Spektroskopische und strukturelle Aspekte der Protonierung von Tetraaza[14]annulen-Dianionen

Spectroscopic and Structural Aspects of the Protonation of Tetraaza[14]annulene Dianions

H. Schumann*, B. Neumann, H.- G. Stammmler

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, Postfach 100291, D-33615 Bielefeld

Z. Naturforsch. **51 b**, 1255–1266 (1996); eingegangen am 8. Februar 1996

Nickel Complexes, Macrocyclic Ligands, Protonation, π -Conjugation, X-Ray

The effects of increasing protonation upon two [14]annulene dianions prepared by reaction of LiCH_3 with 5,14-dihydro-6,8,15,17-tetramethyldibenzo[b,i][1,4,8,11]tetraazacyclotetradecine (**IIIb**) and 5,14-dihydro-6,17-dimethyl-8,15-diphenyldibenzo[b,i][1,4,8,11]tetraazacyclotetradecine (**IIIc**) have been studied by ^1H , ^{13}C NMR and UV-VIS spectroscopy in solution. The crystal structures of the diprotonated macrocycle **IIIb** $\times$ 2 HPF_6 (**IIb**) and of the neutral macrocycle **IIIc** have been determined by X-ray diffraction. For **IIb**, the crystal system is monoclinic with a space group of $\text{P}2_1/\text{n}$: $a = 12.019(3)$, $b = 13.864(6)$, $c = 33.547(9)$ Å, $\beta = 99.82(2)^\circ$, $Z = 8$. The final R factor is 0.083 for 5520 observed reflections (745 variables). For **IIIc**, the crystal system is triclinic with a space group of $\text{P}\bar{1}$: $a = 9.923(8)$, $b = 11.633(9)$, $c = 14.318(12)$ Å, $\alpha = 110.50(6)^\circ$, $\beta = 98.86(7)^\circ$, $\gamma = 103.12(6)^\circ$, $Z = 2$. The final R factor is 0.081 for 2174 observed reflections and 191 variables. Comparison of these structural data together with those obtained from the literature for the deprotonated macrocycle **IVb** and a wide variety of substituted [14]annulene derivatives allows for the first time a discussion of protonation effects upon the highly π -conjugated pentadiimidato moiety. Additional information is derived from NMR and UV-VIS data.

Einleitung

Wegen ihres Bezugs zu biochemischen Systemen haben in den letzten Jahren Metalloporphyrine und ihre Derivate zunehmendes Interesse gefunden. Dies gilt für Chlorophylle (Zentralmetall Mg), Cobalamine (Zentralmetall Co), Hämoglobin, Myoglobin, Cytochromen, Peroxidasen (Häm-Derivate mit dem Zentralmetall Fe) sowie das Coenzym F430 (Zentralmetall Ni) (vgl. Schema 1 für die Grundstrukturen). Die Spezifität bei gleichzeitig hoher Reaktivität wird durch den Grad der Konjugation (Porphyrin/Chlorin/Corrin) sowie die Substituentenposition und -art gesteuert [1]. Da diese Verbindungen für Untersuchungen wie auch für Anwendungen schwierig zu isolieren bzw. zu synthetisieren sind, hat es nicht an Versuchen gefehlt, ähnliche Makrocyclen als Ausgangsverbindungen für Modelluntersuchungen herzustellen. Diese Makrocyclen sollten im Vergleich zu den biochemischen Systemen leichter zu synthetisieren, variabel in ihren Substituenten und ihren elektronischen und sterischen

Schema 1. Gegenüberstellung der Grundstrukturen von Porphyrin, Chlorin, Corrin und Dibenzo[14]annulene.

Eigenschaften sein, sowie stabile Komplexe mit den entsprechenden Metallen bilden. Die Ähnlichkeit zwischen diesen Verbindungen und den zu modellierenden biochemisch-relevanten Systemen muß groß sein, um eine ähnlich hohe Spezifität und

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

Schema 2. Darstellung der Verbindungen **II** - **IV**.

Reaktivität bei gleichzeitig hoher Stabilität unter den Reaktionsbedingungen zu erhalten [2].

Eine Klasse von Makrocyclen, die Derivate des Dibenzo[14]annulens (vgl. Schema 1), wurde besonders häufig für derartige Untersuchungen herangezogen. Dieses Ligandensystem ähnelt dem in Porphyrinen in drei Punkten: 1) Die vier Stickstoffdonoratome liegen in einer Ebene. 2) Bei Metallkomplexierung erfolgt die Koordination in der Regel als Dianion an das Metall. 3) Es liegt ein vollständig konjugiertes System von Doppelbindungen vor. Unterschiede sind bedingt durch 1) die kleinere Ringgröße (14- vs. 16-gliedriger Ring in Porphyrinen), die daraus resultierenden kürzeren Metall-Stickstoffbindungen, 2) die stärkere Lokalisierung der negativen Ladung des Dianions sowie 3) dem antiaromatischen Charakter [3]. Eine Vielzahl

unterschiedlich substituierter Dibenzo[14]annulene ist seit der Darstellung der metallfreien Stammverbindung 1968 durch Hiller *et al.* synthetisiert worden [4]. Die Untersuchungen an diesen Verbindungen konzentrieren sich jedoch auf die Darstellung von Verbindungen mit Haupt- [5] und Nebengruppen-Metallen [6] und Lanthanoiden [7], auf elektrochemische [8] sowie anwendungsorientierte Fragestellungen [9]. Insbesondere von Goedken *et al.* wurde die Modellierung biochemischer Funktionen durch Komplexe dieser Liganden mit den Zentralmetallen Fe, Co und Ni untersucht [10]. Spektroskopische Untersuchungen an den metallfreien Liganden sind, abgesehen von Einkristallstrukturbestimmungen, nur vereinzelt und zu speziellen Fragestellungen (z. B. Beeinflussung des UV/VIS-Spektrums durch Zahl

	IIb	IIIb	IVb	IIc^a	IIIc	IVc
¹ H-NMR (δ , ppm)	Aceton-d ₆	Aceton-d ₆	THF-d ₈	DMSO-d ₆	DMSO-d ₆	THF-d ₈
CH ₃	2.75	2.12	2.11	1.83	2.31	2.26
CH	4.88	4.91	4.50	4.94	5.15	4.72
C ₆ H ₄	7.37	7.02	6.63	7.44 –	6.05 6.44	5.79 6.05
	7.46	7.04	6.74	7.73	7.10 7.21	6.74 6.87
NH	9.83	12.59	—	11.18 11.78	12.79	—
¹³ C NMR (δ , ppm)	Aceton-d ₆	DMSO-d ₆	THF-d ₈	DMSO-d ₆	CD ₂ Cl ₂	THF-d ₈
CH ₃	22.06	20.59	22.57	21.10	21.79	15.58
CH	95.04	98.04	99.28	93.56	100.39	101.40
C ₆ H ₄ C-1	133.77	137.61	147.02	132.68	138.10	146.26
				133.33	138.49	146.61
CN	173.18	158.63	160.85	170.34	159.89	161.88
				170.78	160.64	162.86
UV/VIS (nm) ^b	CH ₂ Cl ₂	Ether	Ether	CH ₂ Cl ₂	Ether	Ether
$\lambda_{\max}$	236,	213, 253,	217, 281,	236, 281,	210, 263,	212, 289,
(qualitativ)	307	272, 340	306, 376, 441 , 520	334	359	390, 479 , 573

Tab. I. Vergleich ausgewählter NMR- und UV/VIS-Daten der Verbindungen **II**, **III** und **IV**.^a Daten des Hauptisomeren;^b Fett ist jeweils die Sorretbande gekennzeichnet.

und Art der Substituenten, intramolekularer Protonenaustausch) durchgeführt worden [11]. Auch im Hinblick auf die gerade in letzter Zeit erhaltenen Informationen zur Wechselwirkung anorganischer und metallorganischer Komplexe mit biochemischen Systemen wie Phosphoestern und DNA [12a], wie auch zum Verständnis der Primärschritte der photodynamischen Krebstherapie [12b] sind Dibenzo-tetraaza[14]annulene und ihre Metallkomplexe von Interesse.

Im Folgenden soll daher erstmals über die spektroskopischen und strukturellen Auswirkungen der stufenweisen Protonierung von zwei substituierten Dibenzo[14]annulen-Dianionen berichtet werden, um einen Beitrag zum besseren Verständnis der elektronischen und sterischen Situation in diesen Liganden zu erhalten.

Ergebnis und Diskussion

Ausgehend von den makrocyclischen Nickelkomplexen **I** [13] werden die protonierten Makrocyclen **II** durch Reaktion mit überschüssigem HCl (g) in Ethanol erst als tiefviolette [NiCl₄]²⁻ Salze erhalten, die bedingt durch die Reinsertationmöglichkeit während der nachfolgenden Deprotonierung (Rückbildung von **I**) und wegen ihrer geringen Löslichkeit

direkt in die [PF₆]⁻-Salze überführt werden (vgl. Schema 2 und Experimentelles). Die diprotonierten Makrocyclen **II** werden in 84 bis 89% Ausbeute als gelbe luft- und feuchtigkeitsstabile Kristalle erhalten. Die Isolierung dieser und anderer substituierter protonierter Dibenzo-tetraaza[14]annulene als Zwischenstufe zu den neutralen Makrocyclen **III** ist verschiedentlich beschrieben worden [14], wobei spektroskopische Daten allerdings meist nicht mitgeteilt worden sind.

Die reversible Deprotonierung zu den Makrocyclen **III** wird vorzugsweise in Ethanol mit Triethylamin als Base durchgeführt. In praktisch quantitativer Ausbeute werden hierbei die Ethanol-Solvate von **III** erhalten, die für die Darstellung neuer Komplexe ausreichend rein anfallen. Solvatreif werden die Makrocyclen **III** nach Umkristallisation aus 1,2-Cl₂C₂H₄/Pentan [1/2] bei -30°C als leuchtend orange Kristalle in ca. 90% Ausbeute erhalten.

Ausgehend von solvatreifem **III** lassen sich in THF bei 0°C durch Zugabe von zwei Äquivalenten salzfreiem LiCH₃ die deprotonierten Makrocyclen **IV** darstellen (vgl. [5]). Während der Reaktion schlägt die Farbe der Lösungen rasch von gelb-orange (**III**) zu blutrot (**IV**) um. Bedingt durch die extreme Empfindlichkeit von **IV** sowohl in Lösung als auch als Feststoff gelang es trotz wiederholter

Schema 3. Übersicht über substituierte Tetraaza[14]annulen-Derivate, die mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht wurden.

Versuche nicht, Kristalle oder Proben mit konstanten Elementaranalysen zu erhalten. Bereits mit Spuren von Feuchtigkeit reagiert **IV** unter Protonierung und Rückbildung von **III**.

Eine Auswahl von spektroskopischen Daten der Verbindungen **II** bis **IV** sind in Tab. I gegenübergestellt; die vollständigen Daten sowie weitere Informationen befinden sich im Experimentellen Teil. Mit den in dieser Arbeit ermittelten spektroskopischen Daten ist es erstmals möglich, einen spektroskopischen Vergleich an Dibenzotetraaza[14]annulenen über drei Protonierungsstufen durchzuführen.

Die ^1H -NMR-Spektren zeigen für alle peripheren CH-Gruppen übereinstimmend einen Hochfeld-Shift beim Übergang von **II** über **III** zu **IV**

in Einklang mit einer zunehmenden Konjugation. Ursache hierfür ist die zunehmende Wirksamkeit des paramagnetischen Ringstroms, wie er für $4n\pi$ -Systeme zu erwarten ist [15]. Einhergehend wird für die inneren NH-Protonen beim Übergang von **II** zu **III** ein deutlicher Tieffeld-Shift gefunden ($\Delta\delta = 2.76$ (**b**) bzw. 1.31 (**c**) ppm). Die chemische Verschiebung der NH-Protonen in **III** selbst ist deutlicher tieffeldverschoben mit $\delta = 12.59$ (**b**) bzw. 12.79 (**c**) ppm als in verwandten Verbindungen ohne π -Konjugation, wie dem teilhydrierten 7,8,15,16,17,18-Hexahydrodibenzotetraaza[14]annulenen über drei Protonierungsstufen durchzuführen. Die Spektren selbst zeigen die erwarteten Signale und Spinsysteme (z. B. AA'XX' für die C_6H_4 -Einheit), wobei

Tab. II. Vergleich von Bindungslängen [Å] der Pentadiimidatoeinheit in [14]Annulene Derivativen aus Einkristallstrukturuntersuchungen.^a

Molekül	IVb	IIIa	IIIa	A	B	C	D	IIIb	E	IIIc	F	IIb	G
Literatur	[5a]	[21a]	[21b]	[21c]	[21d]	[21c]	[21e]	[21f]	[21g]	^b	[21h]	^b	[22]
Struktur ^c	sf	pl	sf	pl	pl ^e	pl	sf	sf	sf	sf	sf	sf	sf
C1 - N2	1.393	1.409	1.408	1.399		1.405	1.405	1.406	1.417	1.409	1.410	1.432	1.431
N2 - C3	1.326	1.298	1.321	1.300		1.295	1.344	1.317	1.379	1.322	1.322	1.370	1.319
C3 - C4	1.412	1.401	1.378	1.417		1.420	1.409	1.414	1.398	1.426	1.395	1.391	1.379
C4 - C5	1.406	1.366	1.386	1.368		1.372	1.433	1.376	1.398	1.402	1.405	1.400	1.379
C5 - N6	1.330	1.335	1.311	1.343		1.331	1.342	1.343	1.329	1.352	1.327	1.340	1.319
N6 - H	—	0.925	—	0.928		0.987	—	0.85	—	—	—	—	—
N6 - C7	1.399	1.408	1.403	1.399		1.401	1.400	1.403	1.407	1.405	1.412	1.428	1.431
d(NH - NH)	—	2.15	2.08 - 2.15	—		—	—	2.43	—	—	—	—	—
d(N - N)	3.811		3.867	3.84		3.84	3.724	3.82	3.831	3.73	—	5.45	—
N ₄ hole size	1.91		1.93	1.92		1.92	1.86	1.91	1.92	1.86	—	2.72	—
T ^d	295 K	298 K	298 K	291 K	298 K	291 K	298 K	298 K	293 K	294 K	298 K	178 K	298 K
R _w	0.082	0.088	0.036	0.056	0.072	0.087	0.073	0.094	0.075	0.090	0.113	0.092	0.084

^a Zur Zuordnung von **A - G** und für ein Numerierungsschema vgl. Schema 3; ^b diese Arbeit; ^c Verwendete Abkürzung: sf - sattelförmig, pl - planar; ^d Meßtemperatur der Kristallstrukturbestimmung; ^e keine weiteren Daten mitgeteilt in [21d].

die Zuordnung über ¹H-¹H- und ¹H-¹³C-COSY sowie DEPT-Spektren [17] abgesichert wurde. Unerwartet wurde für **IIc** die Anwesenheit von zwei Isomeren im Verhältnis von 3/1 übereinstimmend und temperaturunabhängig sowohl in den ¹H- wie auch den ¹³C-NMR-Spektren beobachtet. Sehr wahrscheinlich sind diese Isomere durch die Anwesenheit der sterisch stärker wirkenden Phenylsubstituenten in 8,17-Position verursacht, was bei der Protonierung zu zwei Konformeren führt. Über einen ähnlichen Effekt, die Bildung zweier Polymorphen bei der Kristallisation eines Dibenzoyltetramethyl-substituierten Dibenzotetraaza[14]annulens bedingt durch unterschiedliche Konformationen, wurde bereits berichtet [14d]. Die ¹³C-NMR-Daten zeigen ebenfalls einen Trend bei Betrachtung speziell der Gruppen CH (Diiminereinheit), C-1 (C₆H₄) und CN (C(R)CN; R = CH₃ oder C₆H₅): Für die CH-Gruppe sowie C-1 wird eine stetige Tieffeldverschiebung beim Übergang von **II** zu **IV** beobachtet, während für CN eine deutliche Hochfeldverschiebung (**II** zu **III**) bzw. eine fast konstante chemische Verschiebung (**III** zu **IV**) gefunden wird. Da generell bei allen Signalverschiebungen der Übergang von **II** zu **III** mit deutlich stärkeren Veränderungen verbunden ist als der Übergang von **III** zu **IV**, ist es naheliegend, diese Beobachtungen in erster Linie dem Abbau der posi-

tiven Ladungen mit der einhergehenden drastischen Konformationsänderung (vgl. die Diskussion der Strukturuntersuchungen) sowie in geringerem Umfang den bei der Besprechung der ¹H-NMR-Daten bereits angesprochenen Effekten des paramagnetischen Ringstroms zuzuschreiben. Letzterer Effekt führt bei zunehmender π -Konjugation (**III** zu **IV**) für die CH und CN-Gruppen zu relativ geringen Tieffeldverschiebungen ($\Delta\delta$ = ca. 1.7 (**b**) bzw. 1.6 (**c**) ppm) in Einklang mit geringen Änderungen der lokalisierten Ladungen an diesen Zentren (Δe **II-IIIb/IVb** = -0.333/-0.335 (CH) bzw. +0.006/-0.079 (CN)), wie theoretische Rechnungen auf *ab Initio*-Level an **IIIb** und **IVb** zeigen [18]. Hingegen wird für die C-1-Funktion eine drastische Erhöhung der lokalisierten Ladung in Übereinstimmung mit der gemessenen großen Tieffeldverschiebung ($\Delta\delta$ = 9.4 (**b**) bzw. ca. 8.2 (**c**) ppm) für diesen Übergang berechnet (Δe **IIIb/IVb** = -1.448/-1.744) [18].

Der in den NMR-Spektren gefundene Trend der zunehmenden π -Konjugation in der Abfolge **II** zu **IV** wird auch in den UV/VIS-Spektren deutlich (für **II** und **III** wurden auch quantitative Spektren erhalten, was bedingt durch die Empfindlichkeit von **IV** nicht möglich war): Die erhaltenen Spektren, die nur für **IIIb** bereits in der Literatur [11a, 13a] beschrieben sind und gut übereinstimmen, zeigen den erwarteten Rot-Shift aller Banden incl. der

Tab. III. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **IIb**.

N(1)-C(1)	1.432(1)	N(1)-C(18)	1.348(1)
N(2)-C(6)	1.422(1)	N(2)-C(7)	1.346(1)
N(3)-C(9)	1.336(1)	N(3)-C(10)	1.426(1)
N(4)-C(15)	1.424(1)	N(4)-C(16)	1.328(1)
N(1')-C(1')	1.426(1)	N(1')-C(18')	1.351(1)
N(2')-C(6')	1.431(1)	N(2')-C(7')	1.329(1)
N(3')-C(9')	1.356(1)	N(3')-C(10')	1.444(1)
N(4')-C(15')	1.434(1)	N(4')-C(16')	1.355(1)
C(1)-N(1)-C(18)	123.9(7)	C(6)-N(2)-C(7)	121.2(8)
C(9)-N(3)-C(10)	124.6(8)	C(15)-N(4)-C(16)	124.1(7)
C(1')-N(1')-C(18')	123.1(7)	C(6')-N(2')-C(7')	126.3(7)
C(9')-N(3')-C(10')	122.0(7)	C(15')-N(4')-C(16')	124.9(7)

sogenannten Sorret-Bande ($\pi\pi^*$ Übergang, $\lambda_{\max}$ (**II/III/IV**) = 307/340/441 (**b**) bzw. 334/359/476 (**c**) nm) in Einklang mit einer zunehmenden Konjugation. Eine weitergehende Diskussion dieser Daten ist wegen der fehlenden Übereinstimmung von gemessenen und berechneten UV/VIS-Spektren aus theoretischen Rechnungen [19] wie auch der Konformationsunterschiede zwischen **II** und **III/IV** zum jetzigen Zeitpunkt nicht möglich.

Die IR-Spektren von **II** und **III** werden wie bereits in der Literatur beschrieben [13b,14c] von den starken Banden $\nu\text{C}=\text{C}/\nu\text{C}=\text{N}$, $\nu\text{C}=\text{N}$, $\nu\text{C}=\text{C}$ sowie schwächeren νCH -Absorptionen in den üblichen Bereichen dominiert (vgl. Zuordnung im Experimentellen Teil). Die νNH -Absorptionen werden bei 3356 (**IIb**), 3360 (**IIc**) und 3250 (**IIc**) cm^{-1} beobachtet. Für die neutralen Makrocyclen **III** bestätigen die 70 eV MS-Spektren die erwartete Summenformel. Als Basispeaks werden jeweils die $[\text{M}]^+$ Signale gefunden, wobei die hohe Stabilität dieser Verbindungen auch durch die Intensität der $[\text{M}]^{2+}$ Signale (56 bzw. 44%) bestätigt wird. Als erste Fragmentierung wird sowohl bei **IIb** als auch bei **IIc** die Abspaltung einer CH_3 -Gruppe beobachtet, was bereits bei einem unsymmetrisch substituierten Vertreter früher gefunden wurde [20].

Einkristallstrukturuntersuchungen von **IIb**[PF₆]₂ und **IIc**

Während die Struktur einer Vielzahl von substituierten Tetraaza[14]annulenen mittels Einkristallstrukturbestimmung ermittelt worden ist [21] (vgl. Schema 3 und Tab. II), wurden bisher nur jeweils ein diprotonierter [5a] und ein deprotonierter Makrocyclus [22] strukturell charakterisiert. Abhängig von der Stellung der Substituenten

Abb. 1. Struktur und Numerierungsschema von **IIb** im Kristall. Nur Molekül **A** ist dargestellt, da Molekül **B** eine sehr ähnliche Struktur aufweist. Die Atomnumerierung in **B** ist identisch zu der in **A**, die Nummern sind zur Kennzeichnung gestrichen (').

besitzen Dibenzotetraaza[14]annulene entweder eine planare (keine abstoßende Wechselwirkung zwischen NCR-Substituenten und Phenylen-Wasserstoffatomen) oder eine sattelförmige Geometrie (abstoßende Wechselwirkung) [3b].

Unabhängig von der Art und dem Muster der Substituenten zeigt die Übersicht der gemittelten Daten in Tab. II für planare wie auch für sattelförmige Dibenzotetraaza[14]annulene **III** bzw. **A - F** sehr ähnliche Bindungsabstände für die Pentadiimidato-Einheit (N2-C3 bis C5-N6) bzw. für deren Verknüpfung zu den 1,2-Phenylengruppen (C1-N2 und N6-C7). Azuma *et al.* haben bereits die Delokalisierung innerhalb der Propandiimidato-Einheit an der planaren und der sattelförmigen Kristallmodifikation von **IIIa** intensiv diskutiert, wobei die fehlende Bindungsalternierung der sattelförmigen Modifikation auf eine dynamische Imin-Enamin-Tautomerisierung zurückgeführt wurde. Dies wurde mittels Lokalisierung der NH-Protonen in der Strukturbestimmung selbst wie auch durch unterstützende Tieftemperatur-NMR-Untersuchungen belegt [21b]. Ähnliche Ergebnisse erhielten Crayston *et al.* [21c] durch die Analyse von Strukturdaten der planaren Makrocyclen **A** und **C**, wobei basierend auf den erhaltenen Strukturdaten und den Protonentransfer-Untersuchungen von Limbach *et al.* [11b] eine Korrelation zwischen Struktur und Protonentransfer-Mechanismus diskutiert

Abb. 2. Orientierung von **IIb** in der Einheitszelle zusammen mit den Positionen der vier PF_6^- Anionen und des Wassermoleküls.

wurde: Für das planare System **A** wird ein konzentrierter Protonentransfer erwartet und experimentell gefunden, da die Struktur und die π -Konjugation zu einer gesteigerten „Kommunikation“ der beiden Molekülhälften führt. Hingegen erlaubt die elektronische Isolierung der Pentadiimidatoeinheiten im sattelförmigen **IIIb** nur einen nicht-konzertierten Protonentransfer.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Schwerpunkt auf die strukturelle Auswirkung der stufenweisen Protonierung der $4n\pi$ -Dibenzotetraaza[14]-annulen-Dianionen **IV** gelegt. Neben der zu erwartenden, spektroskopisch beobachteten und bereits diskutierten Abnahme der π -Konjugation in der Reihe **IV** - **III** - **II** ist die strukturelle Konsequenz bisher in der Literatur nicht diskutiert worden. Mit der strukturellen Charakterisierung von **IIb** im Rahmen dieser Arbeit stehen erstmals die Strukturdaten eines substituierten Vertreters in drei Protonierungsstufen zur Verfügung (vgl. Schema 3 und Tab. II):

- Für den deprotonierten, aber Li-koordinierten Makrocyclus **IVb** (Mittelwerte aus zwei unabhängigen Molekülteilen) wird ein planarer N_4 -Donorsatz ($A/B \pm 0.007/0.011 \text{ \AA}$) mit einer N_4 -„hole size“ von $1.91 \text{ \AA}$ gefunden. Aus der N_4 -Ebene sind die C_6H_4 -Gruppen gemittelt 26.2° nach unten abgewinkelt und die Methylgruppen an den planaren Pentadiimidatogruppen 0.5° ($\pm 0.034 \text{ \AA}$; Molekül B) bzw. 3.8° ($\pm 0.008 \text{ \AA}$; Molekül A) nach oben [5a].

- Für den neutralen Makrocyclus **IIIb** wird ein planarer N_4 -Donorsatz ($\pm 0.013 \text{ \AA}$) mit einer N_4 -„hole size“ von $1.91 \text{ \AA}$ gefunden. Aus der N_4 -Ebene

sind die C_6H_4 -Gruppen gemittelt 20.1° nach unten und die Methylgruppen an den planaren Pentadiimidatogruppen gemittelt 24.6° nach oben abgewinkelt. Die beiden lokalisierten NH-Protonen weichen um *ca.* $0.1 \text{ \AA}$ aus der N_4 -Ebene ab [21f].

- Der diprotonierte Makrocyclus **IIb** (Mittelwert aus zwei unabhängigen Molekülen) besitzt einen nichtplanaren alternierend oberhalb und unterhalb einer gedachten Ebene liegendes N_4 -Donorsatz ($A/B \pm 0.264/0.112 \text{ \AA}$) mit einer N_4 -„hole size“ von $2.72 \text{ \AA}$. Aus der N_4 -Ebene sind die C_6H_4 -Gruppen gemittelt 88.1° nach unten abgewinkelt und die Methylgruppen an den nichtplanaren, alternierend oberhalb und unterhalb einer gedachten Ebene liegenden Pentadiimidatogruppen sind ($A/B \pm 0.297/0.120 \text{ \AA}$) um nur 0.5° nach oben abgewinkelt.

Wie bereits aus dem Vergleich der spektroskopischen Daten ableitbar, ist die π -Konjugation in **IIb** bedingt durch extreme Verdrillung, die wahrscheinlich als Folge der Maximierung der Entfernung der Ladungszentren resultiert (erkennbar an der stark aufgeweiteten N_4 „hole size“), stark gestört. Demgegenüber sind die Unterschiede zwischen **IIIb** und **IVb**, abgesehen vom Grad der Abwinkelung der Pentadiimidato-Einheit, erwartungsgemäß klein. Hierbei darf nicht unberücksichtigt gelassen werden, daß es sich letztlich auch bei **IVb** um eine Koordinationsverbindung mit nicht unerheblicher sterischer Belastung handelt (Koordination von $\text{Li}(\text{DME})_n$ -Kationen). Der Vergleich gemittelter Abwinkelungswerte für die

Tab. IV. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **IIIc**.

N(1)-C(1)	1.404(1)	N(1)-C(34)	1.672(2)
N(2)-C(6)	1.405(1)	N(2)-C(7)	1.349(1)
N(3)-C(9)	1.322(1)	N(3)-C(10)	1.413(1)
N(4)-C(15)	1.405(1)	N(4)-C(16)	1.354(1)
C(1)-C(2)	1.411(2)	C(1)-C(6)	1.392(1)
C(2)-C(3)	1.372(1)	C(3)-C(4)	1.378(1)
C(4)-C(5)	1.410(2)	C(5)-C(6)	1.374(1)
C(7)-C(8)	1.407(1)	C(7)-C(19)	1.512(2)
C(8)-C(9)	1.421(1)	C(9)-C(25)	1.490(1)
C(1)-N(1)-C(18)	125.7(9)	C(6)-N(2)-C(7)	128.4(8)
C(9)-N(3)-C(10)	124.4(8)	C(15)-N(4)-C(16)	128.2(7)
C(7)-C(8)-C(9)	123.2(9)	C(16)-C(17)-C(18)	123.3(7)

Phenylen-Substituenten und die Substituenten an den Pentadiimidato-Gruppen in den entsprechenden Fe(II)- [21f]/Fe(III)Cl- [23]/Mn(II)N(C₂H₅)₃-Komplexen [23] (23.7°, 17.6° / 21.8°, 32.9° / 20.5°, 35.2°) belegt die strukturelle Flexibilität von Dibenzotetraaza[14]annulen-Dianionen zur Einpassung sterisch unterschiedlich anspruchsvoller Metallzentren (vgl. auch [3b]).

Die Struktur von **IIb** ist in Abb. 1 und 2 dargestellt; ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tab. III zusammengefaßt; die Atomkoordinaten wurden hinterlegt. Ein Vergleich der gefundenen Bindungslängen in den Pentadiimidato-Einheiten von **IIb** im Vergleich sowohl zu Daten von **IIIb/IVb** (Tab. II) wie auch zu Standardbindungen [24] belegt, daß trotz der extremen Verdrillung eine π -Konjugation angestrebt wird. In den Bindungslängen und -winkeln von **IIb** wird trotz Substitution der Phenylen durch Cyclopropylgruppen eine große Ähnlichkeit zu **G** [22] gefunden. Die auch an **G** beobachtete Verdrillung ist somit unabhängig von den Substituenten und bedingt durch die Ladungsabstoßung. Der bestimmte N₄-“hole size“-Wert von 2.72 Å stellt ein Maximum dar: Bei Verbindungen des Typs **III** (vgl. Tab. II) werden Werte im engen Bereich 1.86 bis 1.93 Å gefunden. Für Phthalocyanine wird ein Wert von 1.92 Å, für den nichtkonjugierten Liganden Cyclam 2.07 Å sowie für Tetraphenylporphyrin 2.06 Å berichtet. Da der Ligand “hole size“-Wert bestimmt wird durch die Ringgröße, den Grad der Konjugation bzw. π -Bindung in diesem Ring, die anwesenden Donorzentren, die Planarität sowie bei entsprechenden Komplexen durch den Grad der Wechselwirkung zwischen Metall und Ligand, wird dieser Wert

Abb. 3. Struktur und Numerierungsschema von **IIIc** im Kristall.

häufig zum Vergleich ähnlicher Makrocyclen herangezogen [25]. Die gefundene drastische Aufweitung (0.80 Å) des “hole size“-Wertes von **IIb** ist daher als direkte Folge der Verdrillung infolge Abstoßung der Ladungszentren zu sehen. Eine Wechselwirkung zwischen den Dikationen und den PF₆⁻-Anionen bzw. dem Wassermolekül in der Einheitszelle von **IIb** wird nicht gefunden. Eine zu **IIb** ähnliche S₄-Sattelstruktur unter deutlicher Verdrillung wird in protonierten Porphyrinen ebenfalls beobachtet [26a]. Auch in diesen Systemen wird eine alternierende Verdrillung der Pyrrolringe unterhalb und oberhalb der Porphyrinringebene gefunden [26b].

Neben der Protonierung besteht auch durch die Einführung geeigneter Substituenten in bestimmte Positionen des Dibenzotetraaza[14]annulen-Systems eine weitere Möglichkeit zur Störung der π -Konjugation (durch sterisch-induzierte Strukturänderung). Dies wurde am Beispiel des Makrocyclus **IIIc** untersucht. In der Literatur wurde für **IIIc** sowohl eine symmetrische (6,15-Dimethyl-8,17-Diphenyl-Substitution; Phenylgruppen auf entgegengesetzten Seiten des Moleküls) [13c], wie auch eine unsymmetrische Struktur (6,17-Dimethyl-8,15-Diphenyl-Substitution; Phenylgruppen nur auf einer Seite des Moleküls) [13b] vorgeschlagen. Als Argument gegen eine unsymmetrische Struktur wurden ungünstige sterische Wechselwirkungen während der Ni-Templatsynthese angeführt [13c]. Die im

Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Strukturbestimmung an nach gleichem Verfahren hergestelltem **IIIc** belegt die bereits von Eilmes *et al.* vorgeschlagene unsymmetrische Substitution (vgl. Fig. 3 sowie Tab. IV für ausgewählte Bindungslängen und -winkel; die Atomkoordinaten wurden hinterlegt).

Die einseitige sterische Belastung des Makrocyclus durch die beiden Phenylgruppen in 8,15-Position bewirkt ein leicht alternierend von der Planarität abweichenden N_4 -Donorsatz ($\pm 0.038 \text{ \AA}$) mit einem leicht gestauchten N_4 -Satz ("hole size" reduziert auf $1.86 \text{ \AA}$). Aus der N_4 -Ebene sind die C_6H_4 -Gruppe 26.2° (auf Seite der Dimethylsubstituenten) bzw. 30.0° (auf Seiten der Diphenylsubstituenten) nach unten abgewinkelt und die vier Substituenten an den planaren Pentadiimidatogruppen gemittelt 2.0° nach oben abgewinkelt. Bezüglich der Bindungslängen innerhalb der Pentadiimidat-Einheit ähnelt **IIIc** **IIIb**. Abweichungen sind teilweise darin begründet, daß die Amin-Protonen nicht verfeinert wurden und damit der Fehler durch eine erhöhte Bewegung der N-Atome größer ist. Der sterische Druck der Substituenten zusammen mit dem Substitutionsmuster scheint die Ursache für die merkliche Reduktion der N_4 -"hole size" in **IIIc** wie auch in **D** (vgl. Schema 3) zu sein.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden in Standard-Schlenkgefäßen unter Argon in getrockneten, Argon-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Nickel-Ausgangskomplexe **Ib,c** für die Darstellung der makrocyclischen Liganden wurden gemäß Literatur [13] dargestellt und gereinigt. Alle notwendigen Chemikalien wurden von Aldrich und Merck bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Für die spektroskopische Charakterisierung wurden folgende Geräte verwendet: Bruker AM-100 und Bruker AM-400 (^1H - und ^{13}C -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). Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor der Universität Bielefeld sowie im Mikroanalytischen Labor Dornis & Kolbe, Mülheim/Ruhr, durchgeführt.

Darstellung der diprotonierten Makrocyclen $[H_4L]X_2$ (**II**). Durch die grüne Lösung von **I** (**b** 5.0 g, 12.50 mmol; **c** 2.50 g, 4.77 mmol) in Ethanol (**b** 300 ml, **c** 100 ml) wird ein schwacher Strom HCl (getrocknet über H_2SO_4) geleitet. Die Einleitgeschwindigkeit ist etwas größer als der HCl-Verbrauch. Der Endpunkt der jeweiligen Reakti-

on ist erreicht, wenn die Ethanolphase über dem violetten Niederschlag ($[II][NiCl_4]$) fast farblos ist und kein HCl mehr absorbiert wird. Die Niederschläge werden an der Luft filtriert und mehrfach gründlich mit Ethanol gewaschen, um eingeschlossene Reste an **I** zu entfernen. Die Ausbeute an $[II][NiCl_4]$ ist praktisch quantitativ. Auf eine Charakterisierung wurde bedingt durch die geringe Löslichkeit der Salze $[II][NiCl_4]$ verzichtet.

Der erhaltene Niederschlag wird jeweils in einem Minimum an warmem, destilliertem Wasser gelöst und mit der dreifachen Menge an wäßrigem HPF_6 (Aldrich, 60%; **b** 18.75 mmol, **c** 7.16 mmol) versetzt. Unmittelbar nach Zugabe der Säure beginnt $[II][PF_6]_2$ aus der Lösung auszufallen. Wegen der relativ guten Löslichkeit der Salze **II** als PF_6 -Salze wird die Lösung 12 h bei $6^\circ C$ gelagert, um die Kristallisation zu vervollständigen. Die erhaltenen gelben Kristallpulver werden abfiltriert, bei $50^\circ C$ im Vakuum getrocknet und aus Aceton/Ether (1/2) bei $6^\circ C$ kristallisiert. Es werden gelbe, plattenförmige Kristalle von $[II][PF_6]_2$ (**b** 7.12 g, 89 %; **c** 3.05 g, 84 %) erhalten.

Spektroskopische Daten (vgl. auch Tab. I):

$[IIb][PF_6]_2$: ^1H -NMR (Aceton- d_6): 2.73 (s, CH_3), 4.88 (s, CH), 7.38, 7.46 (m, C_6H_4 4 H), 9.83 (s, NH) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (Aceton- d_6): 22.06 (CH_3), 95.04 (CH), 130.02, 131.30 (C_6H_4 CH), 133.77 (C_6H_4 C-1), 173.18 (NC) ppm. IR (KBr): 508 m, 558 st, 761 m, 844 sst, 975 m, 1031 m, 1315 m-st, 1346 m, 1389 m ($\nu C=C/\nu C=N$), 1437 m, 1490 m-st ($\nu C=N$), 1576 sst ($\nu C=C$), 2867 schw (νCH), 3003 schw-m (νCH), 3150 schw (νCH), 3356 m-st (νNH) cm^{-1} . UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{max}(\epsilon) = 235$ (2500), 318 (15000) nm. UV/VIS (Reflexion vs. Cellulose): $\lambda_{max} = 350$ nm.

$C_{22}H_{26}F_{12}N_4P_2$ (636)

Ber. C 41.51 H 4.09 N 8.81%,
Gef. C 41.37 H 4.14 N 8.72%.

$[IIc][PF_6]_2$: ^1H -NMR (DMSO- d_6), Hauptisomer (3/1): 1.83 (s, CH_3), 4.94 (s, CH), 7.44 - 7.73 (m, C_6H_4 und C_6H_5), 11.18, 11.78 (s, NH); Nebenisomer: 1.66 (s, CH_3), 4.87 (s, CH), 7.44 - 7.73 (m, C_6H_4 und C_6H_5), 11.34, 11.83 (s, NH) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (DMSO- d_6), Hauptisomer: 21.10 (CH_3), 93.57 (CH), 128.44, 128.82, 129.07, 129.72, 129.79, 132.05, 132.68, 132.88, 133.33 (C_6H_4 und C_6H_5), 170.34, 170.78 (NC); Nebenisomer: 20.30 (CH_3), 92.94 (CH), 127.25, 129.06, 129.94, 130.16, 130.16, 130.19, 133.10, 133.27, 133.79 (C_6H_4 und C_6H_5), 169.48, 171.48 (NC) ppm. IR (KBr): 558 m, 845 st-sst, 1031 schw-m, 1278 m-st, 1357 m ($\nu C=C/\nu C=N$), 1423 m, 1445 m-st, 1487 st, 1564 st ($\nu C=N$), 1583 sst ($\nu C=C$), 2858 m, br (νCH), 2971 schw (νCH), 3147 schw (νCH), 3360 m, br (νNH) cm^{-1} .

$C_{32}H_{30}F_{12}N_4P_2$ (760)

Ber. C 50.53 H 3.95 N 7.37%,
Gef. C 50.62 H 4.07 N 7.25%.

Darstellung der neutralen Makrocyclen H_2L (**IIIb,c**): Zu einer gut gerührten Suspension von **II** (**b** 6.00 g, 9.44 mmol; **c** 2.00 g, 2.63 mmol) in Ethanol (**b** 50 ml, **c** 25 ml) wird tropfenweise $N(C_2H_5)_3$ (Überschuß, 30 mmol, 4.2 ml) gegeben. Während der Zugabe schlägt die Farbe von gelb (**II**) nach leuchtend orange (**III**) um und die Viskosität steigt stark an, da **III** als großvolumiges Pulver ausfällt. Nach Beendigung der Zugabe werden 10 ml Ethanol zugegeben, um die Suspension rührbar zu halten und die Deprotonierung durch 2 bis 4 stündiges Rühren bei RT zu vervollständigen. Der Niederschlag wird abfiltriert, mehrfach mit Ethanol gewaschen und im Vakuum bei 50°C getrocknet. Die so erhaltenen Makrocyclen **III** enthalten noch 1.5 bis 2 Äquivalente Ethanol (bestimmt mittels ^1H NMR); solvathfreie Kristalle von **III** werden durch Umkristallisation aus 1,2- $Cl_2C_2H_4$ /Pentan [1/2] bei -30°C als orange, plattenförmige Kristalle (**b** 3.05 g, 94 %; **c** 1.12 g, 91 %) erhalten.

Spektroskopische Daten (vgl. auch Tab. I):

IIIb: ^1H NMR (Aceton- d_6): 2.12 (s, CH_3), 4.91 (s, CH), 7.01, 7.09 (m, C_6H_4 4 H), 12.59 (s, NH) ppm. ^1H -NMR (DMSO- d_6): 2.08 (s, CH_3), 4.93 (s, CH), 7.01, 7.07 (m, C_6H_4 CH), 12.44 (s, NH) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (DMSO- d_6): 20.59 (CH_3), 98.04 (CH), 122.50, 123.26 (C_6H_4 CH), 137.61 (C_6H_4 C-1), 158.63 (NC) ppm. $^1H/^{13}C$ -COSY-NMR (DMSO- d_6): 7.01 – 123.26, 7.07 – 122.50 ppm. IR (KBr): 741 st, 1185 m-st, 1271 m-st, 1291 m-st, 1359 st, 1377 m-st (ν C=C/ C=N), 1435 st, 1458 st, 1506 st, 1550 sst (ν C=N), 1588 (ν C=C), 1613 st, 2911 schw (ν CH), 2960 schw (ν CH), 3057 schw (ν CH) cm^{-1} . UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 255 (21000), 272 (17000), 345 (46500) nm. UV/VIS (Reflexion vs. Cellulose): λ_{max} = 300, 400, 605 nm. MS (EI): 344 ($[M]^+$, 100%), 329 ($[M-CH_3]^+$, 90%), 197 (94%), 172 ($[M]^{2+}$, 56%), 157 ($[M-CH_3]^{2+}$, 20%), 133 (48%).

$C_{22}H_{24}N_4$ (344)

Ber. C 76.74 H 6.98 N 16.28%,

Gef. C 76.81 H 7.05 N 15.97%.

IIIc: ^1H -NMR (CD_2Cl_2): 2.35 (s, CH_3), 5.18 (s, CH), 6.18, 6.45 (m, C_6H_4), 7.11 (br m, C_6H_5 4 H), 7.39 (br m, C_6H_5 6 H), 12.99 (s, NH) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2): 21.79 (CH_3), 100.41 (CH), 122.43, 122.54, 123.03, 123.96 (C_6H_4 CH), 128.59, 128.64 (C_6H_5 C-2 und C-3), 128.85 (C_6H_5 C-4), 138.49 (C_6H_5 C-1), 138.10, 138.58 (C_6H_4 C-1), 159.89, 160.64 (NC) ppm. IR (KBr): 699 m, 741 m, 1202 m, 1276 m, 1380 st (ν C=C/ ν C=N), 1461 st, 1510 st - sst (ν C=N), 1546 st - sst (ν C=C), 1615 sst, 3250 m (ν NH) cm^{-1} . UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 265 (14000), 362 (23000) nm. MS (EI): 468 ($[M]^+$, 100%), 453 ($[M-CH_3]^+$, 41%), 321 (50%), 261 (54%), 234 ($[M]^{2+}$, 44%).

$C_{32}H_{28}N_4$ (468)

Ber. C 82.05 H 5.98 N 11.97%,

Gef. C 82.08 H 6.01 N 11.92%.

Darstellung der deprotonierten Makrocyclen $Li_2[L]$ (**IV**): Zu einer Suspension von frisch umkristallisiertem und solvathfreiem **III** (**b** 1.50 g, 4.36 mmol; **c** 0.75 g, 1.60 mmol) in 10 ml THF werden bei 0°C tropfenweise zwei Äquivalente $LiCH_3$ (salzfrei, Aldrich; 1 M in Ether, **b** 8.7 ml, **c** 3.2 ml) gegeben. Während der Zugabe schlägt die Farbe der Reaktionslösung unter Methanentwicklung von orange (**III**) nach blutrot (**IV**) um. Bedingt durch die sehr hohe Löslichkeit der Produkte **IV** und ihre extreme Feuchtigkeitsempfindlichkeit gelang weder die Isolierung in kristalliner Form noch die Durchführung von Elementaranalysen. Die Reaktionslösungen wurden deshalb im Vakuum zur Trockne eingeeengt und der tiefrote Rückstand mehrfach mit Pentan gewaschen. Nach erneuter Trocknung im Hochvakuum bei 50°C wurden die Produkte **IV** spektroskopisch charakterisiert.

Spektroskopische Daten (vgl. auch Tab. I):

IVb x 2.0 (C_2H_5) $_2O$: ^1H -NMR (THF- d_8): 2.11 (s, CH_3), 4.50 (s, CH), 6.63, 6.74 (m, C_6H_4) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (THF- d_8): 21.28 (CH_3), 99.28 (CH), 120.84, 121.69 (C_6H_4 CH), 147.02 (C_6H_4 C-1), 160.85 (NC) ppm. UV/VIS (Ether; qualitativ): λ_{max} (E) = 2.12 (1.1), 281 (0.6), 306 (0.48), 376 (0.83), 441 (0.32) nm.

IVc x 2.2 (C_2H_5) $_2O$: ^1H -NMR (THF- d_8): 2.26 (s, CH_3), 4.72 (s, CH), 5.79, 6.05, 6.74, 6.87 (m, C_6H_4), 7.20 (m, C_6H_5 2 H), 7.27, 7.36 (m, C_6H_5 4 H) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (THF- d_8): 23.14 (CH_3), 101.40 (CH), 120.03, 121.44, 121.56, 121.88 (C_6H_4 CH), 127.47 (C_6H_5 C-4), 128.45, 128.88 (C_6H_5 C-2/-3), 144.05 (C_6H_5 C-1), 146.26, 146.61 (C_6H_4 C-1), 161.88, 162.86 (NC) ppm. $^1H/^{13}C$ -COSY-NMR (THF- d_8): 5.79 – 121.44, 6.05 – 120.03, 6.74 – 121.56, 6.87 – 121.88, 7.20 – 127.47, 7.27 – 128.45, 7.36 – 128.88 ppm. UV/VIS (Ether, qualitativ): λ_{max} (E) = 212 (1.07), 289 (0.63), 390 (0.68), 476 (0.29) nm.

Röntgenstrukturanalyse von **IIb** [27]: Formel (Molmasse) $C_{22}H_{22}F_{12}N_4O_{0.5}P_2$ (640.4). - Kristallgeometrie: monoklin, $a = 12.019(3)$, $b = 13.864(6)$, $c = 33.547(9)$ Å, $\beta = 99.82(2)^\circ$, $V = 5508(3)$ Å³ (bestimmt mittels Verfeinerung von 24 automatisch zentrierten Reflexen im Bereich $4.0 \leq 2\theta \leq 20.0^\circ$ bei 178 K mit Mo- K_α Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å), Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $Z = 8$, $D_c = 1.544$ g cm³, $F(000) = 2592$. Gelbe Kristallplatten. Kristalldimensionen: 0.4 x 0.45 x 0.6 mm, $\mu(Mo-K_\alpha) = 0.254$ mm⁻¹.

Röntgenstrukturanalyse von **IIIc** [27]: Formel (Molmasse) $C_{34}H_{28}Cl_2N_4$ (563.5). Kristallgeometrie: triklin, $a = 9.923(8)$, $b = 11.633(9)$, $c = 14.318(12)$ Å, $\alpha = 110.50(6)^\circ$, $\beta = 98.86(7)^\circ$, $\gamma = 103.12(6)^\circ$, $V = 1457(2)$ Å³ (bestimmt mittels Verfeinerung von 16 automatisch zentrierten Reflexen im Bereich $4.0 \leq 2\theta \leq 17.0^\circ$ bei

294 K mit Mo-K $_{\alpha}$ Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Raumgruppe P1 (Nr. 2), $Z = 2$, $D_c = 1.284 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 588$. Orange Kristallplatten. Kristalldimensionen: $0.2 \times 0.3 \times 0.3 \text{ mm}$, $\mu(\text{Mo-K}_{\alpha}) = 0.250 \text{ mm}^{-1}$.

Datensammlung und Verfeinerung für IIb (IIIc): Siemens P2 $_1$ Diffraktometer, Meßtemperatur 178 (294) K. Die Reflexe im Bereich $3.0 \leq 2\theta \leq 55.0^\circ$ ($3.0 \leq 2\theta \leq 50.0^\circ$) wurde mittels Graphit-monochromatisierter Mo-K $_{\alpha}$ Strahlung gemessen. Der ω -Scanmode mit einer variablen Meßrate von 3.0 to $29.30^\circ/\text{min}$ (in ω) wurde angewendet zur Bestimmung von 11382 (5409) Reflexen ($0 \leq h \leq 15$, $0 \leq k \leq 17$, $-42 \leq l \leq 43$ (IIb), $-11 \leq h \leq 11$, $-13 \leq k \leq 12$, $0 \leq l \leq 17$ (IIIc)), davon 10416 (5089) unabhängige (merging $R = 0.041$ (IIb), 0.044 (II-IIIc)), ergab 5520 (2174) Reflexe mit $F > 4.0 \sigma(F)$, die als beobachtet gewertet und für die Strukturverfeinerung verwendet wurden. Die Reflexe wurden für Lorenz- und Polarisierungseffekte korrigiert. Fünf Standardreflexe gemessen nach jeweils 95 Reflexen zeigten nur statistische Schwankungen in der Intensität.

Die Strukturen wurden über „Direkte Methoden“ unter Verwendung der SHELXTL PLUS (VMS)-Programme gelöst. Die Koordinaten aller Atome, die anisotropen und isotropen Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoff-

und der Wasserstoffatome wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert basierend auf F mit der Wichtung $w^{-1} = \sigma^2(F)$. Bei Konvergenz wurden die folgenden Parameter erhalten: $R = 0.100$ (0.098), $R_w = 0.083$ (0.081), S (goodness-of-fit) = 3.52 (2.79), Reflexe/Parameter Verhältnis = $7.4/1$ ($11.4/1$), größter und gemittelter $\Delta/\sigma = 0.001$, 0.000 (0.001 , 0.000) sowie maximale Restelektronendichte = 1.46 (0.50) $e/\text{\AA}^3$.

Dank

H. S. dankt 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 sowie den Firmen BAYER AG (Leverkusen), BASF AG (Ludwigshafen) und Wacker AG (München) für wertvolle Chemikalienspenden. Herrn Prof. Dr. P. Jutzi danken wir für die Nutzungsmöglichkeit des Einkristalldiffraktometers und der Abteilung für Spektroskopie am Max-Planck-Institut für Stahlenchemie, Mülheim/Ruhr, für die Durchführung von Messungen.

-
- [1] M. N. Hughes, in G. Wilkinson, D. Gillard, J. A. McCleverty (eds): *Comprehensive Coordination Chemistry*, Kapitel 62.1, Pergamon Press, Oxford (1987).
- [2] K. B. Yatsimirskii, *Usp. Khim* **59**, 1960 (1990); *Russ. Chem. Rev.* **59**, 1150 (1990).
- [3] a) P. Nuhn, *Naturstoffchemie*, S. Hirzel Verlag, Stuttgart (1990) und dort zitierte Literatur;
b) F. A. Cotton, J. Czuchajowska, *Polyhedron* **9**, 2553 (1990).
- [4] H. Hiller, P. Dimroth, H. Pfitzer, *Liebigs Ann. Chem.* **717**, 137 (1968).
- [5] **M = Li:** a) S. De Angelis, E. Solari, E. Gallo, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Inorg. Chem.* **31**, 2520 (1992);
b) H. Schumann, *Polyhedron* **15**, 2327 (1996). **M = Al - In:** D. A. Atwood, V. O. Atwood, A. H. Cowley, J. L. Atwood, E. Roman, *Inorg. Chem.* **31**, 3871 (1992); J. C. Cannadine, W. Errington, P. Moore, M. G. H. Wallbridge, E. Nield, D. Fenn, *J. Organometal. Chem.* **486**, 237 (1995). **M = Si - Pb:** D. A. Atwood, V. O. Atwood, A. H. Cowley, H. R. Gobran, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* **32**, 4671 (1993); W. J. Belcher, P. J. Brothers, M. V. Land, C. E. F. Rickard, D. C. Ware, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 2101; M. C. Kuchta, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 8372 (1994).
- [6] a) vgl. Ref. 3b;
b) neuere Arbeiten (Auswahl): R. Gompper, C. Illek, K. Polborn, *Tetrahedron Lett.* **33**, 3989 (1992); C. Housmerkerides, D. L. Ramage, C. M. Kretz, J. T. Shontz, R. S. Pilato, G. L. Geoffroy, A. L. Rheingold, B. S. Haggerty, *Inorg. Chem.* **31**, 4453 (1992); M. Hashimoto, K. Sakata, *J. Heterocyclic Chem.* **29**, 493 (1992); D. L. Davies, A. J. Grist, *Inorg. Chim. Acta* **236**, 89, (1995); G. Ricciardi, A. Bavoso, A. Rosa, F. Lejj, Y. Cizov, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 2385; K. Sakata, K. Koyanagi, M. Hashimoto, *J. Heterocycl. Chem.* **32**, 329 (1995); H. Schumann, *Z. Naturforsch.* **50b**, 1494 (1995).
- [7] J. Magull, A. Simon, *Z. anorg. allg. Chem.* **615**, 77 und 81 (1992).

- [8] *Übersicht*: F. van den Brink, E. Barendrecht, W. Visscher, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **99**, 253 (1980).
- [9] *Organische Leiter*: M. Hanack, G. Pawlowski, *Naturwissenschaften* **69**, 266 (1982). *Chemische Sensoren*: C. Honeybourne, R. J. Ewen, C. A. S. Hill, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, **80**, 851 (1984). *Photodynamische Krebstherapie*: L. Czuchajowski, M. Morra, E. Kubaszewski, T. Malinski, J. Heterocyclic Chem. **29**, 1417 (1992).
- [10] **Fe**: V. L. Goedken, S.-M. Peng, J. Molin-Norris, Y.-A. Park, J. Am. Chem. Soc. **98**, 8391 (1976). **Co**: M. C. Weiss, V. L. Goedken, J. Am. Chem. Soc. **98**, 3389 (1976); F. Lelj, G. Morelli, G. Ricciardi, A. Rosa, *Inorg. Chim. Acta* **176**, 189 (1990). **Ni**: M. C. Weiss, G. Gordon, V. L. Goedken, *Inorg. Chem.* **16**, 305 (1977); T. Arai, K. Kashitani, H. Kondo, S. Sakaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **67**, 705 (1994).
- [11] a) B. A. Snopok, Y. D. Lampeka, *Opt. Spektrosk.* **73**, 678 (1992), *Opt. Spectrosc.* **73**, 400 (1992); b) B. Wehrle, H. Zimmermann, H.-H. Limbach, J. Am. Chem. Soc. **110**, 7014 (1988) und dort zitierte Arbeiten.
- [12] a) M. Lin, M. Lee, K. T. Yue, L. G. Marzilli, *Inorg. Chem.* **32**, 3217 (1993); L. Y. Kuo, S. Kuhn, D. Ly, *Inorg. Chem.* **34**, 5341 (1995); G. C. Silver, W. C. Trogler, *J. Am. Chem.* **117**, 3983 (1995); b) *Übersichten*: G. Jori, C. Perria (Eds.) *Photodynamic Therapy of Tumors and other Diseases*, Libreria Progetto, Padova (1985); J. Moan, *Photochem. Photobiol.* **43**, 681 (1986).
- [13] a) V. L. Goedken, M. C. Weiss, *Inorg. Synth.* **20**, 115 (1980); b) J. Eilmes.; D. Pelan.; E. Sledziewska, *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Chem.* **28**, 371 (1980); c) Y. W. Park; S.-S. Oh, *Bull. Korean Chem. Soc.* **8**, 476 (1987).
- [14] a) vgl. Ref. [13]; b) J. Eilmes *Polyhedron* **6**, 423 (1987); c) D. A. Place; G. P. Ferrara; J. J. Harland; J. C. Dabrowiak, *J. Heterocycl. Chem.* **17**, 439 (1980); d) J. Eilmes, *Pol. J. Chem.* **61**, 405 (1987).
- [15] 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).
- [16] K. Sakata, M. Hashimoto, N. Tagami, Y. Murakami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **53**, 2262 (1980).
- [17] 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).
- [18] M. Casarin, E. Ciliberto, S. Di Bella, A. Gulino, I. Fragala, T. J. Marks, *Inorg. Chem.* **31**, 2835 (1992).
- [19] A. Rosa, G. Ricciardi, F. Lelj, Y. Chizhov, *Chemical Phys.* **161**, 127 (1992).
- [20] W. Schade, E. G. Jäger, K. Müller, D. Seidel, *J. Prakt. Chem.* **331**, 559 (1989).
- [21] a) E. Sister, V. Gottfried, M. Kapon, M. Kaftory, Z. Dori, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **27**, 600 (1988); b) N. Azuma, H. Tani, T. Niida, K. Tajima, K. Sakata, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 343; c) P. J. Lukes, J. A. Crayston, D. J. Ando, M. E. Harman, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1991**, 1845; d) G. Rihs, I. Sigg, G. Haas, T. Winkler, *Helv. Chim. Acta* **68**, 1933 (1985); e) H. Görls, G. Reck, E.-G. Jäger, K. Müller, D. Seidel, *Crystallogr. Res. Technol.* **25**, 1277 (1990); f) V. L. Goedken, J. J. Pluth, S.-M. Peng, B. Bursten, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 8014 (1976); g) N. W. Alcock, J. C. Cannadine, W. Errington, P. Moore, M. G. H. Wallbridge, *Acta Crystallogr.* **C50**, 2037 (1994); h) R. P. Hotz, S. T. Purrington, P. J. Hochgesang, P. Singh, R. D. Bereman, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **21**, 253 (1991).
- [22] H. Quast, J. Stawitz, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **90**, 813 (1978).
- [23] M. C. Weiss, B. Bursten, S.-M. Peng, V. L. Goedken, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 8021 (1976).
- [24] J. March, *Advanced Organic Chemistry* 3rd. Ed., J. Wiley & Sons New York (1985).
- [25] K. Henrick, P. A. Tasker, L. F. Lindoy, *Prog. Inorg. Chem.* **33**, 1 (1985).
- [26] a) W. R. Scheidt, Y. L. Lee, *Struct. Bonding* **64**, 1 (1987); b) Auswahl neuerer Arbeiten: A. Navaza, C. De Rango, P. Charpin, *Acta Crystallogr.* **C39**, 1625 (1983); K. M. Barkigia, J. Fajer, M. D. Berber, K. M. Smith, *Acta Crystallogr.* **C51**, 511 (1995).
- [27] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 59292 angefordert werden.