-6**) bridged derivatives. All complexes give a reversible single electron reduction which clearly shows the increasing electron density around the central atom in the order **M-4** < **M-5** < **M-6**. Like the carbonyl substituted tetraazaannulenes **M-4** the copper complexes **Cu-5** give two, the cobalt complexes **Co-5** three, and the iron complex **Fe-5a** probably four reversible single electron oxidations. They can be attributed to the species [M^{III}L^{-II}]⁺, [M^{III}L⁰]²⁺, [M^{III}L⁰]³⁺, and [Fe^{IV}L⁰]⁴⁺ with L⁰ being a "non innocent" neutral 1,2-quinodimine ligand. Very surprisingly, since in contrast to **Ni-4** and **Ni-6**, the nickel complexes **Ni-5** gave no reversible oxidation.

Makrocyclisch [N₄⁻]-koordinierte Chelatkomplexe der 3d-Elemente wirken als Aktivzentren vieler Biokatalysatoren. Beispiele sind das allen Hämenzymen zugrunde liegende Eisenporphyrin **1**, das Corrin **2** der B₁₂-Enzyme und das Dihydrocorphingerüst **3** des Cofaktors F 430^[1]. Obwohl sie für unterschiedlichste Prozesse der biologischen Stoff- und Energiewandlung funktionsoptimiert sind, zeigen sie eine Reihe übereinstimmender Struktur motive, die offenbar günstige Voraussetzungen für eine Steuerung der katalytischen Eigenschaften bieten: Das Zentrum bildet mit dem äquatorial koordinierten, anionischen [N₄]-Liganden mindestens zwei konjugiert-ungesättigte Chelatsechsringe aus. Hinsichtlich des π-Elektronensystems und der Ringgliederzahl *m* des inneren Makrocyclus sowie der Ladung *z* des Ligandanions bestehen charakteristische Unterschiede (**1**: 18 π; *m* = 16, *z* = -2; **2**: 14 π; *m* = 15, *z* = -1; **3**: 12 π; *m* = 16, *z* = -1). Die für das Design biomimetischer Katalysatoren wichtige Frage, wie derartige Strukturmerkmale das katalytische Leistungsvermögen und die dafür entscheidenden Eigenschaften solcher Komplexe beeinflussen, läßt sich bisher kaum beantworten.

Vor 30 Jahren erhielten wir über eine Templatsynthese erstmals Komplexe des „Tetraaza[14]annulen“-Typs **4**, die sich von cyclischen 2:2-Kondensationsprodukten aus β-Dicarbonylverbindungen und 1,2-Phenylendiamin ableiten^[2]. Sie unterscheiden sich vom inneren Makrocyclus des Por-



phyrinsystems nur durch das Fehlen zweier Methingruppen (16 π; *m* = 14, *z* = -2). Der Einsatz aliphatischer 1,2- bzw.

1,3-Diamine führte zu carbonylsubstituierten Komplexen der Typen **M-5** (14π ; $m = 14, 15$) und **M-6** (12π ; $m = 14, 15, 16$), die sich im Fall einiger Kupferchelate **Cu-6** zu den freien Liganden **H₂-6** demetallieren ließen^[3a,b]. Busch et al. gewannen durch Substitution freier Acetylgruppen in den Nickelchelaten zahlreiche in R^2 abgewandelte Derivate des Typs **6**^[4] und bauten darauf die faszinierende Chemie ihrer Superstruktur-Komplexe^[5] auf. Holm et al.^[6] gelang die Synthese der vom Acetylaceton abgeleiteten Varianten des Typs **6**. Hiller et al.^[7a] fanden den Zugang zum metallfreien Grundkörper der Dihydrodibenzotetraaza[14]annulene, **H₂-4** („TAA“). Seitdem wurden davon^[7] bzw. von substituierten^[8–12] oder hydrierten^[13] Derivaten die Komplexe fast aller d-Elemente isoliert. Goedken et al.^[14] sowie L'Epplate-nier und Pugin^[15a] konnten den Nickelkomplex^[2b] des vom Acetylaceton abgeleiteten Tetramethylderivats („Me₄TAA“) entmetallieren, so daß auch dafür der Weg zu Komplexen fast aller d-Metalle sowie einiger Hauptgruppenelemente und Seltener Erden^[16a–c] offenstand. Sie zeigen aufgrund sterischer Hinderung zwischen den Methyl- und Phenylgruppen^[2b] eine besondere Vielfalt der Strukturen; der Ligand kann „pseudoplanar“^[16d], „sattelförmig“^[16a,b], „sandwich-artig“^[16c], „stufenartig“^[16e] oder zweizählig als „scorpiand“^[16f] gebunden sein. Auch davon wurden in der Folgezeit viele in Mesostellung bzw. am Aromaten substituierte Derivate beschrieben^[17,18], darunter Superstrukturen mit überbrückten Substituenten $R^{2[18]}$. Weitere Variationen des allgemeinen Komplextyps **6** enthalten kondensierte Ringsysteme an der C₃-Brücke ($R^1 + R^2 = \text{benzo}$)^[19,20], modifizierte Brücken X und/oder X' (abgeleitet von Oxalyl-diamid^[20], Diaminomaleodinitril^[21], Diaminocyclopropan^[22]), andere sind kovalent über X^[23] bzw. $R^{2[12a]}$ oder koordinativ^[24] zu Polymeren verbrückt.

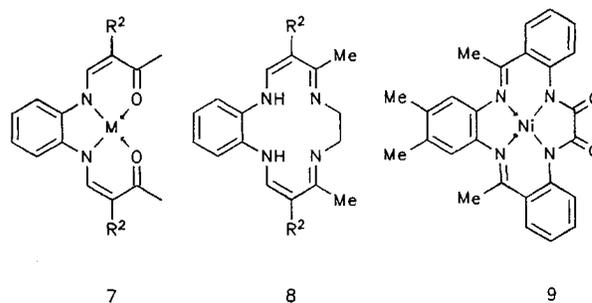
Insgesamt handelt es sich bei den Komplexen **4** bis **6** um elektronisch und sterisch außerordentlich variable Systeme, die – abgesehen von ihrem technischen Einsatz als Oxidationskatalysatoren^[25] und von weiteren Anwendungsvorschlägen als Elektroden^[26] oder Polymerisationskatalysatoren^[27], als Elektronen-^[24,28] und Photoleiter^[29], analytische Reagentien^[30a] und Pharmaka^[30b] – auch prädestiniert sind für systematische Studien zum Einfluß biomimetischer, anionisch [N₄]-koordinierter Steuerliganden auf das Verhalten biokatalytisch relevanter Zentralatome^[31].

Die Eisenkomplexe **Fe-6a, b** zeigen in der Eisen(III)-Stufe, z.B. im Hinblick auf die Bindung und den reversiblen Austausch axialer Liganden, überraschend enge Beziehungen zu häminhaltigen Proteinen^[32]. Damit unterscheiden sie sich grundlegend sowohl von den Komplexen **Fe-6** ohne periphere Carbonylsubstituenten^[33] als auch von aromatisch überbrückten Analoga des Typs **Fe-4**^[2d,11a,34]. Deshalb interessierte uns als Bindeglied die gemischt aromatisch-aliphatisch überbrückte Variante **5**. Davon existieren – außer Hinweisen auf ein Diazoderivat^[15a] – nur die Kupfer-, Nickel-^[3], Cobalt(II)-^[35] und Organocobalt(III)-Komplexe^[36] **M-5b**. Erst kürzlich wurde über einen 15-gliedrigen Nickelkomplex **5b** mit $X = (\text{CH}_2)_3$ berichtet^[37]. Im folgenden werden der freie Ligand **H₂-5a** und einige Metallkomplexe **M-5a** [$M = \text{Fe, I-Fe}^{\text{III}}, \text{Co, Ni, Cu}$] beschrieben

und die acetylsubstituierten Derivate **M-5b** ($M = \text{Co, Ni, Cu}$) näher charakterisiert.

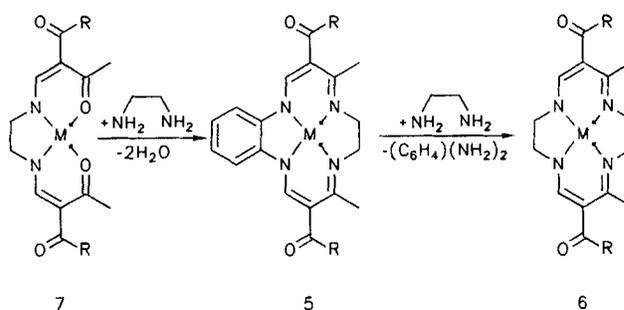
Templatsynthese der Kupfer-, Nickel- und Cobaltkomplexe

Die carbonylsubstituierten Kupfer-, Nickel- und Cobaltkomplexe **5a** und **5b** können aus den Chelatkomplexen **7** offenkettiger [N₂O₂²⁻]-Liganden^[38] durch Templatkondensation mit wasserfreiem 1,2-Diaminoethan (*en*) gewonnen werden. Die Ringschlußreaktion, deren Effizienz sonst in der Reihe $\text{Ni} \geq \text{Cu} > \text{Co} \gg \text{Fe}$ deutlich abnimmt, verläuft hier mit $M = \text{Co}$ besonders glatt. Beim Kochen von **Co-7b** in *en* fällt nach wenigen Minuten nahezu quantitativ das schwerlösliche **Co-5b**^[3b] in Form feiner olivgrüner Nadeln solvensfrei aus. Das besser lösliche **Co-5a** erfordert längere Reaktionszeiten und fällt dann ebenfalls solvensfrei an^[39]. In beiden Fällen handelt es sich erwartungsgemäß um Low-Spin-Komplexe.



Bei den Kupferkomplexen sind für brauchbare Ausbeuten optimale Reaktionsbedingungen besonders wichtig: Zu kurze Reaktionszeiten ergeben unvollständige Umsetzungen, bei zu langem Erhitzen entsteht unter Aminaustausch das beiderseits ethylenüberbrückte Produkt **Cu-6** (vgl. Schema 1).

Schema 1



Im Fall der Nickelkomplexe ist die Ausbeute geringer und die Aufarbeitung der Reaktionsgemische aufwendiger. Die Ausgangskomplexe **Ni-7b** bilden durch axiale Addition von *en* linear verbrückte Koordinationspolymere, die schwerlöslich sind und nur langsam weiter reagieren. Die längeren Reaktionszeiten bedingen wiederum eine Ausbeuterverminderung durch Aminaustausch. Es ist interessant, daß der Aminaustausch bei **Ni-7b** zum strukturanalytisch gesicherten 7,14-Dimethyl-Isomeren^[5b,40] von **Ni-6b** (*trans*-**Ni-6b**) führt (¹H-NMR: 2 überlagerte Triplets für die nicht äquivalenten CH₂-Protonen der Ethylenbrücken), während bei der Synthese von **Ni-5a** bzw. **Ni-5b** aus **Ni-7** die *cis*-

Stellung der Methylgruppen stets erhalten bleibt. Die Isomerisierung bezüglich der Substituenten R¹, die auch bei der Templatsynthese anderer Komplexe Ni-6 aus den ethylenüberbrückten Analoga von Ni-7 beobachtet wird^[42b], setzt die Spaltung und Neuknüpfung einer Azomethinbindung voraus und deutet auf einen komplizierten Mechanismus der Ringschlußkondensation hin^[41].

Bei den Kupfer- und Nickelchelaten **5** ist die Lewis-Acidität der axialen Koordinationslücken im Vergleich zu den Komplexen **7** aufgrund des Überganges von [N₂O₂]- zu [N₄]-Koordination stark herabgesetzt. Auch aus stark koordinierenden Lösungsmitteln werden die solvensfreien Formen erhalten. Die Lage der d-d-Banden in den UV/Vis-Spektren ist vom Lösungsmittel unabhängig. Dagegen bilden Cu-7^[42a] bzw. Ni-7^[42b] mit zusätzlichen Liganden unter markanter Änderung der Vis-Absorption pentakoordinierte Mono- bzw. oktaedrische Diaddukte. Der Cobalt(II)-Komplex Co-5b^[35] und die davon abgeleiteten Organocobalt-(III)-Derivate R-Co-5b^[36a] lagern axial zusätzliche Basen an; ihre Lewis-Acidität ist aber ebenfalls viel geringer als die der entsprechenden [N₂O₂]-koordinierten Komplexe Co-7 bzw. R-Co-7.

Darstellung des freien Liganden und der Eisenkomplexe

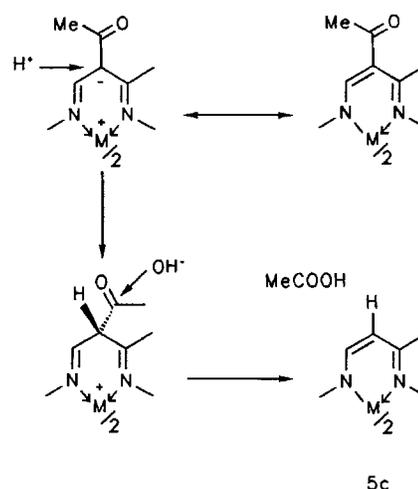
Im Falle der Eisenkomplexe Fe-5 führt die Templatreaktion nicht zum Ziel. Die Produkte sind zwar – wie auch im Fall Fe-6b^[43] – im Massenspektrum nachweisbar (*m/z* gef. 466.1303; ber. für [Fe-5a]⁺ 466.1302); die Isolierung gelang jedoch nicht. Deshalb wurde versucht, als Grundlage für die Synthese weiterer Metallkomplexe M-5 die metallfreien Makrocyclen H₂-5 zu gewinnen.

Die freien Liganden H₂-6 entstehen durch Entmetallierung von Cu-6 mittels H₂S in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure^[3,32c,d], Cu-4a (nicht jedoch Cu-4b) kann durch Lösen in konz. H₂SO₄ und Abschrecken in Eiswasser demetalliert werden^[2d]. Beide Methoden sind auf Cu-5a nicht anwendbar. In verdünnter Säure ist der Komplex unlöslich, durch konzentrierte wird er zersetzt. Entsprechend seiner „mittleren“ Stellung gelingt jedoch die Entfernung des Kupfers als Sulfid in einer halbkonzentrierten Schwefelsäure, die gerade noch nicht zur Oxidation von H₂S führt. Beim Abstumpfen des Säureüberschusses im Filtrat gehen höher protonierte Formen des Liganden (H₃-5a⁺ bzw. H₄-5a²⁺) in das neutrale, in Wasser schwerlösliche Protonenchelat H₂-5a über.

Die *cis*-7,12-Stellung der Methylgruppen wird durch das ¹H-NMR-Spektrum (Singulett bei δ = 3.70 für die Ethylenprotonen) bewiesen. Die in **8** formulierte Enaminstruktur zeigt eine geringere Tendenz zur Wasserstoffbrückenbildung als beim symmetrischen Makrocyclus H₂-6a (H₂-5a: J_{NHCH} = 6.3 Hz, H₂-6a: keine Kopplung nachweisbar^[42b]).

Alle Versuche, zum Acetylderivat H₂-5b zu gelangen, blieben erfolglos. Nach massenspektrometrischen Befunden dominieren in den Rohprodukten, die beim Abstumpfen der schwefelsauren Lösung vor bzw. nach der H₂S-Behandlung erhalten werden, die deacylierten Produkte Cu-5c bzw. H₂-5c. Dies deutet darauf hin, daß in saurer Lösung z.T. bereits vor der Entmetallierung die freie Acetylgruppe abge-

spalten wird. Eine derartige elektrophile Substitution kann auch in anderen Fällen die Ausbeute gravierend beeinträchtigen, wenn die einzelnen Schritte der Entmetallierung zu langsam durchgeführt werden:



Aus dem freien Liganden H₂-5a lassen sich durch Umsetzung mit Metall(II)-acetaten in Methanol oder DMF die Chelatkomplexe gewinnen. Die so dargestellten Komplexe Ni-5a und Co-5a sind mit den durch Templatkondensation erhaltenen identisch.

Die Umsetzung mit Eisen(II)-acetat im Molverhältnis 1:1 führt in Methanol ohne Hilfsbase nach kurzem Kochen zu leuchtend roten Nadeln einer Verbindung, die Ligand und Eisen(II) im Molverhältnis 2:1 enthält. Bisher konnte nicht entschieden werden, ob es sich um 1:1-Mischkristalle von Fe-5a und H₂-5a oder um einen Komplex Fe(H-5a)₂ des nur einfach deprotonierten Liganden handelt. Das Massenspektrum zeigt mit vergleichbarer Intensität die Signale von H₂-5a (*m/z* = 412.2126; Basispeak) und Fe-5a (*m/z* = 466.1302; 65% B).

Das Zielprodukt Fe-5a entsteht in reiner Form beim längeren Kochen mit einem Überschuss an Eisen(II)acetat. Dabei geht der rote Komplex in ein schwarzes, mikrokristallines Pulver der Zusammensetzung Fe-5a · MeOH über. Das Kristall-Methanol wird bei 120 °C abgegeben. Wie die solvensfreien Komplexe Fe-4a^[2d] und Fe-6^[32c,d] ist auch Fe-5a ein Intermediate-Spin-Komplex ($\mu_{\text{eff}} = 2.92 \mu_{\text{B}}$). Beide isolierten Eisen(II)-Komplexe sind sowohl in Lösung als auch in kristalliner Form sehr luftempfindlich. Als definiertes Eisen(III)-Derivat läßt sich am besten das Iodid I-Fe-5a durch stöchiometrische Umsetzung mit elementarem Iod gewinnen. Sein magnetisches Moment spricht ebenfalls für einen Intermediate-Spin-Komplex.

Röntgenstrukturanalyse der Komplexe Cu-5a · H₂O und Ni-5a · H₂O

Die Komplexe Cu-5a und Ni-5a fallen bei der Darstellung primär als solvensfreie, rote Fasern an. Aus Benzen bilden sich nach Chromatographie an Al₂O₃ Hydrate mit einem Molekül Wasser je Formeleinheit. Beide kristallisieren monoklin mit der Raumgruppe P2₁/n und vier Formel-

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) unsymmetrisch substituierter makrocyclischer Komplexe

	Ni-5a H ₂ O	Cu-5a H ₂ O	Ni-4c ^[a]	ON-Co-4a ^[b]	trans-Ni-6b ^[c]	Cu-6b H ₂ O ^[d]
M-N(1)	1.913(2)	1.910(3)	1.84(1)	1.871(2)	1.835(2)	1.864(8)/1.893
M-N(2)	1.934(2)	1.938(3)	1.85(1)	1.889(2)	1.879(2)	1.923(7)/1.900
N(1)-C(6)	1.416(2)	1.415(4)	1.42(2)	1.406(4)	1.462(3)	1.48(1)/1.41
N(2)-C(14)	1.476(3)	1.459(5)	1.42(2)	1.420(4)	1.481(3)	1.40(1)/1.48
C(1)-C(6)	1.414(3)	1.413(4)	1.42(3)	1.426(4)	1.503(4)	1.49(1)
C(14)-C(15)	1.519(3)	1.532(4)	1.45(3)	1.423(5)	1.503(4)	1.53(1)
N(1)-C(7)	1.317(3)	1.318(4)	1.32(4)	1.319(3)	1.309(3)	1.31(1)/1.35
N(2)-C(12)	1.312(3)	1.317(4)	1.38(3)	1.335(4)	1.318(3)	1.37(1)/1.32
C(7)-C(8)	1.408(3)	1.421(4)	1.43(4)	1.401(4)	1.402(3)	1.43(1)/1.36
C(8)-C(12)	1.456(3)	1.433(4)	1.42(3)	1.426(5)	1.433(4)	1.38(1)/1.45
C(8)-C(9)	1.473(3)	1.484(4)	-	1.476(4)	1.469(3)	1.48(1)/1.46
O(1)-C(9)	1.225(3)	1.217(5)	-	1.208(4)	1.223(3)	1.24(1)/1.22
O(2)-C(9)	1.338(2)	1.337(4)	-	1.333(5)	-	-
O(1)-O(5)	2.85(3)	2.86(4)	-	-	-	-
O(3)-O(5)	2.83(3)	2.87(4)	-	-	-	-
N(1)-M-N(2)	93.45(7)	93.63(12)	93.7(7)	93.5(1)	92.9(1)	94.3(3)
N(1)-M-N(3)	85.03(7)	84.61(12)	85.3(7)	86.4(1)	87.1(1)	84.4(3)
N(2)-M-N(4)	87.96(7)	88.00(13)	85.1(7)	86.4(1)	87.1(1)	87.1(3)
N(1)-C(6)-C(1)	114.6(2)	114.2(3)	112.3(9)	112.6(3)	(107.8(2))	(108.3(8))
N(2)-C(14)-C(15)	110.5(2)	110.4(2)	111.5(14)	113.7(3)	107.5(2)	110.5(8)
C(7)-C(8)-C(12)	123.8(2)	124.4(3)	125.4(24)	124.2(3)	121.0(2)	124.4(8)
N(2)-C(14)-C(15)-N(3)	37.6	36.2	-	-	-	-
C(12)-C(8)-C(9)-O(1)	169.5	169.5	-	17.3	22.2	-
C(16)-C(18)-C(19)-O(3)	-29.0	-27.2	-	17.3	22.2	-
B - A ^[e]	2.1(3)	1.4(3)	12/25 ^[f]	13.9/28.5	-	-
C - A	3.0(4)	2.9(4)	-	23.4	-	-
D - A	4.4	4.4	-	23.4(4)	-	-

^[a] Decarbonylierungsprodukt von Ni-4a^[45a], - ^[b] Nitrosoderivat von Co-4a^[49], - ^[c] Daten aus Lit.^[40a], - ^[d] *Cis*-Isomer^[44]; die Werte nach dem Schrägstrich betreffen die zweite Molekülhälfte. - ^[e] Winkel zwischen den „besten Ebenen“ mit den Atomen A: M(1), N(1) bis N(4); B: C(1) bis C(6); C: N(1), N(2), C(7), C(8), C(12); D: N(3), C(16), C(18), C(22). - ^[f] Phenylenring auf der methylierten Seite gegen A.

einheiten in der Elementarzelle. Auch sonst liefert die Strukturanalyse für beide fast identische Ergebnisse, so daß die wesentlichen Merkmale am Beispiel von Cu-5a diskutiert werden können. In Tab. 1 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel mit Literaturdaten für einige dimethylsubstituierte Komplexe M-4^[45a,49] bzw. M-6^[40,44] verglichen.

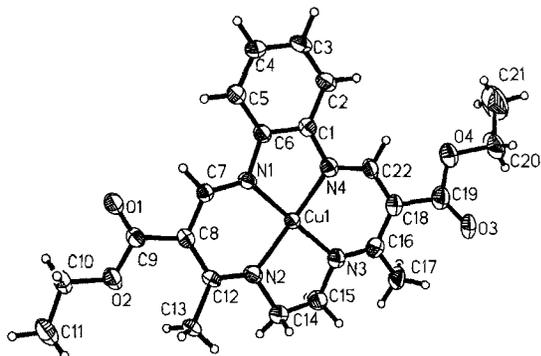
Die Molekülstruktur bestätigt die *cis*-7,12-Position der Methylgruppen C(13) und C(17). Die Metall-N-Abstände sind fast unabhängig vom Zentralatom und liegen im sterisch anspruchsvolleren, Ethylen-überbrückten Fünfring etwas höher (1.93–1.94 Å) als auf der Phenylen-überbrückten Seite (1.91–1.92 Å). Diese Werte sind für Kupferkomplexe ähnlichen Typs normal^[44], liegen aber deutlich über dem statistischen Mittel von 1.88 Å^[45] für planar [N₄]-koordinierte Low-Spin-Nickelkomplexe. Wie bei den porphinoïden und corphinoïden Systemen^[45] ist das Nickelion zu klein für den Koordinationsraum des Makrocyclus. Im Gegensatz zu den beiderseits Phenylen-^[28c,46a] oder Alkylen-überbrückten^[40] Typen Ni-4 und Ni-6, aber auch zu dem

unsymmetrischen Makrocyclus 9 mit sp²-Hybridisierung aller Brückenatome^[47], ist der unsymmetrisch aromatisch-aliphatisch substituierte Ligand offenbar weniger gut in der Lage, durch Sattelbildung oder ähnliche Ringdeformationen seinen Koordinationsraum dem geringeren Platzbedarf des Nickels anzupassen. Bemerkenswert ist die gute Übereinstimmung der Ni-N-Abstände zwischen Ni-5a und dem Nickelkomplex des Dihydrocorphins^[1,45].

Die zentrale [MN₄]-Einheit ist in beiden Fällen streng planar, die Abweichung der Zentralatomlagen von einer idealen [N₄]-Ebene liegt unter 0.01 Å. Der Phenylenring liegt praktisch coplanar zu dieser Ebene. Darin zeigt sich ein deutlicher Unterschied zu den unsymmetrisch methylierten Komplexen M-4 (R¹ = Me, R³ = H): Bei ihnen ist der aromatische Ring auch auf der methylfreien Seite sattelartig abgewinkelt, wenn auch mit geringerem Ausmaß (12–14°) als auf der Seite der Methylgruppen (25–29°). Die Ethylenbrücke C(14)/C(15) zeigt die für gesättigte Chelatfünfringe normale Halbsesselkonformation. Die Chelatsechsringe sind an den N-N-Verbindungsstellen um nur

3–4° gegen die [N₄]-Ebene abgewinkelt. Darin sind die Strukturen den rein aliphatisch überbrückten (**M-6b**) enger verwandt als den rein aromatisch überbrückten (**Ni-4c** bzw. **ON-Co-4a**).

Abb. 1. Struktur von **Cu-5a** mit Atombezeichnungen



Innerhalb der Chelatsechsringe besteht trotz der unsymmetrischen Überbrückung weitgehender Bindungsausgleich. Alle C–N-Bindungslängen sind praktisch gleich lang. Die C–C-Bindungen zeigen nur beim Nickelkomplex eine signifikante Differenzierung in Richtung der Enaminstruktur **8**.

Auffallend ist die zueinander entgegengesetzte Orientierung der beiden Estergruppen. In der Regel bevorzugen mesoständige Carbonylgruppen an derartigen unsymmetrisch substituierten Chelaten eine möglichst coplanare Anordnung, wobei die C=O-Doppelbindung in Richtung zur Methylgruppe zeigt^[40,48,49]. Bei **M-5a** liegt eine Carbonylfunktion fast coplanar zum Chelatring, während die andere in entgegengesetzter Richtung stark aus der Ebene herausgedreht ist. Diese spezielle Orientierung der Estergruppen steht offenbar in Zusammenhang mit der Packung der Moleküle im Kristall. Sie wird geprägt durch die Wassermoleküle, die H-Brücken zu den Estergruppen benachbarter Komplexmoleküle ausbilden, wobei alternierend jeweils die

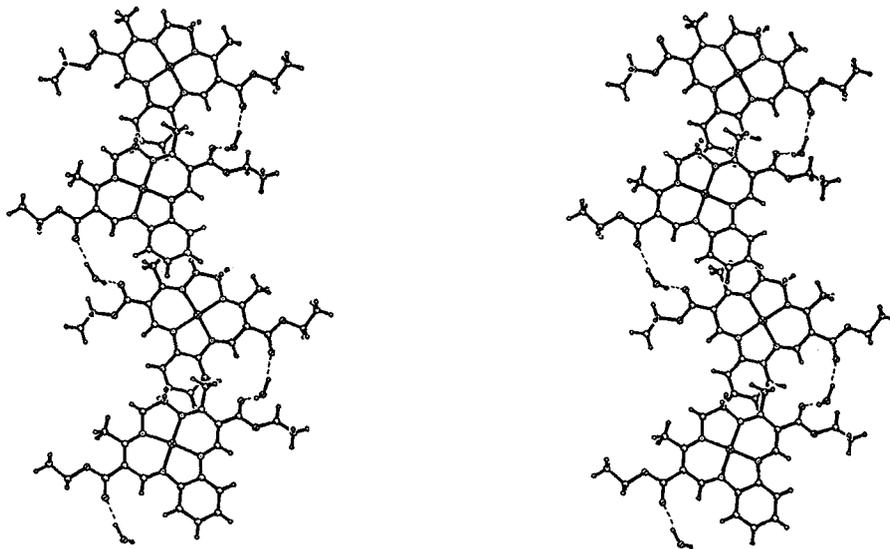
aus der Ringebene herausgedrehte Carbonylgruppe eines Moleküls mit der coplanaren Carbonylgruppe des nächsten verknüpft wird (vgl. die Stereoprojektion in Abb. 2). Insgesamt entsteht eine gewellte eindimensionale 1D-Kettenstruktur, in der zwei übereinander liegende Stränge durch Wasserstoffbrücken miteinander verbunden sind. Die Molekülebenen in den beiden Strängen sind um etwa 40° gegeneinander verdreht.

Cyclovoltammetrische Untersuchungen

Makrocyclische Komplexe **M-4** bzw. **M-6** mit $M = \text{Cu}$, Ni , Co (Fe nur in Gegenwart axialer Liganden) lassen sich in der Regel in reversiblen Einelektronenschritten reduzieren^[50,51]. Das Oxidationsverhalten ist stärker differenziert. Während die carbonylsubstituierten Komplexe ($R^2 = \text{COR}'$) mindestens eine reversible Einelektronenoxidation zeigen^[4a,6a,42b,44,52,53], bilden Komplexe mit $R^2 = \text{H}$ (und andere Derivate) Radikalkationen^[7b,54], die in irreversiblen Folgereaktionen abreakieren können^[51b]. Ob dabei noch quasi-reversibles Verhalten beobachtet wird, hängt sehr von den Versuchsbedingungen ab. So fanden wir für **Co-4a**, **b** drei reversible, für **Co-Me₄TAA** dagegen nur eine reversible und zwei irreversible Oxidationen^[52], während Bereman et al.^[51c,d] alle diese Übergänge als reversibel beschreiben^[55].

In Tab. 2 und 3 sind die Ergebnisse cyclovoltammetrischer Untersuchungen zusammengestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die schon früher untersuchten Komplexe **Cu,Ni-6a**^[42b], *trans*-**Ni-6b**^[4,50], **Ni-4b**^[6,50] und **Co-4a**^[52] unter gleichen Bedingungen gemessen. Die mittels geeigneter Standardsubstanzen (**Ni-6a**, **Cu-6a**, Ferrocen) auf die Normalwasserstoffelektrode kalibrierten Werte E_H zeigen gegenüber den früheren Daten keine Abweichungen, die größer sind als 20 mV. Die Reproduzierbarkeit der mit gleicher Referenzelektrode gemessenen Werte ist bei reversiblen Übergängen besser als 10 mV. Als quasireversibel und thermodynamisch interpretierbar werden hier Prozesse mit einem Peakpotentialabstand zwischen 50 und 80 mV

Abb. 2. Stereoprojektion der Anordnung von **Cu-5a** · H₂O im Kristall



Tab. 2. Reduktions- und (für ausgewählte Komplexe) Oxidationspotentiale der Makrocyclen **4**, **5**, **6** in MeCN^[a] [V]

M-Typ	E_{pa}	E_{pc}	$E_{1/2}$	E_H ^[b]	M-Typ	E_{pa}	E_{pc}	$E_{1/2}$	E_H ^[b]	
Cu-4a	-0.733	-0.791	-0.76	-0.93	Co-4a	1.722	-1.789	-1.76	-1.92	
	1.107	1.041	1.07	0.91		-0.835	-0.895	-0.87	-1.03	
4b	1.541	1.469	1.51	1.34		0.615	0.555	0.59	0.42	
	-0.698	-0.762	-0.73	-0.89		1.349	1.297	1.32	1.16	
	1.109	1.048	1.08	0.92		1.736	1.673	1.71	1.54	
5a	1.484	1.405	1.44	1.28	4b ^[e]				-1.92	
	-1.254	-1.314	-1.28	-1.45						-0.97
	1.010	0.955	0.98	0.82						0.44
5b	1.610	1.545	1.58	1.42	5a	-1.026	-1.076	-1.05	-1.21	
	-1.176	-1.238	-1.21	-1.37		0.589	0.519	0.55	0.39	
6a	-1.379	-1.446	-1.41	-1.58		1.284	1.224	1.25	1.09	
	0.831	0.773	0.80	0.64		1.624	1.554	1.59	1.43	
6b	-1.334	-1.396	-1.37	-1.53	5b	-0.924	-0.986	-0.96	-1.12	
						0.635	0.547	0.59	0.43	
					6a	-1.300	-1.238	-1.27	-1.43	
						0.590	0.510	0.55	0.39	
						1.384	1.289 ^[d]			
						1.77	^[e]			
Ni-4a	-1.081	-1.140	-1.11	-1.27	Fe-4a ^[f]	-0.386	-0.454	-0.42	-0.58	
	1.357	1.288	1.32	1.16		0.896	0.818	0.86	0.69	
4b	-1.052	-1.120	-1.09	-1.25		1.163	1.087	1.13	0.96	
	1.384	1.324	1.35	1.19	5a ^[f]	-0.583	-0.647	-0.62	-0.78	
5a	-1.597	-1.670	-1.63	-1.80			0.536	0.469	0.50	0.34
	1.405	^[e]			6a ^[f,g]	-1.140	1.208	-1.17	-1.34	
1.674	^[e]			0.240		0.180	0.21	0.05		
5b	-1.565	-1.637	-1.60	-1.76		1.225	1.155	1.19	1.03	
	1.403	^[e]								
6a	1.710	^[e]								
	-1.830	-1.902	-1.87	-2.03						
6b	1.034	0.974	1.00	0.84						
	-1.761	-1.830	-1.80	-1.96						
	1.054	0.994	1.02	0.86						

^[a] Gegen Ag/AgCl//0.25 M nBu₄NCl in MeCN. Das Potential dieser Referenzelektrode wurde an den gegen SCE (+240 mV) bzw. SAE (+196 mV) gemessenen, vom Lösungsmittel weitgehend unabhängigen Reduktionspotentialen der Komplexe **Cu-6a** und **Ni-6a** sowie zahlreicher Nickelchelate des Typs **7** und aliphatisch überbrückter Analoga kalibriert. Es ergab sich ein auf NHE bezogenes Potential von -163(9) mV. Als E_H sind die um diesen Wert korrigierten Mittelwerte der Peakpotentiale angegeben. - ^[b] Auf NHE umgerechnet. - ^[c] Kein Rückpeak. - ^[d] Rückpeak stark abgeflacht. - ^[f] Weitere kathodische und anodische Peaks irreversibel und nicht auswertbar. - ^[g] Eingesetzt als Perchlorat des Fe^{III}-Komplexes mit axial gebundenem Nicotinsäureamid, das beim Lösen quantitativ abgespalten wird.

bei gleicher Höhe der Peakströme verstanden. Typische Kurven für reversible und irreversible Vorgänge sind in Abb. 3 dargestellt.

Abb. 4 gibt einen vergleichenden Überblick über die beobachteten Abstufungen der Potentiale. Zur besseren Übersicht sind nur die estersubstituierten Komplexe der **a**-Reihe und nur quasi-reversible Übergänge aufgenommen. Für die acetylsubstituierten Analoga der **b**-Reihe gilt: Die metallzentrierten Redoxübergänge $M^{II/III}$ und $M^{IV/III}$ liegen stets etwa 20–70 mV positiver. Dies spricht für eine im Vergleich zur Estergruppe etwas stärker elektronenziehende Wirkung der Acetylgruppe. Für die als ligandenzentriert gedeuteten höheren Oxidationsstufen bei **Co-5** und **Co-4** gilt das Umgekehrte: Die Elektronenabgabe aus dem π -HOMO des Liganden unter Bildung des quasi-aromatischen 14π -Systems **10** wird durch den Acetylsubstituenten stärker begünstigt

(Potentialverschiebung um 20–70 mV in negativer Richtung).

Reduktion in Acetonitril

Kathodisch tritt in allen Fällen eine reversible Einelektronenreduktion auf (vgl. Abb. 3b). Sie konnte bei **Ni-6a** und **Ni-4a** ESR-spektroskopisch dem metallzentrierten Übergang $Ni^{II/III}$ ($d^8 \rightarrow d^9$) zugeordnet werden^[50,56]. Da sie bei den anderen Zentralatomen positiver liegt, kann auch dort eine Ligandreduktion ausgeschlossen werden (eine zweite, deutlich negativere Reduktion ist nur bei **Co-4** reversibel, sie wurde bei den anderen Komplexen nicht mit tabelliert).

In Abhängigkeit vom äquatorialen Makrocyclen zeigt sich stets der gleiche Trend: Der sukzessive Austausch von Ethylen- gegen Phenylbrücken verschiebt das Reduktionspotential in positiver Richtung, begünstigt also die Re-

Tab. 3. Oxidationspotentiale makrocyclischer Liganden und Komplexe **4**, **5** und **6** in Methylenchlorid^[a] [V]

M-Typ	E_{pa}	E_{pc}	$E_{1/2}$	$E_H^{[b]}$	M-Typ	E_{pa}	E_{pc}	$E_{1/2}$	$E_H^{[b]}$	
H ₂ - 4a	1.538	[c]			H ₂ - 5a	1.396	[c]			
	1.738	[c]					1.492	[c]		
						6a	1.609	[c]		
Cu- 4a	1.252	1.197	1.23	1.06	Ni- 4a	1.440	1.364	1.41	1.24	
	1.647	1.593	1.62	1.46			1.734	1.678	1.71	1.55
	5a	1.113	1.062	1.09	0.93	5a	1.387	[c]		
		1.696	1.645	1.67	1.51		1.792	1.714	1.76	1.59
	5b	1.137	1.082	1.11	0.95	5b	1.403	[c]		
		1.659	1.604	1.63	1.47		1.71	[c]		
6a	0.939	0.878	0.91	0.75	6a	1.103	1.053	1.08	0.92	
	1.955	[c]				1.916	[c]			
Co- 4a	1.047	0.960	1.01	0.84 ^[d]	Fe- 4a	0.584	0.528	0.56	0.40	
	1.456	1.357	1.41	1.25 ^[d]			1.298	1.231	1.27	1.10
		1.751	1.656	1.71	1.55 ^[d]		1.980	1.901	1.94	1.78
	5b	1.007	0.941	0.98	0.81	5a	0.578	0.512	0.55	0.39 ^[f]
		1.483	1.404	1.45	1.28		1.350	1.250	1.30	1.14 ^[d]
		1.646	1.597	1.62	1.46		1.610	1.530	1.57	1.41
6a	0.834	0.769	0.80	0.64		1.988	1.890	1.94	1.78 ^[d]	
	1.608	1.552	1.58	1.42	6a	0.310 ^[g]	0.275	0.29	0.13	
						1.520	1.385 ^[h]	1.46	1.30 ^[d]	

^[a] Gegen Ag/AgCl//0.25 M nBu₄NCl in Acetonitril. – ^[b] Mit empirischer Korrektur (–163 mV) ohne Berücksichtigung möglicher Änderungen der Diffusionspotentiale auf NHE umgerechnet. – ^[c] Kein Rückpeak. – ^[d] Peakabstand >80 mV. – ^[e] Weiterer anodischer Peak an der Meßbereichsgrenze nicht aufgelöst. – ^[f] Doppelpeak mit um etwa –100 mV verschobenen Schultern. – ^[g] Reduzierter Peakstrom. – ^[h] Erhöhter Peakstrom.

duktion. Der Aromat erniedrigt (induktiv) die Elektronendichte am Zentralatom und senkt die Energie der Akzeptororbitale. Der gleiche Effekt wurde bei planaren Nickelkomplexen offenkettiger Schiffischer Basen Typ **7** beobachtet^[57].

Die untersuchten Kupfer- und Nickelkomplexe sind nach UV/Vis-spektroskopischen Befunden in der M^{II}-Stufe auch in koordinierenden Lösungsmitteln streng planar und bleiben dies sicher auch beim Übergang in die weniger elektrophile M^I-Stufe. Da außerdem das Akzeptororbital für den d⁹ → d¹⁰- und den d⁸ → d⁹-Übergang gleich ist, sollte der induktive Einfluß der Phenylgruppen bei diesen Komplexen in besonders reiner Form zum Ausdruck kommen. Tatsächlich beobachtet man bei beiden Zentralatomen fast identische Potentialverschiebungen (0.65 bzw. 0.75 V mit einem größeren Sprung beim Übergang vom einfach zum doppelt Phenylen-überbrückten Makrocyclus), wobei die Kupferkomplexe insgesamt leichter reduzierbar sind.

Bei den Cobaltchelaten ist in der Co^{II}-Stufe bereits mit einer axialen Solvatisierung zu rechnen, die mit zunehmend elektronenziehendem Einfluß des äquatorialen Steuerliganden an Bedeutung gewinnt. Sie kompensiert partiell die Positivierung des Zentralatoms und nivelliert die Potentialunterschiede (der überstrichene Bereich beträgt nur noch etwa 0.4 V).

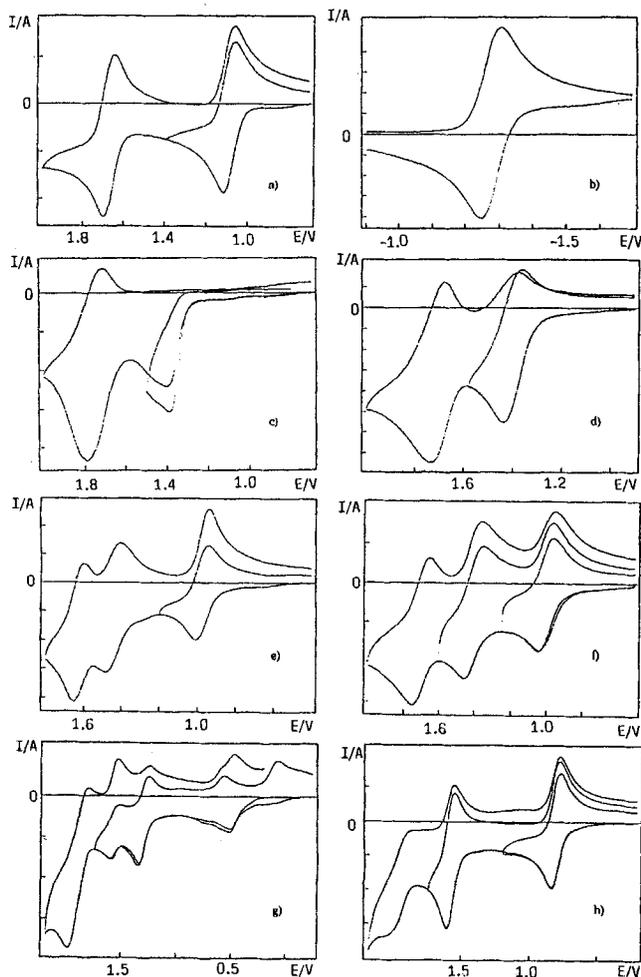
Im Fall der Eisenkomplexe sollte die axiale Koordination noch mehr an Bedeutung gewinnen; von Fe-**6a**, **b** lassen sich oktaedrische Addukte mit verschiedenen axialen Liganden isolieren^[32c]. Aus UV/Vis-^[32d] und ESR-spektroskopischen^[58] Befunden folgt jedoch, daß an derartigen Eisenkomplexen axial koordinierte Nitrile, also auch das Lö-

sungsmittel Acetonitril, als starke π -Akzeptoren wirken und die Elektronendichte am Zentralatom eher herabsetzen. Dieser spezielle Effekt des verwendeten Lösungsmittels könnte einerseits für die sehr starke Differenzierung in Abhängigkeit vom Makrocyclus (die Spanne beträgt wieder über 0.7 V), andererseits für die insgesamt überraschend positive Lage der Reduktionspotentiale Fe^{II/I} verantwortlich sein. Dieser letzte Aspekt verdient besondere Beachtung. Während bei Komplexen des offenen Typs **7** die Reduktion in DMF in der Reihenfolge Fe < Ni < Co \approx Cu zunehmend leichter erfolgt^[59], gilt für die hier behandelten Makrocyclen die Reihe Ni < Cu \approx Co < Fe.

Oxidation M^{II/III} in Acetonitril

Im anodischen Bereich findet man in der Regel eine reversible Einelektronenoxidation. Sie konnte bei Ni-**4a**, **b**^[6,53] und Ni-**6a**, **b**^[4,50,53] ESR-spektroskopisch als Übergang Ni^{II/III} identifiziert werden. Da sie im Fall der anderen Zentralatome deutlich negativer liegt, muß sie auch dort einem metallzentrierten Übergang zugeordnet werden. Die einzigen Ausnahmen bilden die unsymmetrisch überbrückten Nickelkomplexe Ni-**5a**, **b**, die sich in der ersten Oxidation – bei einer den Erwartungen entsprechenden Lage des anodischen Peaks – völlig irreversibel verhalten (vgl. Abb. 3c). Offenbar besitzt der Ligandtyp **5** in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse einen wenig flexiblen Koordinationsraum, der für das kleinere Ni^{III} noch ungünstiger ist als für Ni^{II}. Die Oxidation könnte daher zu irreversiblen Folgereaktionen führen. Im übrigen wiederholen sich in der ersten anodischen Stufe die für die

Abb. 3. Ausgewählte Cyclovoltammogramme (b: Reduktion in Acetonitril, 10 V/s; alle anderen: Oxidation in Methylenechlorid, 1 V/s): a) Cu-5a; b) Cu-5a; c) Ni-5a; d) Ni-4a; e) Co-5b; f) Co-4a; g) Fe-5a; h) Co-6a



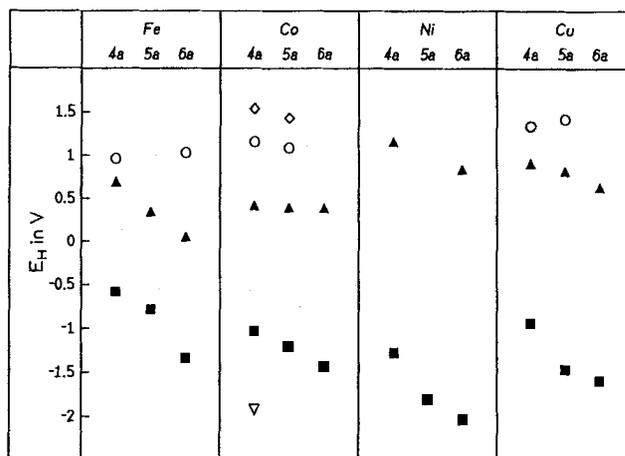
Reduktion diskutierten Trends (Positivierung durch Einführung von Phenylgruppen; bei M = Co durch Solvataion nivelliert).

Interessant ist die Differenz der Oxidations- und Reduktionspotentiale, die die Breite des Existenzbereichs der M^{II} -Stufe charakterisiert. Sie beträgt bei Ni 2.4–2.9, bei Cu 1.8–2.3, bei Co 1.4–1.8 und bei Fe nur 1.1–1.4 V. Eisen(II) in makrocyclischer $[N_4]^-$ -Umgebung ist demnach im Hinblick auf Redoxreaktionen in beiden Richtungen besonders reaktiv.

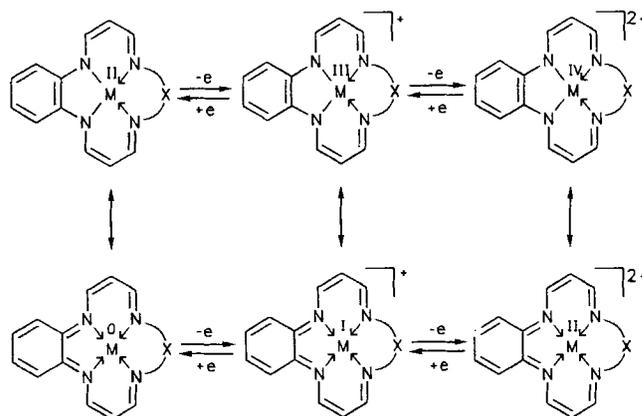
Oxidation $M^{III/IV}$ in Dichlormethan

Im Vergleich zu Acetonitril erscheint die erste Oxidation im Fall aller Kupfer- und Nickelkomplexe (außer Ni-5) sowie des Eisenkomplexes Fe-6a um einen fast konstanten Betrag von 110 ± 30 mV positiv verschoben^[60]. Im Fall der Cobaltkomplexe treten größere und stärker differenzierte positive Abweichungen auf (etwa 430 mV bei Co-4, 5, 240 mV bei Co-6). Das steht im Einklang mit dem Solvataionseffekt des Acetonitrils. Bei den Eisenkomplexen mit aromatischer Brücke, Fe-4a und Fe-5a, zeigen die cyclischen Vol-

Abb. 4. Abstufung der Elektrodenpotentiale der Komplexe M-4a, M-5a, M-6a (M = Fe, Co, Ni, Cu) in Acetonitril: ■, ▽-Reduktion; ▲, ○, ◇-Oxidation



Schema 2



10a: X = Phenylen

10b: X = Ethylen

tammogramme in Methylenechlorid eine unübersichtliche Strukturierung der ersten Oxidationsstufe, die im kathodischen Rückpeak noch deutlicher ausgeprägt ist (vgl. Abb. 3g). Wir führen sie auf Gleichgewichte zwischen unterschiedlichen Spinzuständen zurück.

Höhere Oxidationsstufen

Unter den rein aliphatisch überbrückten Komplexen M-6 zeigen nur Fe-6a (1.03 V in MeCN, 1.3 V in CH_2Cl_2) und Co-6 (ca. 1.15 V in MeCN, 1.34 V in CH_2Cl_2 , Abb. 3h) eine weitere reversible Oxidation. Da in diesem Potentialbereich weder Ni-6 noch Cu-6 einen Oxidationspeak zeigen (irreversible Prozesse erscheinen in CH_2Cl_2 erst bei über 1.7 V gegen NHE), kann es sich nur um metallzentrierte Übergänge $Fe^{III/IV}$ bzw. $Co^{III/IV}$ handeln.

Die aromatisch überbrückten Komplexe M-4 bzw. M-5 (außer Ni-5b) geben eine (Cu, Ni-4, Abb. 3a, d), zwei (Co, Abb. 3e, f) oder sogar drei (Fe-5a, Abb. 3g) weitere quasi-reversible Oxidationen. Im letzteren Fall entspricht eine da-

von wahrscheinlich wieder der Oxidation Fe^{III/IV} (für Fe-**4a** könnte sie in Anbetracht der diskutierten Trends metallzentrierter Prozesse oberhalb der Meßbereichsgrenze liegen). Die anderen sind als Ligandoxidationen unter Übergang in die durchkonjugierten Systeme **10** zu verstehen. Es ist interessant, daß zwischen dem 14 π -aromatischen Tetraaza[14]annulen-Zustand **10a** und dem System **10b** mit unterbrochener Konjugation offenbar kein bedeutender Energieunterschied besteht: Die entsprechenden Potentiale unterscheiden sich zwischen M-**4** und M-**5** kaum. Vermutlich wird das Verhalten der oxidierten Zustände durch das beiden gemeinsame Chinodiiiminfragment dominiert, welches als typischer Non-Innocent-Ligand zu vielfältigen Elektronenaustauschprozessen befähigt ist^[61]. Die Oxidation kann durch alternative Formulierungen (ohne Berücksichtigung von Ligandradikalen) charakterisiert werden (vgl. Schema 2). Die Grenzstruktur **10** mit formaler Oxidationsstufe +II des Metalls und neutralem Liganden wird durch den relativ starken M²⁺-Molpeak im Massenspektrum der Kupfer- und Nickelkomplexe gestützt^[2e]. Ausgehend davon kann bei den Cobalt- und Eisenverbindungen die weitere metallzentrierte Oxidation zu [M^{III}L⁰]⁺³ erfolgen.

Insgesamt zeigen die vergleichenden Studien sehr eindrucksvoll, mit welcher Effizienz die makrozyklischen [N₄]-Liganden – besonders in Kombination mit unterschiedlichen Möglichkeiten axialer Koordination – das Redoxverhalten der biologisch relevanten Zentralatome zu steuern vermögen.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* finanziell unterstützt. H. K. dankt dem *Fonds der Chemischen Industrie* für ein Stipendium. Für die Aufnahme der hochaufgelösten Massenspektren danken wir Dr. *W. Ihn* (Hans-Knöll-Institut Jena).

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Heiztischmikroskop der Fa. VEB Analytik Dresden. – IR: System 2000 der Fa. Perkin-Elmer. – UV/Vis: Cary 5 der Fa. Varian. – NMR: AC 200 der Fa. Bruker. – MS: SSQ 710 der Fa. Finnigan Mat, AMD Intectra 402 der Fa. Intectra GmbH. – Magnetische Momente: Bestimmung nach der Gouy-Methode bei jeweils 4 Feldstärken, zur diamagnetischen Korrektur wurden die Molsuszeptibilitäten der Nickelkomplexe verwendet. – Elementaranalysen: CHNS-932-Analysator der Fa. Leco.

*C*₂₂H₂₆CuN₄O₄ (Cu-**5a**): 20 g (0.044 mol) Cu-**7a**^[38] werden in 40 ml wasserfreiem 1,2-Diaminoethan gelöst und 15 min mit offener Brennerflamme unter Rückfluß erhitzt. Während des Abkühlens der Reaktionslösung fällt der Chelatkomplex als roter Niederschlag aus. Dieser wird abgesaugt und mit viel Wasser neutral gewaschen. Anschließend wäscht man mit Methanol den durch Aminaustausch entstandenen Komplex Cu-**6a** als violette Lösung aus. Geeignete Kristalle für die Kristallstrukturanalyse erhält man nach einer säulenchromatographischen Reinigung (Al₂O₃, Benzol) und anschließendem isothermen Verdampfen des Laufmittels. Ausb. 6.7 g (32%). – Schmp. 187°C. – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1670 cm⁻¹ (C=O). – UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 284 nm (4.613), 349 (4.591), 376 (4.000), 531 (2.653); (Pyridin): λ_{\max} (lg ϵ) = 352 (4.580), 381 (4.000), 531 (2.602). – MS, *m/z* (%): 473.1249 (100) [M⁺], 425.1238 (67) [Cu-**6a**⁺]. – Magnetisches Moment: μ_{eff} = 2.05 μ_{B} . –

*C*₂₂H₂₆CuN₄O₄ (474.0): ber. C 55.74, H 5.94, Cu 13.41, N 11.82; gef. C 55.61, H 5.96, Cu 13.32, N 11.53.

*C*₂₀H₂₂CuN₄O₂ (Cu-**5b**): 20 g (0.05 mol) Cu-**7b** werden in 50 ml wasserfreiem 1,2-Diaminoethan gelöst und 15 min mit offener Brennerflamme unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt und mit viel Wasser neutral gewaschen. Anschließend wäscht man mit Methanol den durch Aminaustausch entstandenen Komplex Cu-**6b** als violette Lösung aus. Zur Reinigung wird aus CHCl₃ umkristallisiert. Ausb. 10.9 g (52%). – Schmp. 257°C. – *C*₂₀H₂₂CuN₄O₂ (414.0): ber. C 58.03, H 5.36, Cu 15.35, N 13.54; gef. C 58.82, H 6.26, Cu 15.57, N 12.62.

*C*₂₂H₂₈N₄O₄ (H₂-**5a**): In einem Zweihalskolben mit Einleitungsrohr und Hahnschliff werden 2 g (4.2 mmol) Cu-**5a** in 50 ml eiskalter 5 M Schwefelsäure gelöst. Anschließend wird 5 min ein starker H₂S-Strom eingeleitet. Das ausgefallene CuS saugt man über eine G3-Fritte mit Kieselgur ab. Nach langsamem Zutropfen des Filtrates in 200 ml eiskalte 2 M Natronlauge fällt ein schmutzgelber Niederschlag aus. Dieser wird auf einer Fritte gesammelt, neutral gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Reinigung erfolgt durch Lösen des Rohproduktes in Dioxan und anschließende langsame Fällung mit Wasser. Durch Umkristallisation aus Methanol erhält man den Liganden in Form gelber Nadeln. Mit Wasser kann aus der Mutterlauge eine zweite Fraktion gefällt werden. Ausb. 0.6 g (30%). – Schmp. 165°C. – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1688 cm⁻¹ (C=O). – UV/Vis (Methanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 267 nm (4.778), 320 (4.756), 360 (4.505). – ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 1.35 (*J* = 7 Hz, t, 6H, CH₂-CH₃), 2.45 (s, 6H, =C-CH₃), 3.7 (s, 4H, N-CH₂), 4.23 (*J* = 7 Hz, q, 4H, O-CH₂), 7.10 (m, 2H, arom.), 7.30 (m, 2H, arom.), 8.80 (*J* = 6.4 Hz, d, 2H, N=CH), 13.37 (*J* = 6.3 Hz, d, 2H, =NH). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 14.58, 18.11 (-CH₃), 47.28 (N-CH₂), 59.56 (O-CH₂), 99.39 (C-C-), 114.87 (*o*-arom.), 124.43 (*m*-arom.), 136.71 (N-C-, arom.), 151.31 (=C-CH₃), 168.33 (=C-CH), 168.79 (O=C-O). – MS, *m/z* (%): 412.2123 (100) [M⁺], 397.1896 (17.9) [M - CH₃⁺], 367.1763 (34.3) [M - OC₂H₅⁺], 339.1850 (25.0) [367 - CO⁺], 293.1407 (42) [339 - C₂H₅OH⁺], 258.1255 (100.4) [C₁₄H₁₆N₃O₂⁺], 212.0819 (97.9) [C₉H₁₂N₂O₄⁺], 119.0612 (77) [C₇H₇N₂⁺]. – *C*₂₂H₂₈N₄O₄ (412.5): ber. C 64.06, H 6.84, N 13.59; gef. C 63.86, H 6.71, N 13.3.

*C*₂₂H₂₆N₄NiO₄ (Ni-**5a**): 1 g (2.4 mmol) H₂-**5a** und 0.6 g (2.4 mmol) Ni(OAc)₂ · 4 H₂O werden in 30 ml Methanol 15 min unter Rückfluß erhitzt. Dabei scheidet sich der Nickelkomplex schon in der Hitze in orangefarbenen Nadeln ab. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt, mit wenig Methanol gewaschen und an der Luft getrocknet. Geeignete Kristalle für die Kristallstrukturanalyse erhält man nach einer säulenchromatographischen Reinigung (Al₂O₃, Benzol) durch isothermes Verdampfen des Laufmittels. Ausb. 0.82 g (72%). – Schmp. 197°C. – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1688 cm⁻¹ (C=O). – UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 303 nm (4.380), 366 (4.380), 419 (3.700), 495 (2.695); Pyridin: λ_{\max} (lg ϵ) = 368 nm (4.380), 418 (3.700), 500 (2.813). – ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 1.35 (*J* = 7.0 Hz, t, 6H, -CH₂-CH₃), 2.52 (s, 6H, =C-CH₃), 3.53 (s, 4H, N-CH₂), 4.25 (*J* = 7.0 Hz, q, 4H, O-CH₂), 7.02 (m, 2H, arom.), 7.52 (m, 2H, arom.), 8.69 (s, 2H, N=CH). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 14.59, 20.08 (-CH₃), 54.46 (N-CH₂), 59.75 (O-CH₂), 103.02 (C=C-), 113.64 (*o*-arom.), 123.59 (*m*-arom.), 143.71 (N-C-, arom.), 147.95 (=C-CH₃), 164.91 (=CH), 168.62 (O=C-). – MS, *m/z* (%): 468.1312 (100) [M⁺], 440.0974 (23.2) [C₂₀H₂₂N₄NiO₄⁺, M - C₂H₄], 423.0956 (15.9) [C₂₀H₂₁N₄NiO₄⁺, M - OC₂H₅], 412.0676 (15.1) [C₁₈H₁₈N₄NiO₄⁺, 440 - C₂H₄], 396.1084 (14.9) [C₁₉H₂₂N₄NiO₄⁺, 423 - CO], 368.0732 (12.0) [C₁₇H₁₈N₄NiO₄⁺, 412 - CO₂], 234.1 (7.9) [M²⁺]. – *C*₂₂H₂₆N₄NiO₄ (469.2): ber. C 56.32, H 5.59, N 11.94, Ni 12.51; gef. C 56.65, H 5.70, N 11.89, Ni 12.21.

$C_{20}H_{22}N_4NiO_2$ (Ni-5b): 1 g (2.6 mmol) Ni-7b^[38] werden in 15 ml wasserfreiem 1,2-Diaminoethan gelöst. Es entsteht eine dunkelrote Lösung, die 1 h unter Rückfluß erhitzt wird. Der beim Abkühlen entstehende orangefarbene Niederschlag wird abgesaugt und mit viel Wasser neutral gewaschen. Das Rohprodukt wird in Methanol 10 min unter Rückfluß erhitzt und die heiße Lösung über ein Faltenfilter filtriert. Nach Abkühlen des Filtrates kann man ein Produkt absaugen, das Ni-5b und Ni-6b enthält (NMR). Die in heißem Methanol unlöslichen Bestandteile werden aus einem Gemisch Acetonitril/Toluol (10:1) umkristallisiert. Man erhält Ni-5b. Schmp. 262°C. – ¹H-NMR (CHCl₃, 200 MHz): δ = 2.48 (s, 12H, O–C–CH₃, C–CH₃), 3.15 (s, 4H, N–CH₂), 7.06 (m, 2H, arom.), 7.44 (m, 2H, arom.), 8.33 (s, 2H, =CH). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 21.00 (N=C–CH₃), 28.64 (O=C–CH₃), 54.39 (N–CH₂), 113.43 (*o*-arom.), 114.76 (C=C–), 123.43 (*m*-arom.), 143.69 (N–C–, arom.), 147.72 (=C–CH₃), 166.11 (=C–H), 196.04 (C=O). – $C_{20}H_{22}N_4NiO_2$ (409.1): ber. C 58.71, H 5.42, N 13.70, Ni 14.34; gef. C 58.52, H 5.56, N 13.61, Ni 14.41.

$C_{22}H_{26}CoN_4O_4$ (Co-5a)^[39]: 9 g (0.02 mol) Co-7a^[38] werden in 100 ml trockenem 1,2-Diaminoethan unter Luftausschluß in der Hitze gelöst und anschließend 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die ausgefallene, dunkelgrüne Verbindung abgesaugt, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Bei –30°C kristallisiert aus der Mutterlauge über mehrere Tage weitere Verbindung. Ausb. 3.9 g (42%). – $C_{22}H_{26}CoN_4O_4$ (469.1): ber. C 56.29, H 5.58, Co 12.54, N 11.94; gef. C 55.61, H 5.25, Co 12.55, N 11.80. – Molmasse: 469.1 (MS).

$C_{22}H_{26}FeN_4O_4 \cdot C_{22}H_{28}N_4O_4$ (Fe-5a · H₂-5a): 0.42 g (2.4 mmol) Fe(OAc)₂ und 1 g (2.4 mmol) H₂-5a werden unter Luftausschluß in 30 ml Methanol in der Hitze gelöst und 15 min unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen bilden sich rote nadelförmige Kristalle, die abgesaugt, mit wenig Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Das Produkt ist stark luftempfindlich. Die Zusammensetzung entspricht einem Eisen-Verhältnis von 2:1. Ausb. 0.6 g (56%, bezogen auf H₂-5a). – IR: $\tilde{\nu}$ = 1686 cm⁻¹ (C=O), 861 (N–H–N), 3000 (N–H). – MS, *m/z* (%): 466.1302 (100) [C₂₂H₂₆FeN₄O₄]⁺, 412.2126 (C₂₂H₂₈N₄O₄⁺, 125%). – C₄₄H₅₄FeN₈O₈ (878.8): ber. C 60.13, H 6.19, Fe 6.36, N 12.75; gef. C 59.88, H 6.21, Fe 6.58, N 12.96.

$C_{22}H_{26}FeN_4O_4$ (Fe-5a): Den Eisen(II)-Makrocyclus erhält man durch Umsatz von Fe-5a · H₂-5a mit weiterem Fe(OAc)₂ oder durch Reaktion der Ausgangskomponenten mit einem Überschuß an Fe(OAc)₂ bei längeren Reaktionszeiten: 1.3 g Fe(OAc)₂ (7.5 mmol) und 2 g (4.9 mmol) H₂-5a werden unter Luftausschluß in 35 ml Methanol in der Hitze gelöst und 4 h unter Rückfluß erhitzt. Aus den anfänglich roten Nadeln bilden sich während der Reaktion schwarze Kristalle, die abgesaugt, mit wenig Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Die Verbindung enthält ein Äquivalent Methanol, das durch Erhitzen auf 120°C entfernt und gaschromatographisch nachgewiesen werden kann. Ausb. 1.8 g (80%). – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1681 cm⁻¹. – MS, *m/z* (%): 466.1 (100) [M⁺], 233.0 (5.3) [M²⁺], 438.6 (4.2) [C₂₀H₂₂FeN₄O₄⁺, M–C₂H₄], 420.7 (3.5) [C₂₀H₂₁FeN₄O₃⁺, M–OC₂H₅]. – Magnetisches Moment: μ_{eff} = 2.92 μ_B . – $C_{22}H_{26}FeN_4O_4$ (466.3): ber. C 56.66, H 5.62, Fe 11.98, N 12.02; gef. C 56.52, H 5.78, Fe 12.12, N 11.89.

$C_{22}H_{26}FeN_4O_4$ (I-Fe-5a): 1 g (5.7 mmol) Fe(OAc)₂, 2.24 g (5.7 mmol) H₂-5a und 1 g (6.7 mmol) NaI werden unter Luftausschluß in 50 ml Methanol in der Hitze gelöst und 15 min unter Rückfluß erhitzt. Zur Oxidation gibt man zu dieser Mischung 0.73 g (2.85 mmol) in 20 ml Methanol gelöstes I₂ und erhitzt weitere 30 min. Schon in der Hitze bilden sich feine schwarze Kristalle. Diese werden abgesaugt und mit wenig Methanol gewaschen. Anschließend

empfeht sich eine Extraktion mit Toluol. Die getrocknete feinkristalline Substanz ist nicht luftempfindlich. Ausb. 2.5 g (73%). – Zers.-P.: 220°C. – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1686 cm⁻¹. – MS, *m/z* (%): 592.2 (5) [M⁺], 466.1 (100) [C₂₂H₂₆FeN₄O₄⁺, M – I]. – Magnetisches Moment: μ_{eff} = 4.06 μ_B . – $C_{22}H_{26}FeN_4O_4$ (593.23): ber. C 44.54, H 4.42, Fe 9.41, I 21.39, N 9.45; gef. C 44.27, H 4.48, Fe 9.62, I 21.17, N 9.22.

Kristallstrukturanalysen: P3-Vierkreisdiffraktometer der Fa. Siemens, Mo-K α -Strahlung mit λ = 0.71073 Å, Graphitmonochromator. Während der Datensammlung erfolgte eine regelmäßige Messung von 3 Standardreflexen zur Kontrolle der Kristallorientierung und -qualität. Es wurden keine signifikanten Abweichungen gefunden. Die Strukturlösungen erfolgten mit Direkten Methoden (SHELXS-86) und die Strukturverfeinerung mit Differenzfouriersynthesen auf der Basis von F^2 (SHELXL-93).

Cu-5a: T = 293 K, Kristallgröße: 0.13 mm · 0.15 mm · 0.3 mm, monoklin, a = 8.011(2), b = 16.638(4), c = 16.646(4) Å, β = 97.12(2)°, V = 2201.6 Å³, Raumgruppe: $P2_1/n$, Z = 4, berechnete Dichte = 1.484 g/cm³, $F(000)$ = 1508, μ = 1.034 cm⁻¹, 2 θ -Scan, 25 < 2 θ < 54, 2156 gemessene Reflexe, die alle zur Verfeinerung herangezogen werden; alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet und die Wasserstoffatome mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor verfeinert; R -Werte: wR^2 für alle 2156 Reflexe: 0.0843, R für 1634 Reflexe $F > 2\sigma > |F|$: 0.0299, Wichtigkeitsschema: $[\sigma^2(F_0^2) + (0.1P)^2]^{-1}$ mit $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$, Zahl der verfeinerten Parameter: 291, Restelektronendichte: max. 0.122, min: –0.117.

Ni-5a: T = 150 K, Kristallgröße: 0.1 mm · 0.12 mm · 0.4 mm, monoklin, a = 7.896(2), b = 16.470(6), c = 16.651(6) Å, β = 98.02(2)°, V = 2144.2 Å³, Raumgruppe: $P2_1/n$, Z = 4, berechnete Dichte = 1.509 g/cm³, $F(000)$ = 1024, μ = 0.948 cm⁻¹, 2 θ -Scan, 5 < 2 θ < 54, 4681 gemessene Reflexe, die alle zur Verfeinerung herangezogen wurden; alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet und die Wasserstoffatome mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor verfeinert; R -Werte: wR^2 für alle 4681 Reflexe: 0.0895, R für 3444 Reflexe $F > 2\sigma > |F|$: 0.0298, Wichtigkeitsschema: $[\sigma^2(F_0^2) + (0.1P)^2]^{-1}$ mit $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$, Zahl der verfeinerten Parameter: 291, Restelektronendichte: max. 0.299, min: –0.317. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-400553 (Cu-5a) und CSD-400555 (Ni-5a) angefordert werden.

Cyclovoltammetrie: Computergekoppeltes Eigenbaugerät; Dreielektroden-technik; Arbeitselektroden: Platin- bzw. Glaskohlenstoff (Oxidation), hängender Quecksilbertropfen (Reduktion); Referenzelektrode: Ag/AgCl in Acetonitril mit 0.25 M nBu₄NCl; Gegenelektrode: Platindraht; Leitelektrolyt 0.25 M nBu₄NClO₄; Komplekonzentration $\approx 10^{-3}$ M. IR-Kompensation durch positive Rückkopplung zwischen Ausgang des Stromfolgers und Eingang des Potentiostaten. Der unkompenzierte Widerstand wurde durch Impedanzmessung ermittelt. Potentialänderungsgeschwindigkeit 1–10 Vs⁻¹.

^[1] A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 6; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 5.

^[2] E.-G. Jäger, *Z. Chem.* **1964**, *4*, 470. – ^[2b] *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *364*, 177. – ^[2c] E.-G. Jäger, D. Seidel, *Z. Chem.* **1983**, *23*, 261. – ^[2d] K. Müller, E.-G. Jäger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**,

- 577, 195. — [2c] W. Schade, E.-G. Jäger, K. Müller, D. Seidel, *J. Prakt. Chem.* **1989**, 331, 559.
- [3] [3a] E.-G. Jäger, *Z. Chem.* **1968**, 8, 30, 392, 470. — [3b] E.-G. Jäger, Vortragsber. zum Symposium „Koordinationschemie der Übergangsmetalle“, Jena **1969**, Sek. C, S. 96.
- [4] [4a] J. A. Streeky, D. G. Pillsbury, D. H. Busch, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 3148. — [4b] D. P. Riley, D. H. Busch, *Inorg. Synth.* **1978**, 18, 36.
- [5] D. H. Busch, *Pure Appl. Chem.* **1980**, 52, 2477; C. J. Cairns, D. H. Busch, *Inorg. Synth.* **1990**, 27, 261; J. Chen, N. Ye, N. W. Alcock, D. H. Busch, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 904.
- [6] T. J. Truex, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 4529; S. C. Tang, S. Koch, G. N. Weinstein, R. W. Lange, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 2589.
- [7] [7a] H. Hiller, P. Dimroth, H. Pfitzner, *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, 717, 137. — [7b] K. M. Kadish, D. Schaeper, L. A. Bottomley, M. Tsutsui, R. L. Bobsein, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1980**, 42, 469. — [7c] K. Sakata, H. Nakamura, M. Hashimoto, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 83, L67. — [7d] M. Hunziker, R. Rihs, *ibid.* **1985**, 102, 39.
- [8] C. L. Honeybourne, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1975**, 11, 191; K. Sakata, M. Itoh, *J. Heterocycl. Chem.* **1992**, 29, 921.
- [9] R. Hanke, E. Breitmaier, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 1657.
- [10] C. Reichardt, W. Scheiblein, *Z. Naturforsch., Teil B* **1978**, 33, 1012.
- [11] [11a] Y. Nishida, A. Sumita, K. Hayashida, H. Oshima, S. Kida, Y. Maeda, *J. Coord. Chem.* **1979**, 9, 161. — [11b] Sigg, G. Haas, T. Winkler, *Helv. Chim. Acta* **1982**, 65, 275.
- [12] [12a] F. Adams, R. Gompper, E. Kujath, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1043; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1060. — [12b] F. Adams, R. Gompper, *ibid.* 1046 [1063].
- [13] K. Sakata, S. Wada, N. Sato, M. Kurisu, M. Hashimoto, Y. Kato, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, 119, 111.
- [14] V. L. Goedken, M. C. Weiss, *Inorg. Synth.* **1980**, 20, 115.
- [15] F. A. L'Éplattenier, A. Pugin, *Helv. Chim. Acta* **1975**, 58, [15a] 917. — [15b] 2283.
- [16] [16a] V. L. Goedken, H. Ito, T. Ito, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1453. — [16b] L. Giannini, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2279; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2204. — [16c] J. Magull, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 615, 77; *ibid.* 81. — [16d] M. Tsutsui, R. L. Bobsein, G. Cash, R. Pettersen, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 758. — [16e] F. A. Cotton, J. Czuchajowska, *Polyhedron* **1990**, 9, 1221. — [16f] S. Lee, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 145; J.-M. Girandon, D. Mandon, J. Sala-Pala, J. E. Guerchais, J.-M. Kerbaol, Y. Le Mest, P. L'Haridon, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 707.
- [17] D. A. Place, G. P. Ferrara, J. J. Horland, C. Dabrowiak, *J. Heterocycl. Chem.* **1980**, 17, 439; W. H. Gündel, S. Bohnert, *Z. Naturforsch., Teil B* **1982**, 37b, 1648; A. R. Cutler, C. S. Alleyne, D. Dolphin, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2276, 2281; M. Basato, B. Corain, G. Favero, G. Valle, J. Eilmers, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, 159, 59; P. J. Lukes, J. A. Crayston, D. J. Ando, M. E. Harman, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1991**, 1845.
- [18] J. Eilmers, *Polyhedron* **1989**, 8, 1243; K. Sakata, T. Hori, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1990**, 20, 263.
- [19] M. Green, P. A. Tasker, *Inorg. Chim. Acta* **1971**, 5, 65.
- [20] [20a] D. St. C. Black, C. H. B. Vanderzalm, A. J. Hartshorn, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1976**, 12, 657. — [20b] C. Skötsch, E. Breitmaier, *Synthesis* **1978**, 680.
- [21] I. Kohlmeier, E. Lorch, G. Bauer, E. Breitmaier, *Chem. Ber.* **1978**, 111, 2919.
- [22] H. Quast, J. Stawitz, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 813; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 765.
- [23] R. Müller, D. Wöhrle, *Macromol. Chem.* **1976**, 177, 2241; **1978**, 179, 2161.
- [24] U. Keppele, M. Hanack, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 3363; M. Hanack, G. Pawlowski, *Naturwissenschaften* **1982**, 69, 266.
- [25] H. Kast, H. Baumann, U. Mayer, A. Oberlinner, DOS 2152703; W. Dammert, H. Pfitzner, DOS 2333925; H. Kast, DOS 2334918, DOS 2427606; H. Naarmann, F. Haaf, H. Hiller, F. Brandstetter, DOS 3107201.
- [26] H. Jahnke, U. Schönborn, G. Zimmermann, *Top. Curr. Chem.* **1976**, 61, 133; F. Beck, *J. Appl. Electrochem.* **1977**, 7, 239; H. Behret, H. Binder, G. Sandstede, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1977**, 81, 54; *Z. Phys. Chem.* **1978**, 113, 97; K. A. Radjuskina, M. R. Tarasevic, O. A. Levina, V. N. Andreev, *Elektrochimija* **1982**, 18, 1312.
- [27] L. W. Karnilowa, G. W. Ponomarev, B. R. Smirnow, I. M. Belgovskij, *Usp. Chim.* **1984**, 53, 223.
- [28] [28a] L.-S. Lin, T. J. Marks, C. R. Kannewurf, J. W. Lyding, M. S. McClure, M. T. Ratajack, T.-C. Whang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 954. — [28b] Yee-Min Wun, Shie-Ming Peng, H. Chang, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1980**, 42, 839. — [28c] M. Hunziker, B. Hilti, G. Rihs, *Helv. Chim. Acta* **1981**, 64, 82. — [28d] M. E. Lopez-Morales, J. E. Bukowski, *Inorg. Chim. Acta* **1981**, 54, L 181. — [28e] P. Cassoux, L. Interrante, J. Kasper, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1982**, 81, 293.
- [29] W. Poppitz, R. Ackermann, J. Epperlein, E.-G. Jäger, R.-J. Wilke, R. Kapler, DD 229517.
- [30] [30a] T. Toda, H. Miyata, K. Toei, Bunseki Kagaku **1979**, 28, 440; *Chem. Abstr.* **1979**, 91, 221850h; N. Kubota, M. Fujiwara, T. Matsushita, T. Shono, *Polyhedron* **1985**, 4, 1051. — [30b] L. Czuchajowski, M. Morra, E. Kubaszewski, T. Malinski, *J. Heterocycl. Chem.* **1992**, 29, 1417.
- [31] D. St. Clair Black in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty, Pergamon Press, Oxford, **1987**, Vol. 6, 155; N. F. Curtis, *ibid.* Vol. 2, 899.
- [32] [32a] E.-G. Jäger, *Z. Chem.* **1985**, 5, 446. — [32b] E.-G. Jäger, B. Schweder, S. Radzuweit, *Z. Chem.* **1988**, 28, 152. — [32c] E.-G. Jäger, F. Gräfe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 561, 25. — [32d] E.-G. Jäger, H. Hähnel, F. Klein, A. Schmidt, *J. Prakt. Chem.* **1991**, 333, 423. — [32e] F. Wiesemann, R. Wonnemann, B. Krebs, H. Keutel, E.-G. Jäger, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1424; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1363.
- [33] D. P. Riley, D. H. Busch, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 3235; S. Koch, R. H. Holm, R. B. Frankel, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6714.
- [34] K. Sakata, M. Hashimoto, T. Naganawa, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, 98, L11.
- [35] E.-G. Jäger, P. Renner, R. Schmidt, *Z. Chem.* **1977**, 17, 189; G. M. Larin, W. W. Minin, E.-G. Jäger, P. Renner, *Koord. Chim.* **1978**, 4, 1569; *Sh. Neorg. Chim.* **1980**, 25, 183; **1981**, 26, 650.
- [36] E.-G. Jäger, P. Renner, *Z. Chem.* **1978**, 18, 193; E.-G. Jäger, P. Renner, R. Schmidt, *ibid.* **1977**, 17, 307; K. B. Jazimirskij, Ju. E. Kovalenko, Ja. D. Lampeka, E.-G. Jäger, K. Müller, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **1989**, 307, 157; Ju. E. Kovalenko, Ja. D. Lampeka, K. B. Jazimirskij, *Isvest. Akad. Nauk., Ser. Chim.* **1992**, 4, 838.
- [37] J. H. Cameron, H. B. Harvey, I. Sontar, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 192, 253.
- [38] L. Wolf, E.-G. Jäger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, 346, 76.
- [39] D. Seidel, Dissertation, Universität Jena, Sektion Chemie **1985**.
- [40] [40a] W. Alcock, W.-K. Lin, A. Jircinato, J. D. Mokren, P. W. R. Corfield, G. Johnson, G. Novotnak, C. Cairns, D. H. Busch, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 440. — [40b] M. Soriano-García, R. A. Toscana, I. Gomez-Lara, M. E. Lopez-Morales, *Acta Cryst. Sect. C*, **1985**, 41, 1024.
- [41] G. A. Melson, L. A. Funke, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 82, 19.
- [42] [42a] E.-G. Jäger, G. Schlenvoigt, B. Kirchhof, M. Rudolph, R. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 485, 173. — [42b] E.-G. Jäger, B. Kirchhof, E. Schmidt, B. Remde, A. Kipke, R. Müller, *ibid.* **1982**, 485, 141.
- [43] M. E. Lopez-Morales, J. Gomez-Lara, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, 101, 141.
- [44] [44a] N. Matsumoto, M. Imaizumi, A. Ohyoshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, 55, 3170. — [44b] W. R. Scheidt, W. Dow, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 1101.
- [45] C. Kratky, R. Waditschka, C. Angst, J. E. Johansen, J. C. Plaquevent, J. Schreiber, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1985**, 68, 1312.
- [46] [46a] F. Hanic, M. Handlovic, O. Lindgren, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1972**, 37, 2119. — [46b] M. C. Weiss, G. Gordon, V. L. Goedken, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 305. — [46c] Y. Wang, S.-M. Peng, Y.-L. Lee, M.-C. Chuang, C.-P. Tang, C.-J. Wang, *J. Chin. Chem.* **1982**, 29, 217.
- [47] D. Christodoulou, M. G. Kanatzidis, D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 191.
- [48] H. Görls, G. Reck, E.-G. Jäger, K. Müller, D. Seidel, *Cryst. Res. Technol.* **1990**, 25, 1277.
- [49] H. Elias, D. Hess, H. Paulus, E.-G. Jäger, F. Gräfe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 589, 101; U. Abram, S. Abram, R. Münze, E.-G. Jäger, J. Stach, R. Kirmse, G. Admiraal, P. T. Beurskens, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, 182, 223.
- [50] M. Rudolph, Dissertation, Universität Jena, Sektion Chemie **1980**.
- [51] C. L. Bailey, R. D. Bereman, D. P. Rillema, R. Nowak, [51a] *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 3956. — [51b] *ibid.* **1986**, 25, 933. —

- [^{51d}] *ibid.* **1986**, *25*, 3149. – [^{51d}] P. J. Hochgesang, R. D. Bereman, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *167*, 199; *ibid.* **1989**, *162*, 191.
- [⁵²] E.-G. Jäger, M. Rudolph, D. Seidel, *Z. Chem.* **1985**, *25*, 378.
- [⁵³] J. Stach, R. Kirmse, E.-G. Jäger, *Z. Chem.* **1984**, *24*, 416.
- [⁵⁴] M. Millar, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6052; F. C. McElroy, J. C. Dabrowiak, *ibid.* **1976**, *98*, 7112; J. C. Dabrowiak, D. P. Fischer, F. C. McElroy, D. J. Macero, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2304.
- [⁵⁵] P. J. Lukes, A. C. McGregor, T. Clifford, J. A. Crayston, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4697.
- [⁵⁶] E. G. Jäger, M. Rudolph, *Z. Chem.* **1981**, *21*, 371.
- [⁵⁷] E.-G. Jäger, M. Rudolph, R. Müller, *Z. Chem.* **1978**, *18*, 229.
- [⁵⁸] H. Keutel, Dissertation, Universität Jena, Chemisch-Geowissenschaftliche Fakultät, **1994**.
- [⁵⁹] E.-G. Jäger, E. Häussler, M. Rudolph, A. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *525*, 67.
- [⁶⁰] Da in beiden Lösungsmitteln die gleiche Referenzelektrode ohne Berücksichtigung einer möglichen Veränderung des Phasengrenzpotentials verwendet wurde, kann es sich um einen additiven Kalibrierfehler handeln.
- [⁶¹] A. L. Balch, F. Röhrscheid, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2301.

[443/94]