

Synthese und spektroskopische Untersuchungen von Nickelkomplexen mit substituierten Dibenzotetraaza[14] Annulenliganden

Synthesis and Spectroscopic Studies on Nickel Complexes with Substituted Dibenzotetraaza[14] Annulenes

Hans Schumann*

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, Universitätsstraße, D-33615 Bielefeld

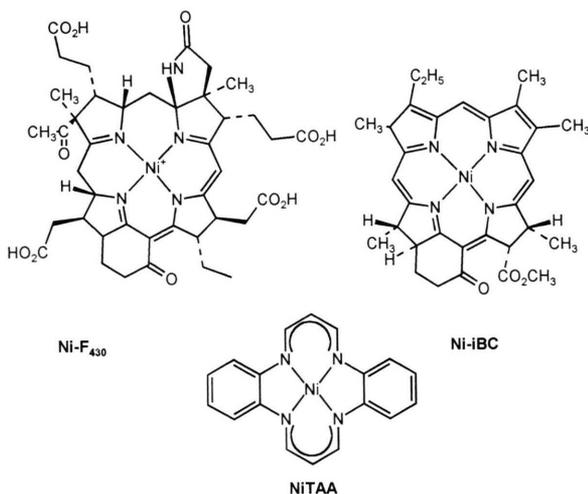
Z. Naturforsch. **51 b**, 989–998 (1996); eingegangen am 5. Januar 1996

Nickel Complexes, Bioinorganic Models, Macrocyclic Ligands, Isomers, Spectroscopy

A series of diamagnetic macrocyclic nickel complexes **I** bearing substituted dibenzotetraaza[14] annulene ligands with methyl and/or phenyl groups on NCR moieties and methyl or nitro groups on the phenylene units have been prepared by Ni template synthesis from the corresponding 1,3-diketo- and 1,2-diamino-benzene components. ^1H and ^{13}C NMR data are reported and interpreted in terms of sterical and electronical changes induced by these substituents upon the ligand and compared with results of theoretical calculations. Further characterisation is based on IR, UV/Vis and mass spectroscopic measurements.

Einleitung

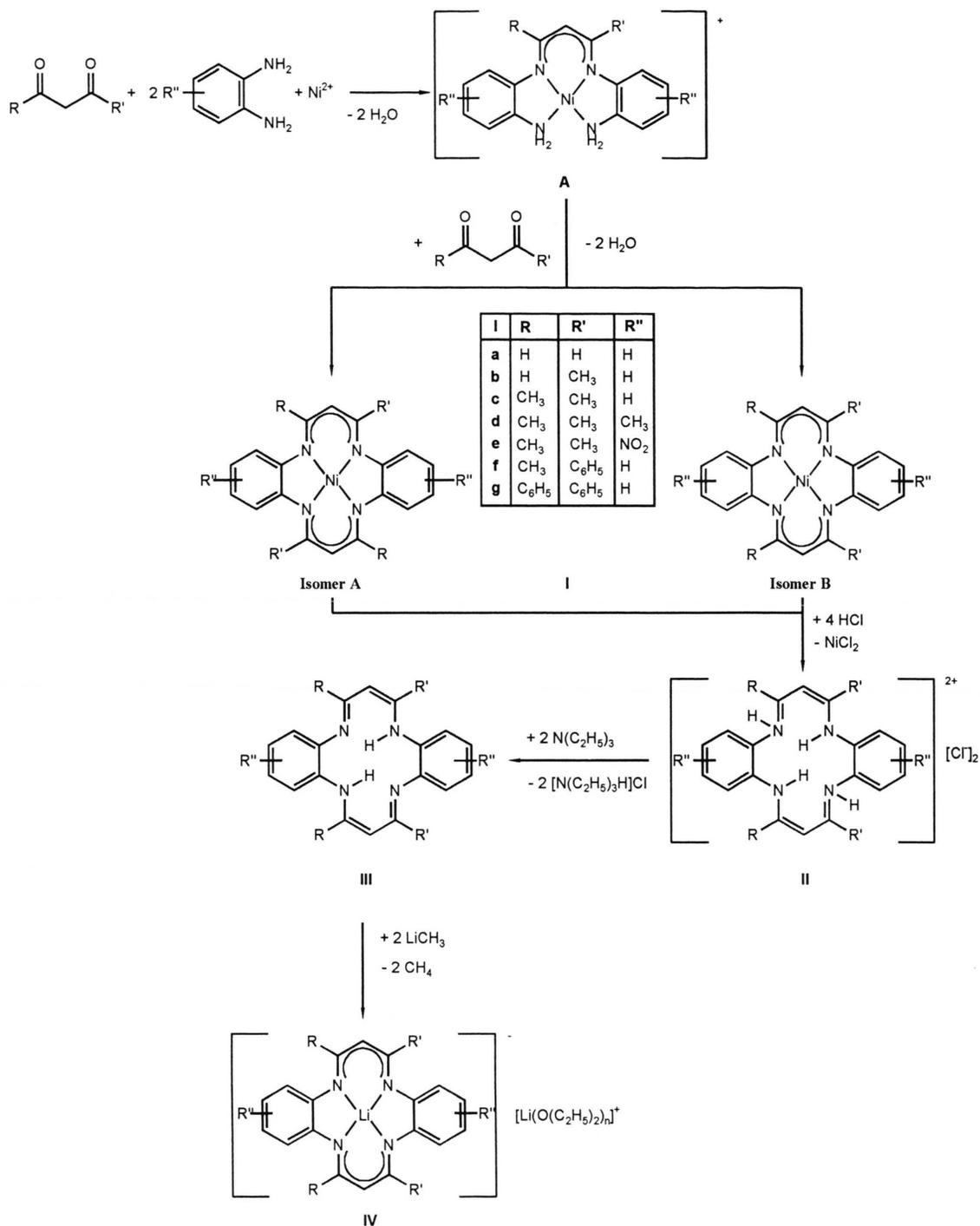
In den letzten Jahren hat das Interesse an makrocyclisch-koordinierten Nickelkomplexen stetig zugenommen [1]. Speziell Komplexe mit Tetraaza-Donorsätzen sind durch ihre Ähnlichkeit zu prosthetischen Gruppen wie Ni-F430 und Ni-iBc in anaerob lebenden Bakterien [2] (vgl. Schema 1) wie auch durch ihre Anwendung bei der elektrokatalytischen Reduktion von CO_2 [3] und Alkylhalogeniden [4] intensiv untersucht worden. Auch Polymer-gebundene Nickelkomplexe dieses Typs sind bereits dargestellt und bezüglich unterschiedlicher Anwendungen getestet worden [5]. Die komplexe Hydrocorphin-Ligandumgebung in Ni-F430, das eine Ligandgerüst-Verwandschaft sowohl zu Porphyrinen wie auch zu den nicht cyclisch konjugierten Corrinen aufweist, ist notwendig, um die Faltung (S_4 -Verzerrung) des Hydrocorphin-Gerüsts zu erleichtern. Das normalerweise nicht aktivierte Ni^{II} -Zentrum (d^8 mit bevorzugt quadratisch-planarer Koordinationsgeometrie) ist als Folge dieser Faltung in der Lage, insbesondere Nukleophile axial zu koordinieren und über Redoxreaktionen ($\text{Ni}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ni}^{\text{I}}$) zu verändern [2, 6]. Die strukturelle Verwandtschaft der porphyrinoiden Umgebung dieser natürlichen Nickel-



Schema 1. Übersicht über die Struktur biochemisch-relevanter makrocyclischer Nickelkomplexe und zum Vergleich die Struktur des Nickel-Dibenzotetraaza[14]annulenen-Komplexes (NiTAA, **1a**).

Systeme zu der in entsprechenden Tetraaza[14]-annulenen-Komplexen [7], insbesondere zu substituierten Dibenzotetraaza[14]annulenen durch deren substituitionsbedingte sattelförmige Verzerrung (abstoßende Wechselwirkung zwischen Substituenten an den NCR-Positionen und H-Atomen der 1,2-Phenylengruppen [8]), hat eine Vielzahl synthetischer, chemischer und struktureller Untersuchungen an dieser Substanzklasse initiiert [9]. Bedingt

* Sonderdruckanforderungen an Dr. H. Schumann, Strusen 51, D-33729 Bielefeld.



Schema 2. Darstellung und Isomerisierungsmöglichkeit der Komplexe I.

Tab. I. Ausbeute, Analysenergebnisse und Massenspektren der Komplexe **I** sowie des Liganden **IIIId**.

Komplex	Farbe	Ausb. %	Elementaranalyse % _c , ber. (gef.)	Massenspektrum amu (Intensität in %)
Ia	rot	52	C 62.79 (63.10); H 4.36 (4.49); N 16.28 (15.99)	344 ([M] ⁺ , 100), 227 (1), 172 ([M] ²⁺ , 6)
Ib	violett	37	— ^a —	372 ([M] ⁺ , 100), 356 ([M-CH ₃] ⁺ , 14), 186 ([M] ²⁺ , 13), 178 ([M-CH ₃] ²⁺ , 12)
Ic	grün	87	C 66.00 (66.05); H 5.50 (5.48); N 14.00 (13.89)	400 ([M] ⁺ , 100), 385 ([M-CH ₃] ⁺ , 4), 370 ([M-2CH ₃] ⁺ , 5), 200 ([M] ²⁺ , 16), 185 ([M-2CH ₃] ²⁺ , 8)
Id	grün	68	C 67.29 (67.21); H 6.07 (6.12); N 13.08 (12.92)	428 ([M] ⁺ , 100), 398 ([M-2CH ₃] ⁺ , 4), 214 ([M] ²⁺ , 13), 199 ([M-2CH ₃] ²⁺ , 7)
Ie	grün	49	C 53.88 (54.12); H 4.08 (4.20); N 17.14 (16.89)	490 ([M] ⁺ , 100), 446 ([M-NO ₂] ⁺ , 15), 398 ([M-2NO ₂] ⁺ , 8), 383 ([M-2NO ₂ -CH ₃] ⁺ , 8), 245 ([M] ⁺ , 7)
If	grün	55	C 73.28 (73.35); H 4.58 (4.70); N 10.69 (10.55)	524 ([M] ⁺ , 100), 508 ([M-CH ₄] ⁺ , 6), 262 ([M] ²⁺ , 20), 254 ([M-CH ₄] ⁺ , 8)
Ig	grün	4.5	C 77.78 (78.15); H 4.63 (4.89); N 8.64 (8.45)	648 ([M] ⁺ , 100), 570 ([M-C ₆ H ₆] ⁺ , 6), 324 ([M] ²⁺ , 10), 285 ([M-C ₆ H ₆] ²⁺ , 5)
IIIId	gelb	77	C 77.42 (77.28); H 7.53 (7.55); N 15.05 (14.91)	372 [M] ⁺ , 44), 357 ([M-CH ₃] ⁺ , 46), 226 (14), 211 (100), 186 ([M] ²⁺ , 20), 145 (64), 107 (100)

^a Der Komplex konnte nicht analysenrein erhalten werden.

durch die häufig verwendete und im Vergleich zur Darstellung der metallfreien Dibenzotetraaza[14]annulene [10] leichtere Templat-Synthese am Ni^{II}-Zentrum sind eine Vielzahl entsprechender Dibenzotetraaza[14]annulen-Nickelkomplexe dargestellt worden. Die Charakterisierung dieser Verbindungen ist allerdings häufig auf wenige Daten beschränkt und generelle Untersuchungen zur Abhängigkeit spektroskopischer Daten vom Substitutionsmuster fehlen bis auf wenige Ausnahmen [11]. Weitere aktuelle Anwendungen dieser Nickelkomplexe liegen in der katalytischen Reduktion [12], der Synthese elektronischer Leiter [13], chemisch-modifizierter Elektroden [14] sowie in der Darstellung von Langmuir-Blodgett-Filmen [15].

Im Folgenden soll daher über den Einfluß der Anzahl und Art der Substituenten auf ausgewählte spektroskopische Daten von Dibenzotetraaza[14]annulen-Nickelkomplexen berichtet werden.

Ergebnisse und Diskussion

Die Darstellung der Nickel-Komplexe mit substituierten Dibenzotetraaza[14]annulen-Liganden erfolgt wie in Schema 2 dargestellt in Anlehnung an die Literatur [16]: Die Umsetzung von Nickelacetat mit einem Äquivalent einer substituierten 1,3-Diketoverbindung in Gegenwart zweier Äquivalente substituiertes 1,2-Diaminobenzole in siedender

Lösung (Wasser, absolutes Methanol, Schmelze; vgl. Experimentelles) führt über die im Rahmen dieser Arbeit nicht näher charakterisierten blauen Intermediate **A** (zu deren Charakterisierung und Chemie vgl. [17]) zu den roten (**Ia**), violetten (**Ib**) bzw. tiefgrünen Nickelkomplexen **Ic - g**. Während für die Komplexe mit geringer sterischer Belastung (**Ia - f**; sterisch wenig anspruchsvolle Gruppen an den NCR-Gruppen bzw. Substituenten an den Phenylgruppen) gute bis sehr gute Ausbeuten erzielt wurden, ist bedingt durch die sterische Belastung mit vier Phenylgruppen an den NCR-Positionen in **Ig** nur eine unbefriedigende Ausbeute erzielbar (vgl. Tab. I). Eine Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde im Rahmen dieser Untersuchung nicht angestrebt. Alle Versuche, fluorhaltige Komplexe durch den Einsatz von 1,1,1-Trifluor- bzw. 1,1,1,5,5,5-Hexafluoracetylaceton anstelle von Acetylaceton bei der Synthese von **Ic** einzusetzen, führten nur zu entsprechenden Bis(acetylacetonato)nickel-Komplexen sowie unlöslichen organischen Produkten. Ähnliche Ergebnisse berichteten Bereman *et al.* 1994, denen es gelang, 5,7- und 5,12-Bis(trifluormethyl)dimethyldibenzotetraaza[14]annulennickel-Komplexe in 0.13 bzw. 0.41% Ausbeute chromatographisch aus dem Produktgemisch zu isolieren [18].

Erwartungsgemäß sind die erhaltenen Komplexe **I** luft- und feuchtigkeitsstabil und über Monate

Tab. II. ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der Komplexe **I** sowie des Liganden **III**d.

Komplex	¹ H-NMR ^c δ [ppm]	¹³ C-NMR δ [ppm]
Ia ^a	5.47 (t, CH; J(H, H) = 6.5), 6.87 (dd, C ₆ H ₄ CH; J(H, H) = 6.1, 4.7), 7.57 (dd, C ₆ H ₄ CH; J(H, H) = 6.1, 1.8), 7.92 (d, NCH; J(H, H) = 6.5)	97.97 (NCHCH), 113.83, 124.03 (C ₆ H ₄ CH), 144.31 (C ₆ H ₄ C-1), 144.50 (NCH)
Ib ^b	2.91 (s, CH ₃), 5.11 (d, NCHCH; J(H, H) = 6.4), 6.6 - 6.75 (m, C ₆ H ₃ 2 H), 6.85 - 7.05 (m, C ₆ H ₃ 4 H), 7.43 (d, NCH; J(H, H) = 6.4)	24.15 (CH ₃), 98.57 (NCHCH), 114.05 (NCH), 121.45, 122.44, 128.81, 129.03 (C ₆ H ₄ CH), 141.95, 147.56 (C ₆ H ₄ C-1), 158.88 (NCCH ₃)
Ic ^b	2.06 (s, CH ₃), 4.87 (s, CH), 6.56, 6.67 (m, C ₆ H ₄ 4 H)	22.22 (CH ₃), 111.28 (CH), 121.20, 121.24 (C ₆ H ₄ CH), 147.71 (C ₆ H ₄ C-1), 155.96 (NCCH ₃)
Id ^b	2.03 (d, CH ₃ , J(H, H) = 1.9), 2.06 (d, CH ₃ , J(H, H) = 1.6), 2.13 (s, CH ₃), 4.82 (s, CH), 6.38 (m, C ₆ H ₃ 2 H), 6.50 - 6.57 (m, C ₆ H ₃ 4 H)	21.12, 22.12, 22.20, 22.29 (2/2/1/1 CH ₃), 110.84 (CH), 120.69, 120.72, 121.89, 121.93, 122.55, 122.72 (C ₆ H ₃ CH), 131.80, 131.99 (C ₆ H ₃ CCH ₃), 145.29, 145.37, 147.61, 147.69 (C ₆ H ₃ C-1), 155.35, 155.55, 155.68, 155.89 (NCCH ₃)
Ie ^b	2.07, 2.08, 2.08, 2.11 (s, CH ₃), 5.00, 5.02 (s, CH), 6.71 (m, C ₆ H ₃ 2 H), 7.47 - 7.55 (m, C ₆ H ₃ 4 H)	22.12, 22.46, 22.60, 22.92 (CH ₃), 113.21, 114.14 (CH), 116.11, 116.21, 118.16, 118.94, 120.21, 120.38 (C ₆ H ₃ CH), 141.97, 142.52, 147.44, 147.91 (C ₆ H ₃ C-1,6), 153.04, 153.49 (C ₆ H ₃ CNO ₂), 157.26, 157.77, 158.51, 158.95 (NCCH ₃)
If ^b	2.20 (s, CH ₃), 5.02 (s, CH), 5.57, 5.93, 6.67, 6.86 (m, C ₆ H ₄ 2 H), 7.34 (m, C ₆ H ₃)	22.96 (CH ₃), 112.72 (CH), 120.95, 121.53, 122.07, 122.80 (C ₆ H ₄), 128.67, 128.88 (C ₆ H ₅ CH-2,3), 128.80 (C ₆ H ₅ CH-4), 139.09 (C ₆ H ₅ C-1), 147.61 (C ₆ H ₄ C-1), 156.76 (NCCH ₃), 157.11 (NCC ₆ H ₅)
Ig ^b	5.19 (s, CH), 5.75, 6.01, (m, C ₆ H ₄ 4 H), 7.35 (C ₆ H ₅ H-4), 7.36 (m, C ₆ H ₅ H-3), 7.43 (m, C ₆ H ₅ H-2)	114.05 (CH), 121.45, 122.44 (C ₆ H ₄ CH), 128.81 (C ₆ H ₅ C-2,3), 129.03 (C ₆ H ₅ C-4), 139.33 (C ₆ H ₅ C-1), 147.64 (C ₆ H ₄ C-1), 157.83 (NCC ₆ H ₅)
III d ^a	2.05, 2.07, 2.24 (s, CH ₃), 4.86 (CH), 6.79, 6.86, 6.92 (m, C ₆ H ₃ 2 H), 12.40 (NH)	20.55, 20.57, 20.60, 20.62, 20.67 (CH ₃), 97.83 (CH), 122.29, 122.42, 122.87, 123.00, 123.72, 123.83 (C ₆ H ₃ CH), 132.35, 132.47 (C ₆ H ₃ CCH ₃), 134.96, 135.09, 137.54, 137.73 (C ₆ H ₃ C-1,6), 158.40, 158.50 (NCCH ₃)

^a Lösungsmittel DMSO-d₆; ^b Lösungsmittel CD₂Cl₂; ^c für die C₆H₄-Protonen wird jeweils ein AA'XX'-Spinsystem beobachtet.

als Feststoffe lagerfähig. Ihre Löslichkeit in polaren organischen Lösungsmitteln steigt mit der Einführung von Substituenten, insbesondere in 2- oder 4-Position der Pentandiimidato-Einheiten, drastisch an: Während **Ia** selbst in DMSO nur eine geringe, für spektroskopische Messungen gerade ausreichende Löslichkeit aufweist, lösen sich die substituierten Vertreter **Ib - g** zunehmend besser in Methylenchlorid (vgl. auch [19]). Bei Kristallisationsversuchen zeigte sich insbesondere für **Ic** und **Ig** eine Bevorzugung des Einbaus von Lösungsmitteln in den Kristallverband: So wurden für **Ic** 1/1 Kristallisate mit Toluol, THF und Pyridin in Form großer, permanganat-farbener Kristalle und für **Ig** ein tiefgrünes 1/1 Kristallisat mit *n*-Butanol erhalten (Kristallisation jeweils aus Lösungsmittel/Pentan 1/1 bis 1/3 Gemischen). Spektroskopische Untersuchungen im Festkörper und in Lösung belegen den Einbau dieser Lösungsmittel in den Kristallverband ohne Wechselwirkung mit dem Nickel-

zentrum. In allen Fällen führten die Kristallisationen aus CH₂Cl₂/Pentan-Gemischen zu analysereinen, solvatfreien Produkten, die für die weiteren spektroskopischen Untersuchungen verwendet wurden.

Vor der Diskussion der erhaltenen spektroskopischen Daten ist es sinnvoll, die strukturellen Auswirkungen der Einführung von Substituenten in das unsubstituierte Dibenzotetraaza[14]annulengerüst zu betrachten. Während an den metallfreien Dibenzotetraaza[14]annulene eine Vielzahl von Strukturuntersuchungen durchgeführt worden sind (für eine Zusammenfassung und Diskussion vgl. [20]), wurden bisher nur an drei der für diese Arbeit relevanten Komplexen Einkristallstrukturuntersuchungen durchgeführt: Alle Komplexe weisen eine N₄Ni-Koordination auf, wobei **Ia** ein praktisch vollständig planares Gerüst (maximale Abweichung ± 0.04 Å) besitzt [21a]. Bereits die Einführung zweier Methylgruppen

in 2,11-Stellung des Dibenzotetraaza[14]annulen-Gerüsts (*cis*-Anordnung der Substituenten in **Ib**) führt unter Erhaltung des planaren N_4Ni -Zentrums zu Verdrillung der Phenylengruppen oberhalb und der C_3 -Ketten der Pentandiimidatogruppen unterhalb der N_4Ni -Ebene [21b]. Zwei weitere Methylgruppen (**Ic**) erhöhen diesen Effekt unter Ausbildung der typischen sattelförmigen Struktur dieses Liganden (**IIIc**) in seinen Metallkomplexen (vgl. Übersicht in [9]). Zusätzlich wird das Nickelatom leicht (0.02 Å) aus der N_4 -Ebene gehoben; zur Diskussion dieser Effekte in Abhängigkeit vom Metallzentrum vgl. [21c]. Ursache hierfür sind abstoßende Wechselwirkungen zwischen Substituenten an den 2-/4-(NCR-)Positionen der Pentandiimidatogruppen und Wasserstoffatomen oder organischen Substituenten an den 1,2-Phenyleneinheiten des Ligandengerüsts [8, 9].

Theoretische Rechnungen an Metallkomplexen mit Dibenzotetraaza[14]annulen-Liganden sind bisher nur für **Ia** durchgeführt worden und belegen eine Dominanz des σ -Bindungsbeitrages zur Nickel-Ligand-Bindungsstärke [22b,c]. Neben ihrem sterischen Einfluß erhöhen zusätzlich eingeführte Methylgruppen die Elektronendichte der Stickstoffatome deutlich [22a]. Die erhaltenen NMR-Daten (vgl. Tab. II) zeigen bei erster Betrachtung keinen einheitlichen Trend, da bedingt durch die Auswahl der Verbindungen **I** dieser Untersuchungen zwei Gruppen (**Ia - c**, **Ic - g**) mit unterschiedlich wirkenden Einflüssen verglichen werden: In Übereinstimmung mit der Zahl der Methylgruppen am Ligandengerüst und der Auswirkung der erhöhten Elektronendichte auf den paramagnetischen Ringstromeffekt für $4n\pi$ -Systeme [23] sind in den 1H -NMR-Spektren die peripheren CH-Gruppen in den Komplexen **Ia - c** zunehmend hochfeldverschoben. Die Einführung von Substituenten an den Phenylengruppen führt insbesondere für die Elektronendichte-sensiblen CH-Gruppen (3-Position) der Pentandiimidatogruppen zu einer Hochfeld- (**Id**) oder einer Tieffeldverschiebung (**Ie**) in Abhängigkeit vom elektronischen Einfluß des Phenylensubstituenten. Bei Austausch von Methyl- gegen Phenylgruppen an den 2-/4-Positionen kehrt sich der Hochfeld- in einen Tieffeldshift um (**Ic** zu **If, g**) und die CH-Gruppen der Phyleneinheiten kommen unter den Einfluß des Ringstroms der Phenylgruppen ($\Delta\delta$ (ca. 0.8 - 1 ppm gegen **Ic**). Die ^{13}C -NMR-Verschiebungen der CH-(3-Position der Pentandiimidatoeinheiten) und NC-

Gruppen (1,2-/4,5-Positionen der Pentandiimidatoeinheiten) zeigen einen deutlichen Sprung beim Übergang vom unsubstituierten **Ia** zum methylsubstituierten **Ib**, der möglicherweise auf einer elektronischen Auswirkung des Übergangs von der planaren auf die sattelförmige Struktur beruht, sowie eine zunehmende Tieffeldverschiebung mit steigender Substituentenzahl unabhängig von deren Natur (**Ib** zu **Ig**). Hingegen wird für die C_6H_4 C-1-Gruppe zwar ebenfalls der Sprung beim Übergang von **Ia** zu **Ib** beobachtet, bei weiterer Substitution des Gerüsts (**Ic - g**) bleibt diese Signallage in Übereinstimmung mit theoretischen Rechnungen, die eine C-1-N Einfachbindung und weitgehende elektronische Isolierung von Phenylen- und Pentandiimidatoeinheit vorhersagen [22a, b], nahezu konstant.

Die erhaltenen NMR-Daten belegen auch für die Komplexe mit unterschiedlicher Möglichkeit zur Anordnung der Substituenten jeweils nur die Bildung eines Isomers (vgl. Schema 2, für die Komplexe **Ib, Id - f** können entweder die bezüglich der Substituenten R, R' an den Pentandiimidatoeinheiten unsymmetrischen (**A**) oder die symmetrischen Isomere (**B**) gebildet werden). Bedingt durch die erhaltenen komplexen Spektren insbesondere für **Id, e** ist die eindeutige Zuordnung jedes Signals nicht möglich; über DEPT- und 1H - 1H - sowie 1H - ^{13}C -2D-Korrelationsspektren ist aber die Zuordnung zu den einzelnen funktionalen Gruppen gesichert [24]. Hierdurch ist eine eindeutige Bestimmung der Substituentenanordnung für **Ib, Id** sowie **Ie** nicht möglich; für **If** ist die gezeigte Anordnung gesichert über die Einkristallstrukturbestimmung des freigesetzten Liganden **IIIIf** [20]. Zu Vergleichszwecken wurde **Id** mit HCl umgesetzt und entsprechend aufgearbeitet, um den metallfreien Makrocyclus **IIIId** in guter Ausbeute als gelboranges Pulver zu isolieren. Die spektroskopischen Daten belegen die Struktur von **IIIId** und fügen sich in die bereits diskutierten Trends innerhalb der Reihe **II/III/IV** ein [20].

Die erhaltenen IR-Daten der Komplexe **I** sowie von **IIIId** sind zusammen mit UV/Vis-Daten in Tab. III zusammengefaßt. Die IR-Daten zeigen typische Banden für Metallkomplexe mit Dibenzotetraaza[14]annulen-Liganden in den Bereichen um 750 (δCH aromatisch), 1230-1280 (N-C olefinisch), 1330-1370 (N-C aromatisch), 1400-1600 (Gerüstschwingungen des Aromaten) und 1550-1650 cm^{-1} ($\nu C=C/\nu C=N$); schwache Banden werden zusätzlich im νCH -Bereich von

Tab. III. IR- und UV/Vis-Daten der Komplexe **I** sowie des Liganden **IIIId**.

Komplex	IR-Daten (KBr) ν , cm^{-1}	UV/Vis-Daten (CH_2Cl_2) λ_{max} (ϵ)
Ia	539 m, 741 m-st, 756 m, 1152 m-st, 1262 st, 1334 sst, 1355 st-sst, 1473 sst, 1522 m, 1577 m, 1592 m	255 (16500), 275 (17000), 310 (14000), 360 (7000), 405 sh (25500), 425 (48500), 470 (7000), 505 (5500)
Ib	743 st, 766 m-st, 1271 st, 1341 st-sst, 1410 sst, 1463 sst, 1528 m-st, 1565 st-sst, 1590 st, 1653 m	263 (19500), 280 (19000), 342 (8500), 408 (34000), 568 (4000)
Ic	740 m, 1031 m, 1202 m, 1273 sch-m, 1364 m, 1393 sst, 1430 m, 1460 sst, 1543 m	268 (28500), 335 (5000), 394 (36500), 424 (12000), 588 (6500)
Id	756 sch-m, 803 m, 1035, 1207 m-st, 1280 m-st, 1375 st, 1398 sst, 1437 st, 1458 st-sst, 1476 st-sst, 1545 st	268 (26000), 324 (6500), 395 (31000), 425 (12000), 587 (5000)
Ie	742 m, 1037 m-st, 1099 m, 1212 st, 1250 st, 1281 sst, 1325 sst, 1396 sst, 1436 st, 1465 st-sst, 1507 st-sst, 1576 m-st, 1595 m-st, 1653 m	275 (20000), 375 (15500), 420 (24000), 482 (18000), 608 (11000)
If	700 sch-m, 743 sch-m, 762 sch-m, 1214 sch-m, 1275 sch-m, 1399 sst, 1450 st, 1462 st, 1520 m, 1535 m	270 (27500), 345 (8500), 405 (26500), 445 (13000), 605 (5500)
Ig	698 sch-m, 744 sch-m, 757 sch-m, 774 sch, 1230 m, 1397 sst, 1447 st, 1462 m-st, 1489 sch-m, 1509 m-st, 1534 sch-m, 1635 sch-m	278 (41000), 355 (12000), 407 (26500), 465 (18000), 620 (6500)
IIIId	558 st, 849 sst, 869 st-sst, 1029 m, 1190 m, 1269 m, 1298 st, 1365 st, 1384 st, 1438 st, 1466 st, 1513 st, 1553 st-sst, 1617 sst, 3206 sch-m	255 (12500), 272 (10500), 345 (27500)

2850 - 3100 cm^{-1} gefunden [25]. Für **IIIId** wird erwartungsgemäß zusätzlich eine mittelstarke νNH -Bande bei 3206 cm^{-1} beobachtet [20]. Die UV/Vis-Daten der Komplexe **I** zeigen mit zunehmender Substitution einen bathochromen Effekt für die jeweils längstwellige Bande (**Ia** 505, **Ib** 568, **Ic** 588, **Ig** 620 nm). Im Gegensatz zu vielen makrocyclischen d^8 -Nickelkomplexen, bei denen typischerweise eine schwache Bande im Bereich 400-550 nm ($\epsilon = 50 - 500 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) dem Metallübergang zugeordnet wird [26], sind hier die längswelligen Banden recht intensiv ($\epsilon = 4000 - 11000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) und daher einem Ligand-zu-Metall CT-Übergang zuzuordnen. UV/Vis-Untersuchungen von Snopok *et al.* an drei ausgewählten Nickel-Dibenzotetraaza[14]annulenkomen [11b] bestätigen diese Zuordnung und die zusätzlich durchgeführten theoretischen Betrachtungen zeigen, daß die langwelligen Absorptionsbanden Ligand-zu-Metall CT-Übergänge sind, deren relative Energie wesentlich vom Grad der sattelförmigen Verzerrung beeinflusst wird. Der Vergleich mit dem metallfreien Makrocyclus **IIIId** zeigt, daß der bathochrome Effekt auch für die anderen gefundenen, hauptsächlich Ligand-zentrierten Banden [27] wirksam ist. Weitergehende theoretische Rechnungen an **Ia** belegen, daß die Rotverschiebung auf nicht-vernachlässigbare Nickel-Ligand π -Wechselwirkungen zurück-

zuführen ist [22c]. Die EI-Massenspektren belegen die Stabilität der erhaltenen Komplexe **I** durch die hohen Intensitäten der $[\text{M}]^+$ - und $[\text{M}]^{2+}$ -Peaks. Die Hauptfragmentierung erfolgt unter Erhalt des Metall-Dibenzotetraaza[14]annulengerüsts durch Abspaltung peripherer Substituenten (vgl. Tab. I). Dieser Trend ist unabhängig vom Zentralmetall und der Substituentenanordnung [28].

Während die Elektrochemie der Komplexe **I** in Lösung intensiv untersucht worden ist [29], sind bisher nur zwei Arbeiten zu deren präparativer Oxidation mitgeteilt worden [30]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher beispielhaft versucht, den gut untersuchten Komplex **Ic** zu oxidieren und das Produkt **IV**⁺ zu charakterisieren. Die erhaltenen elektrochemischen Daten (vgl. Experimentelles) sprachen für den Einsatz des milden Oxidationsmittels $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]^+\text{X}$ [31], das zusätzlich über eine Variabilität bezüglich des Anions X (meist BF_4 , PF_6 oder SbF_6) verfügt. Die präparative Oxidation in Acetonitrillösung liefert in guten Ausbeuten mikrokristalline schwarz-grüne Kristallpulver mit $\text{X} = \text{BF}_4$ und SbF_6 . Tieftemperatur-ESR-Spektren stimmen gut mit den berichteten Daten von Dabrowiak [30b] überein und die gemessenen magnetischen Momente von $\mu_{\text{eff}}(300 \text{ K}) = 0.88 - 0.90 \mu_{\text{B}}$ deuten auf ein Monomer-Dimer Gleichgewicht hin, was auch

bei ähnlichen Nickelkomplexen beobachtet wurde [7a, c, 30a]. Die deutlich veränderten UV/Vis-Spektren von **IV**⁺ gegenüber **Ic** sprechen zusammen mit den reduzierten molaren Extinktionskoeffizienten in Übereinstimmung mit den ESR-Daten für eine Oxidation des Ligandengerüsts. Festkörper-UV-Messungen belegen die in Lösung gefundenen Daten.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden in Standard-Schlenkgefäßen unter Argon in getrockneten, Argon-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Alle notwendigen Chemikalien wurden von Aldrich und Merck bezogen oder von der BAYER AG als Hochschullieferung erhalten und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Für die spektroskopische Charakterisierung wurden folgende Geräte verwendet: Bruker AM-100 und Bruker AM-400 (¹H- und ¹³C-NMR; interner Standard TMS), Perkin-Elmer 580 und Bruker IFS66 (IR; KBr-Matrix), Omega UV (Lösungs-UV-Spektren), Beckmann Acta MIV (Festkörper-Reflexionsspektren) und Finigan MAT 311 A (70 eV Massenspektren). Die Charakterisierung von **IV**⁺ erfolgte zusätzlich mittels einer magnetischen Waage bestehend aus einem Bruker Magnet B-M4 und der Satorius-Waage 4411, sowie über ESR-Spektren (Bruker ECS 106). Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor der Universität Bielefeld sowie im Mikroanalytischen Labor Dornis & Kolbe, Mülheim/Ruhr, durchgeführt.

Die erhaltenen physikalischen und spektroskopischen Daten der Verbindungen **I** und **III** sind in den Tabellen I - III zusammengestellt. Zusätzliche Daten sind nachfolgend im Anschluß an die Darstellung zusammengestellt.

Darstellung des Komplexes Ia. Zu einer Lösung von Ni(CH₃CO₂)₂·4 H₂O (9.85 g, 39.6 mmol) in dest. Wasser (100 ml) werden 1,1,3,3-Tetramethoxypropan (13.00 g, 79.2 mmol) und 1,2-Diaminobenzol (8.55 g, 79.2 mmol) gegeben. Die anfänglich blaue Lösung wird zum Rückfluß erhitzt, wobei die Farbe rasch nach Grün umschlägt und ein roter Niederschlag entsteht. Nach 3h wird der Niederschlag (starke Schaumbildung !) heiß filtriert, mehrfach mit heißem Wasser und Methanol gewaschen und im Hochvakuum bei 70°C 12h lang getrocknet. Es wurden 14.16 g (52.0%) **Ia** als schwerlösliches, luft- und feuchtigkeitsstabiles Pulver erhalten. Eine Umkristallisation scheiterte an der geringen Löslichkeit sowohl in polaren als auch in aromatischen Lösungsmitteln.

Darstellung der Komplexe Ib - If. Da die Darstellung für diese Komplexe gleichartig durchgeführt wurde, wird nachfolgend beispielhaft die Templatsynthese von **If** beschrieben. Zu einer Suspension von Ni(CH₃CO₂)₂·4 H₂O (12.44 g, 50 mmol) in absolutem Methanol (125 ml) werden nacheinander 1-Benzoylacetone (16.20 g, 100 mmol) und 1,2-Diaminobenzol (10.80 g, 100 mmol) gegeben. Unter Rühren (Siedeverzüge !) wird die Suspension langsam bis zum Rückfluß erhitzt und 8h auf dieser Temperatur gehalten. Im Zuge der Templatsynthese ändert sich die Farbe schnell von blau nach tiefgrün. Die tiefgrüne Reaktionslösung läßt man über Nacht auf RT abkühlen. Der Niederschlag wird abfiltriert. Nach mehrmaligem Waschen mit eiskaltem Methanol sowie Ether wird das Rohprodukt im Hochvakuum bei 70°C getrocknet. Nach Umkristallisation aus 1,2-Cl₂C₂H₄/Pentan 1/2 bei -30°C werden tiefgrüne, luft- und feuchtigkeitsstabile Kristalle erhalten.

Darstellung des Komplexes Ig. In einen 100 ml Rundkolben mit Schutzgasanschluß wird eine fein gemahlene Mischung bestehend aus Ni(CH₃CO₂)₂·4 H₂O (5.0 g, 20 mmol), 1,2-Diaminobenzol (4.4 g, 40 mmol) und 1,3-Diphenyl-1,3-propan-dion (9.8 g, 40 mmol) eingefüllt. Unter einem Ar-Gegenstrom wird der Kolben mit dem Substanzgemisch in ein vorgeheiztes Silikonölbad von 255°C eingebracht und dort 2h unter Rühren gehalten. Der Ar-Strom sorgt für eine konstante Entfernung des gebildeten Reaktionswassers. Nach Reaktionsende wird die Mischung auf RT abgekühlt und der grüne Rückstand mit CHCl₃ (100 ml) extrahiert. Kurzweg-Chromatographie (Florisil, 3 cm Durchmesser × 15 cm) mit CHCl₃ als Lösungsmittel liefert eine grüne Bande, die isoliert und zur Trockne eingeengt wird. Der tiefgrüne Rückstand wird aus 1-Butanol (10 ml) umkristallisiert und bei 70°C 8h im Hochvakuum getrocknet. Der Komplex **Ig** fällt als tiefgrünes, mikrokristallines Kristallpulver an (0.58 g, 4.5%).

¹H-¹³C-COSY-Korrelationsdaten (ergänzend zu Daten in Tab. II):

Ic: 2.06 - 22.22, 4.87 - 111.28, 6.56 - 122.24, 6.67 - 121.20 ppm.

Id: 2.03/2.06 - 22.12/22.20/22.29, 2.13 - 21.12, 4.82 - 110.84, 6.38 - 122.55/122.72, 6.50 - 121.89/121.93, 6.57 - 120.69/120.72 ppm.

If: 2.20 - 22.96, 5.02 - 112.72, 5.57 - 121.53, 5.93 - 120.95, 6.67 - 122.80, 6.86 - 122.07, 7.34 - 128.67/128.80/128.88 ppm.

IIId: 2.05/2.07/2.24 - 20.55/20.57/20.60/20.62/20.67, 4.86 - 97.83, 6.79 - 123.72/123.83, 6.86 - 122.87/123.00, 6.92 - 122.29/122.42 ppm.

Freisetzung des Liganden IIIId. Durch die grüne Lösung von **Id** (1.50 g, 3.50 mmol) in Ethanol (100 ml) wird ein schwacher Strom HCl (getrocknet über H_2SO_4) geleitet. Die Einleitungsgeschwindigkeit ist etwas größer als der HCl-Verbrauch. Der Endpunkt der Reaktion ist erreicht, wenn die Ethanolphase über dem entstehenden violetten Niederschlag fast farblos ist und kein HCl mehr absorbiert wird. Der Niederschlag wird an der Luft filtriert und mehrfach gründlich mit Ethanol gewaschen, um eingeschlossene Reste an **Id** zu entfernen, in einem Minimum an warmem, destilliertem Wasser gelöst und mit der dreifachen berechneten Menge an wäßrigem HPF_6 (Aldrich, 60%; 10.5 mmol) versetzt. Unmittelbar nach Zugabe der Säure beginnt **IIIId** $[\text{PF}_6]_2$ aus der Lösung auszufallen. Das erhaltene gelbe Kristallpulver wird abfiltriert und in Ethanol (50 ml) suspendiert. Tropfenweise Zugabe von $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (Überschuß, 30 mmol, 4.2 ml) bewirkt einen Farbumschlag nach orange und die Viskosität steigt stark an, da **IIIId** als großvolumiges Pulver ausfällt. Nach Beendigung der Zugabe wurden 10 ml Ethanol zugegeben, um die Suspension rührbar zu halten und die Deprotonierung wird durch 2- bis 4h Rühren bei RT vervollständigt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mehrfach mit Ethanol gewaschen und im Vakuum bei 50°C getrocknet. Der so erhaltene Makrocyclus **IIIId** enthält noch 1.5 bis 2 Äquivalente Ethanol (bestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$); solvatreie Kristalle von **IIIId** werden durch Umkristallisation aus 1,2- $\text{Cl}_2\text{C}_2\text{H}_4$ /Pentan [1/2] bei -30°C als gelborange, plattenförmige Kristalle gewonnen (1.0 g, 77%).

Darstellung der Komplexe Ic·S (S = Lösungsmittel). Kristallisation von **Ic** (1.00 g, 2.50 mmol) aus den folgenden Lösungsmittelgemischen bei -30 bis 0°C über einen Zeitraum von 1 - 3d führt zur Bildung der folgenden Komplexe in 50 - 75% Ausbeute (keine Optimierung):

Ic·Toluol Toluol/Pentan [1/2]; permanganatfarbene, würfelförmige Kristalle mit leicht öligem Glanz.

$\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{Ni}$ (493.2)

Ber. C 70,56 H 6,08 N 11,35 %,
Gef. C 70,45 H 6,10 N 11,14 %.

Ic·THF THF/Pentan [1/2]; permanganatfarbene Kristallbrocken.

$\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{NiO}$ (472.9)

Ber. C 65,97 H 4,65 N 11,84 %,
Gef. C 66,04 H 4,69 N 11,73 %.

Ic·Pyridin Pyridin/Pentan [2/5]0; permanganatfarbene Kristallbrocken.

$\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{Ni}$ (479.9)

Ber. C 67,51 H 5,63 N 14,59 %,
Gef. C 67,63 H 5,59 N 14,50 %.

Der Vergleich der erhaltenen ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten wie auch der Festkörper-IR-Daten mit Daten von **Ic** und der verwendeten Lösungsmittel zeigte, daß keine Wechselwirkung zwischen dem Ni-Zentrum und der Donorfunktion des Lösungsmittels existiert. Daher wird auf eine Auflistung der Daten an dieser Stelle verzichtet.

Präparative Oxidation von Ic zum Radikalkation IV. Eine Lösung von **Ic** (0.72 g, 1.80 mmol) in CH_3CN (25 ml) wird mit festem $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]\text{X}$ (X = BF_4 0.49 g, 1.80 mmol; X = SbF_6 0.76 g, 1.80 mmol) versetzt und 12h bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wird anschließend zur Trockene im Vak. eingengt und der Rückstand auf eine Extraktionsfritte überführt. Mit Pentan wird Ferrocen extrahiert, mit Aceton/Methanol 1/1 Spuren nicht umgesetztes $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]\text{X}$ und mit CH_3CN **IV**. Die erhaltene Lösung wird im Vak. eingengt und aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert. Es werden mikrokristalline schwarz-grüne Kristalle in 74 (X = BF_4 , 0.65 g) bzw. 87% Ausbeute (X = SbF_6 , 0.98 g) erhalten.

Spektroskopische Daten der Radikalkationen IV:

X = BF_4 IR (KBr): 518 sch, 752 m-st, 1035 st, 1059 st, 1079 st-sst, 1218 m, 1275 m-st, 1319 st, 1359 sst, 1428 st, 1463 st, 1526 st, 1643 sch-m, 1673 sch-m, 2922 sch, 2965 sch, 3064 sch cm^{-1} . NIR (KBr): 830 nm. UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 264 (19500), 398 (10000), 433 Sch (7500), 620 (1800) nm. Festkörper-Reflexion (Cellulose): λ_{max} = 405, 620 nm. Magnetische Waage: μ_{eff} (300 K) = 0.88 - 0.90 μ_{B} . ESR (Festkörper, 10 K): g = 2.0050 (breit); bei 77 und 300 K konnte kein Signal beobachtet werden.

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{BF}_4\text{N}_4\text{Ni}$ (488)

Ber. C 54,10 H 4,51 N 11,48 %,
Gef. C 53,68 H 4,88 N 11,14 %.

X = SbF_6 IR (KBr): 660 sst, 755 st, 1023 m-st, 1036 m-st, 1208 m, 1319 st, 1357 sst, 1433 st, 1468 st, 1530 st, 1640 m, 2926 sch, 2970 sch, 3055 sch cm^{-1} . UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 265 (27000), 395 (15000), 435 Sch (9500), 615 (3000) nm. Magnetische Waage: μ_{eff} (300 K) = 0.89 μ_{B} . ESR (Festkörper, 10 K): g = 2.0050 (breit); bei 77 und 300 K konnte kein Signal beobachtet werden.

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{F}_6\text{N}_4\text{NiSb}$ (637)

Ber. C 41,44 H 3,45 N 8,79 %,
Gef. C 41,78 H 3,59 N 8,55 %.

CV-Kontrollmessungen an **Ic** (PAR Model 170 System; 3-Elektrodenanordnung mit Pt-Kugel-Arbeits-, Pt-Draht-Gegen- und SCE-Bezugselektrode) als 10^{-3} M Lösung in absolutem CH_2Cl_2 mit 0.1 M $[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4]\text{ClO}_4$ als Elektrolyten ergaben eine irreversible Oxidation bei +0.53 V.

Dank

Ich danke dem Bundesministerium für Forschung und Technologie (Heinz-Meier-Leibnitz Preis 1991), dem Fonds der Chemischen Industrie (Liebig Stipendium 1991/92 und Sachmittel) und der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld für die gewährte Unterstützung so-

wie den Firmen BAYER, BASF, Degussa und Wacker für wertvolle Chemikalienspenden. Herrn Prof. Dr. H. Lehmkuhl und seinen Mitarbeitern, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, sowie der Abteilung für Spektroskopie des Max-Planck-Instituts für Strahlenchemie bin ich für die gewährte großzügige Unterstützung bei Messungen sowie für Diskussionen zu großem Dank verpflichtet.

- [1] L. Sacconi, F. Mani, A. Bencini, in G. Wilkinson, D. Gillard, J. A. McCleverty (eds): *Comprehensive Coordination Chemistry*, Kapitel 50, Pergamon Press, Oxford (1987).
- [2] a) M. N. Hughes, , in G. Wilkinson, D. Gillard, J. A. McCleverty (eds): *Comprehensive Coordination Chemistry*, Kapitel 61.1, Pergamon Press, Oxford (1987);
b) J. R. Lancaster (ed.), *Bioinorganic Chemistry of Nickel*, VCH, Weinheim (1988);
c) M. A. Halcrow, G. Christou, *Chem. Rev.* **94**, 2421 (1994).
- [3] Neuere Arbeiten: M. Beley, J. P. Collin, R. Rupert, J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 7461 (1986); J. P. Collin, A. Jouaiti, J. P. Sauvage, *Inorg. Chem.* **27**, 1986 (1988).
- [4] Neuere Arbeiten: A. Bakac, J. H. Espenson, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 713 (1986); M. S. Ram, A. Bakac, J. H. Espenson, *Inorg. Chem.* **25**, 3267 (1986).
- [5] M. Fujiwara, Y. Nakajima, T. Matsuhita, T. Shono, *Polyhedron* **4**, 1859 (1985); ebenda **5**, 1601 (1986); J. H. Cameron, S. Graham, *J. Chem. Soc. Dalton* **1992**, 385; J. H. Cameron, H. B. Harvey, I. Soutar, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 597.
- [6] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioorganische Chemie*, Teubner Verlag, Stuttgart (1991).
- [7] a) T. J. Truex, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 4529 (1972);
b) S. C. Tang, S. Koch, G. N. Weinstein, R. W. Lane, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **12**, 2589 (1973);
c) M. Millar, R. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6052 (1976); d) J. A. Streeky, D. G. Pillsbury, D. H. Busch, *Inorg. Chem.* **19**, 3148 (1980);
d) J. Cheng, N. Ye, N. W. Alcock, D. H. Busch, *Inorg. Chem.* **32**, 904 (1993).
- [8] V. L. Goedken, J. J. Pluth, S.-M. Peng, B. Bursten, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 8014 (1976).
- [9] Übersicht: F. A. Cotton, J. Czuchajowska, *Polyhedron* **9**, 2553 (1990).
- [10] a) H. Hiller, P. Dimroth, H. Pfitzner, *Liebigs Ann. Chem.* **717**, 137 (1968);
b) C. Reichardt, W. Scheibelein, *Z. Naturforsch.* **33b**, 1012 (1978);
c) R. Hanke, E. Breitmaier, *Chem. Ber.* **115**, 1657 (1982).
- [11] *UV-Daten*: a) A. R. Cutler, C. S. Alleyne, D. Dolphin, *Inorg. Chem.* **24**, 2276 (1985);
b) B. A. Snopok, Y. D. Lampeka, *Opt. Spektrosk.* **75**, 321 (1993), *Opt. Spectrosc.* **75**, 189 (1993); **CV-Daten**:
c) C. L. Bailey, R. D. Bereman, D. P. Rillema, R. Nowak, *Inorg. Chem.* **23**, 3956 (1984).
- [12] T. Arai, H. Kondo, S. Sakaki, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 2753; T. Arai, K. Kashitani, H. Kondo, S. Sakaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **67**, 705 (1994).
- [13] a) Y.-M. Wu, S.-M. Peng, H. Chang, *J. inorg. nucl. Chem.* **42**, 839 (1980);
b) M. Hunziker, B. Hilti, G. Rihs, *Helv. Chim. Acta* **64**, 82 (1981);
c) C. L. Honeybourne, C. A. S. Hill, R. J. Ewen, M. S. Collings, W. C. Clarke, *J. Phys. Chem. Solids* **49**, 1003 (1988);
d) J. W. Couves, J. D. Wright, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86**, 109 (1990).
- [14] B. Keita, Y. W. Lu, L. Nadjo, *J. Electroanal. Chem.* **367**, 285 (1994).
- [15] F. Bonosi, F. Lely, G. Ricciardi, M. Romanelli, G. Martini, *Langmuir* **9**, 268 (1993).
- [16] **Ia**: vgl. Ref. 13a; **Ib**: E. G. Jäger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **364**, 177 (1969); **Ic**: V. L. Goedken, M. C. Weiss, *Inorg. Synth.* **20**, 115 (1980); **Id**: D. A. Place, G. P. Ferrara, J. J. Harland, J. C. Dabrowiak, *J. Heterocyc. Chem.* **17**, 439 (1980); **Ie**: vgl. Ref. 11c; **If**: J. Eilmes, D. Pelan, E. Sledziewska, *Bull. Ac. Pol. Chim.* **27**, 371 (1980); **Ig**: R. P. Hotz, S. T. Purrington, P. J. Hochgesang, P. Singh, R. D. Bereman, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **21**, 253 (1991).

- [17] A. R. Cutler, C. S. Alleyne, D. Dolphin, *Inorg. Chem.* **24**, 2281 (1985); R. P. Hotz, S. T. Purrington, P. Singh, R. D. Bereman, E. Sinn, *Inorg. Chim. Acta* **130**, 195 (1987); R. Gompper, C. Illek, K. Polborn, *Tetrahedron. Lett.* **33**, 3989 (1992).
- [18] S. T. Purrington, B. W. Knight, R. D. Bereman, *Inorg. Chim. Acta* **223**, 187 (1994).
- [19] Zu Löslichkeitsbestimmungen in Abhängigkeit von Substituentenart und -position vgl. A. R. Cutler, C. S. Alleyne, D. Dolphin, *Inorg. Chem.* **24**, 2276 (1985).
- [20] H. Schumann, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Z. Naturforsch.* **51 b** (1996), in Vorbereitung sowie dort zitierte Literatur.
- [21] a) M. C. Weiss, G. Gordon, V. L. Goedken, *Inorg. Chem.* **16**, 305 (1977);
b) F. Hanic, M. Handlovic, O. Lindgren, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **37**, 2119 (1977);
c) Y. Wang, S.-M. Peng, Y.-L. Lee, M.-C. Chuang, C.-P. Tang, C.-J. Wang, *J. Chin. Chem. Soc.* **29**, 217 (1982).
- [22] a) K. B. Yatsimirskii, I. P. Beletskii, Y. I. Gorlov, *Teor. Eksp. Khim* **16**, 379 (1980), *CA* **93**:238485 (1980);
b) M. Casarin, E. Ciliberto, S. Di Bella, A. Gulino, I. Fragala, T. J. Marks, *Inorg. Chem.* **31**, 2835 (1992);
c) A. Rosa, G. Ricciardi, F. Lelj, Y. Chizhov, *Chem. Physics* **161**, 127 (1992).
- [23] C. E. Johnson (Jr.), F. A. Bovey, *J. Chem. Phys.* **29**, 1012 (1958); J. A. Pople, K. G. Untch, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 4811 (1966).
- [24] a) H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun ¹³C-NMR-Spektroskopie, G. Thieme Verlag Stuttgart (1984);
b) G. E. Martin, A. S. Zektzer *Two-Dimensional NMR Methods for Establishing Molecular Connectivity*, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim (1988).
- [25] a) H. J. Hediger, *Infrarotspektroskopie*, Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt am Main (1971);
b) R. Müller, D. Wöhrle, *Makromol. Chem.* **176**, 2775 (1975).
- [26] A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd Ed., S. 534 ff. Elsevier, Amsterdam (1984).
- [27] B. A. Snopok, Y. D. Lampeka, *Opt. Spektrosk.* **73**, 678 (1992), *Opt. Spectrosc.* **73**, 400 (1992).
- [28] W. Schade, E. G. Jäger, K. Müller, D. Seidel, *J. Prakt. Chem.* **331**, 559 (1989).
- [29] vgl. A. Deronzier, M.-J. Marques, *J. Electroanal. Chem.* **370**, 151 (1994) und dort zitierte Arbeiten.
- [30] a) F. C. McElroy, J. C. Dabrowiak, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7112 (1976); b) J. C. Dabrowiak, D. P. Fisher, F. C. McElroy, D. J. Macero, *Inorg. Chem.* **18**, 2304 (1979).
- [31] H. Schumann, *J. Organomet. Chem.* **304**, 341 (1986).