

# Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

72. Jahrg. Nr. 6. — Abteilung A (Vereinsnachrichten), S. 93–109 — 7. Juni

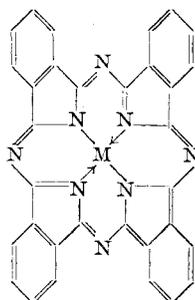
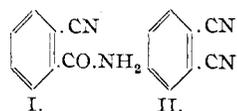
## R. P. Linstead: Phthalocyanine und verwandte Verbindungen.

[Zusammenfassend. Vortrag, gehalten in d. Sitzung d. Deutschen Chemischen Gesellschaft am 13. Mai 1939.]  
(Eingegangen am 25. März 1939.)

Die wissenschaftliche Untersuchung der Phthalocyanine verdankt ihren Ursprung einer im Jahre 1928 gemachten zufälligen Beobachtung in den Werken der Scottish Dyes Ltd. Man fand, daß das Phthalimid häufig Spuren einer dunkelblauen Substanz enthielt. Das Phthalimid war durch Einleiten von Ammoniak in geschmolzenes Phthalsäure-anhydrid hergestellt worden; der farbige Stoff enthielt Eisen, das dem Reaktionsgefäß entstammte.

Seit 1929 haben ich und meine Mitarbeiter im Imperial College zu London und während dieses Jahres in Sheffield die chemische Natur dieser Substanz und ähnlicher Verbindungen untersucht. Meine Ausführungen sollen Ihnen die wichtigsten Ergebnisse, die auf diesem Gebiet erzielt wurden, vor Augen führen.

Über den Anfang der Arbeiten kann ich mich kurz fassen. Es zeigte sich bald<sup>1)</sup>, daß die ursprüngliche Verbindung hauptsächlich Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Eisen enthielt, dagegen wenig oder gar keinen Sauerstoff, und das Verhältnis C:N gleich 4:1 war. Dann schien es, daß der Stoff den Phthalsäurerest enthielt, der unter Entfernung des Sauerstoffs zum Beispiel durch Wasser-Abspaltung mit 2 Molekülen Ammoniak verbunden war. Die Darstellung derartiger metallischer Farbstoffe aus Phthalimid, Ammoniak und Metallen war aber sehr schwierig; wir versuchten deshalb, an Phthalimid Ammoniak anzulagern, aus dem so gebildeten Phthalamid Wasser abzuspalten und schließlich das Metall einzuführen. Die Dehydratationsprodukte des Phthalamids, das *o*-Cyan-benzamid (I) und das Phthalonitril (II), erwiesen sich als brauchbare Zwischenprodukte. Sie gaben beim Erhitzen mit verschiedenen metallischen Reagenzien<sup>2)</sup>



III.  
(M = 2-wertiges Metall, oder 2 H in verwandten Verbindungen.)

1) R. P. Linstead, Journ. chem. Soc. London **1934**, 1016.

2) G. T. Byrne, R. P. Linstead u. A. R. Lowe, Journ. chem. Soc. London **1934**, 1017.

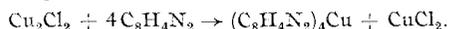
3) R. P. Linstead u. A. R. Lowe, Journ. chem. Soc. London **1934**, 1022.

intensiv farbige Körper. Die Reaktionsprodukte stellen eine wohldefinierte Verbindungsklasse dar. Sie wurden Phthalocyanine genannt und es wurde ihnen die allgemeine Struktur der Formel III zuerkannt<sup>4)</sup>.

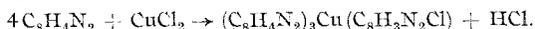
In vielen der früheren Arbeiten beschäftigten wir uns mit Magnesium- und Eisen-phthalocyaninen; es zeigte sich indes, daß diese Verbindungen schwer rein zu erhalten sind. Bei den ersteren ist die Neigung zur Bildung von Anlagerungsverbindungen mit Lösungsmitteln zu groß; in den letzteren wechselt das Metall seine Wertigkeit sehr leicht. Wir fanden aber bald eine Reihe anderer metallischer Phthalocyanine mit besseren Eigenschaften. Die Kupfer-Verbindung konnte besonders glatt dargestellt und gereinigt werden<sup>5)</sup>, und die metallfreie Stammsubstanz, das Phthalocyanin, wurde mit Hilfe verschiedener Methoden erhalten<sup>2)</sup> <sup>3)</sup>. Es wurde sichergestellt, daß die einfachen Metallverbindungen, die bei der Einwirkung eines zweiwertigen Metalls X, auf Phthalonitril oder *o*-Cyan-benzamid gebildet werden, die allgemeine Formel  $(C_{32}H_{16}N_8)_4 \cdot X$  oder  $PcX$  besitzen. Sie entstehen daher aus Phthalonitril durch Addition eines Atoms des Metalls X an vier Moleküle Phthalonitril  $(C_8H_4N_2)$ , während beim *o*-Cyan-benzamid vier Moleküle Wasser abzuspalten sind.

Das Metall haftet in diesen Verbindungen teilweise sehr fest. So gelingt es zum Beispiel nur äußerst schwer, das Kupfer und das Eisen ohne Zerstörung des Moleküls herauszunehmen. Andererseits lassen sich Magnesium und Natrium aus den Phthalocyaninen ohne viel Umstände entfernen. Erst kürzlich konnte gezeigt werden, daß Natrium-phthalocyanin, das gegen höhere Alkohole ziemlich beständig ist, sein Metall in Berührung mit Methanol bei Zimmertemperatur quantitativ und fast augenblicklich verliert<sup>6)</sup>. Bei diesen Reaktionen entsteht immer das Phthalocyanin  $C_{32}H_{16}N_8 \cdot H_2$ . Es gleicht in Farbe und allgemeinen Eigenschaften seinen Metallderivaten und kann durch Einwirkung von Metallen oder geeigneten Metallsalzen in hochsiedenden Lösungsmitteln in jene umgewandelt werden.

Die direkte Bildung von Metall-phthalocyaninen aus Phthalonitril ist bemerkenswert wegen der Anwendbarkeit der verschiedensten metallischen Reagenzien und der großen Anzahl von möglichen Umsetzungen, die das Metall zur Phthalocyaninbildung veranlassen können. So reagiert Cuprochlorid bei 170° folgendermaßen:



Bei Verwendung von Cuprochlorid erfolgt die Bindung des Kupfers nur unter gleichzeitiger Chlorierung:



Die Verbindung enthält das Chlor in einem Benzolring in Stellung 4 (Zählung wie bei der Phthalsäure) und nicht mit Metall verbunden<sup>5)</sup> <sup>7)</sup>. Bleiglätte liefert mit Phthalonitril Blei-phthalocyanin (PbPc) in guter Ausbeute; der Sauerstoff wird offenbar zur Oxydation irgend eines Zwischenproduktes verbraucht. Natriumalkoholate geben leicht Dinatrium-phthalocyanin ( $Na_2Pc$ ); das Schicksal des Alkoxy-Restes ist unbekannt. Mehr als zweiwertige Metalle können auch Phthalocyanin-Derivate bilden, von denen die-

<sup>4)</sup> R. P. Linstead, Brit. Assoc. Reports, 1933.

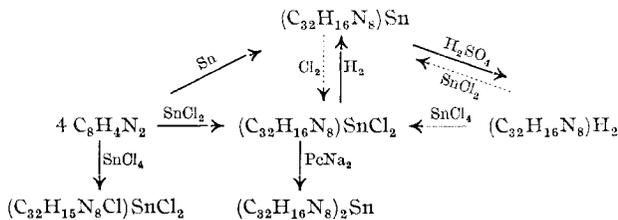
<sup>5)</sup> C. E. Dent u. R. P. Linstead, Journ. chem. Soc. London **1934**, 1027.

<sup>6)</sup> C. E. Dent, Journ. chem. Soc. London **1938**, 546.

<sup>7)</sup> P. A. Barrett u. R. P. Linstead, unveröffentlicht.

jenigen des Aluminiums und des Zinns<sup>8)</sup> am meisten interessieren. Aluminiumchlorid setzt sich mit Phthalocyanin in siedendem Chinolin zu Chloraluminium-phthalocyanin,  $\text{Pc} \cdot \text{AlCl}$ , um, in welchem das Chlor ans Metall gebunden und durch Alkalien oder Schwefelsäure entfernbare ist. Andererseits entsteht aus Aluminiumchlorid und Phthalonitril ein Aluminiumfarbstoff, der das Chlor in zwei verschiedenen Bindungsarten enthält. Ein Teil davon ist labil und mit dem Metall verknüpft wie in der eben erwähnten Substanz. Der andere Teil sitzt fest als Substituent in einem Benzolkern. Diese Verbindung ist daher als Chloraluminium-chlor-phthalocyanin,  $(\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2)_3(\text{C}_8\text{H}_3\text{N}_2\text{Cl})\text{AlCl}$ , zu formulieren.

Die Phthalocyaninderivate des Zinns sind noch komplizierter und interessanter. Folgende Reaktionen wurden beobachtet, von denen die mit einem gestrichelten Pfeil bezeichneten noch von Sekundärreaktionen begleitet sind:



Bei geeigneten hohen Temperaturen besteht eine große Neigung zur Bildung von Metall-phthalocyaninen aus den auftretenden Zwischenprodukten. Ein interessantes neues Verfahren wurde in den Laboratorien der Imperial Chemical Industries Ltd.<sup>9)</sup> entdeckt, nach dem die Umsetzung von Phthalsäure-anhydrid mit Harnstoff und einem metallischen Reagens in Gegenwart gewisser Katalysatoren herbeigeführt wird.

Im ganzen haben wir die Phthalocyaninderivate folgender 26 Elemente dargestellt:

Gruppe			
I	II	III	IV
Wasserstoff	Beryllium	Aluminium	Zinn
Lithium	Magnesium		
Natrium	Calcium Zink		
Kalium Kupfer	Barium Cadmium		
Silber	Quecksilber		
			Blei

Gruppe			
V	VI	VII	VIII
Vanadium	Chrom	Mangan	Eisen, Kobalt, Nickel
Antimon	Molybdän		Palladium
			Platin

<sup>8)</sup> P. A. Barrett, C. E. Dent u. R. P. Linstead, Journ. chem. Soc. London **1936**, 1719.

<sup>9)</sup> Engl. Pat. 464126; 464673; 476243.

Es ist einleuchtend, daß Phthalocyanin ähnliche Koordinationsverbindungen zu bilden vermag wie Acetylaceton. Diese gleichen sich im allgemeinen in ihren physikalischen Eigenschaften und in ihrer Stabilität. Je nach der Natur des Metallatoms treten indes deutliche Unterschiede auf, so daß man die Metall-phthalocyanine in 3 Hauptgruppen einteilen kann:

1) Die Salze, wie die Verbindungen mit Natrium, Calcium und Quecksilber. Sie sind amorphe Pulver, die in organischen Lösungsmitteln unlöslich und nicht sublimierbar sind. Das Metall kann durch verdünnte Säuren oder manchmal durch hochsiedende organische Lösungsmittel entfernt werden.

2a) Die stabilen kovalenten Koordinationsverbindungen, wie die Derivate des Kupfers, Zinks und Platins. Diese lösen sich in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln und kristallisieren in monoklinen Nadeln. Sie sind zwischen 500—600° als spitze metallisch glänzende Nadeln sublimierbar. Gegen kalte konzentrierte Schwefelsäure und heiße Alkalien sind sie beständig, und das Metall kann nicht ohne Zersetzung des ganzen Komplexes entfernt werden. Besonders augenfällig ist die Widerstandsfähigkeit des Platin-phthalocyanins in dampfförmigem Zustand bei über 500°, obwohl es 28% Metall enthält.

2b) Die labilen kovalenten Koordinationsverbindungen, wie die Derivate des Magnesiums, Mangans und Zinns. Diese sind umkristallisierbar und sublimierbar wie die stabilen kovalenten Verbindungen; das Metall wird aber durch Säuren verhältnismäßig leicht entfernt.

Von den anderen Eigenschaften der Metall-phthalocyanine möchte ich nur einige anomale Löslichkeitserscheinungen erwähnen, welche wir beobachtet haben. So löst sich Eisen-phthalocyanin (FePc) leicht in Anilin und anderen Basen unter Bildung von Solvaten<sup>1)</sup><sup>10)</sup>. Ebenso ist Dilithiumphthalocyanin (Li<sub>2</sub>Pc) in Alkoholen und in Aceton leicht löslich. Diese Eigenschaft hat sich vor kurzem zur Darstellung von unlöslichen Metall-phthalocyaninen bei Zimmertemperatur als recht wertvoll erwiesen. So reagiert eine alkoholische Lösung von Lithium-phthalocyanin mit Bleiacetat oder Mercurichlorid augenblicklich unter Fällung von Blei- bzw. Quecksilber-phthalocyanin.

Es erhob sich nun eine Frage von genereller Bedeutung: Ist die Fähigkeit zur Bildung von phthalocyaninartigen Verbindungen eine allgemeine Eigenschaft der 1,2-Dinitrile? Zu deren Beantwortung prüften wir eine große Anzahl kernsubstituierter Phthalonitrile<sup>11)</sup> und Stickstoff-Derivate von *ortho*-Dicarbonsäuren der Naphthalin- und heterocyclischen Reihe. Alle zehn möglichen Dicyan-naphthaline wurden dargestellt, aber erwartungsgemäß gaben nur die 1,2- und 2,3-Isomeren metallhaltige Farbstoffe vom Typus der Phthalocyanine<sup>12)</sup>. Bemerkenswerterweise erhielten wir mit 1,8-Dicyan-naphthalin keine derartige Verbindung trotz der allgemeinen Ähnlichkeit der Stammsäuren Naphthalsäure und Phthalsäure. Dieses Ergebnis steht mit der Phthalocyaninformel III in Einklang, welche auf die 1,8-Naphthalinreihe nicht anwendbar ist.

<sup>10)</sup> P. A. Barrett, D. A. Frye u. R. P. Linstead, Journ. chem. Soc. London **1938**, 1157.

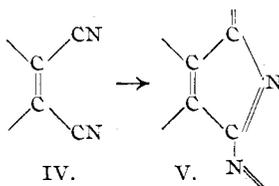
<sup>11)</sup> J. A. Bilton, C. E. Dent, D. A. Frye u. R. P. Linstead, unveröffentlicht.

<sup>12)</sup> E. F. Bradbrook u. R. P. Linstead, Journ. chem. Soc. London **1936**, 1739, 1744.

In der heterocyclischen Reihe lagen die Verhältnisse verwickelter. Aus theoretischen Gründen konnte erwartet werden, daß phthalocyaninartige Verbindungen aus heterocyclischen *ortho*-Dinitrilen nur unter folgenden Bedingungen gebildet werden:

1) Zwischen den beiden die Nitrilgruppe tragenden Kohlenstoffatomen muß eine Doppelbindung liegen oder leicht dorthin wandern können.

2) Die von dem Ringschluß IV  $\rightarrow$  V abhängige Farbstoffbildung kann nur stattfinden, wenn das heterocyclische System leicht derartige Ringschlüsse erlaubt wie zum Beispiel die Bildung von Anhydriden aus den entsprechenden Dicarbonsäuren.



3) Das Nitril muß eine beträchtliche Hitzebeständigkeit besitzen, damit bis zur Erreichung der Reaktionstemperatur keine sekundäre Zersetzung eintritt. Es dürfen keine anderen reaktiven Zentren vorhanden sein, welche die Umsetzungsneigung des metallischen Reagenses auf sich lenken oder die ketylartigen Metallverbindungen, die vermutlich die ersten Zwischenprodukte darstellen, zersetzen könnten. Zehn heterocyclische Systeme wurden geprüft<sup>13)</sup>. Die Ergebnisse stimmten, soweit eine klare Entscheidung getroffen werden konnte, mit den entwickelten Vorstellungen überein. Phthalocyaninähnliche Verbindungen konnten von Derivaten folgender Dicarbonsäuren erhalten werden: Thiophen-(2.3), Thionaphthen-(2.3), Pyridin-(2.3) und Pyrazin-(2.3). Die Produkte gleichen den entsprechenden Metall-phthalocyaninen. Die metallfreie Verbindung aus Pyridin-dicarbonsäure-(2.3) ist spektroskopisch fast identisch mit Phthalocyanin.

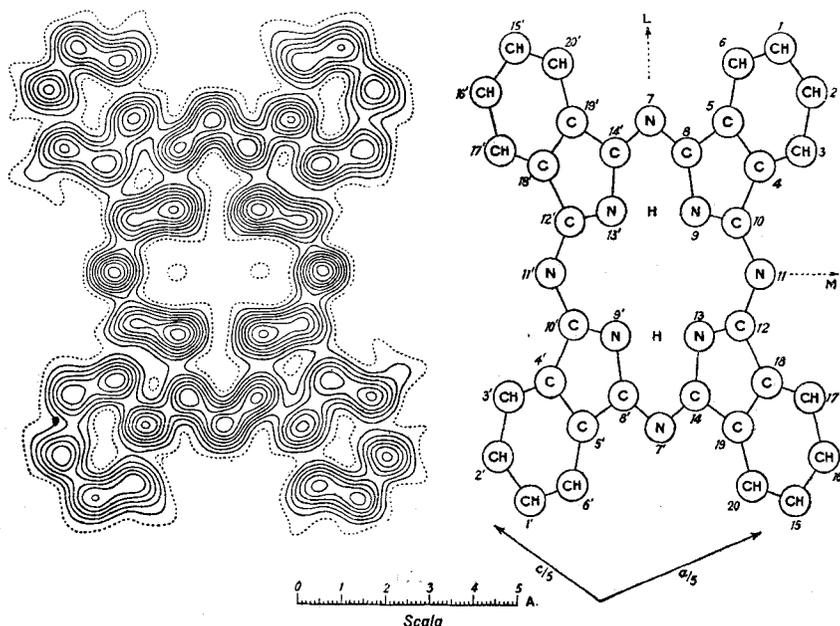
Natürlich sind viele Variationen des typischen Baus der Verbindungen möglich; Beispiele von besonders charakteristischen Modifikationen möchte ich später noch anführen.

Struktur. Die Struktur III wurde für die Phthalocyanine im Jahre 1933<sup>4)</sup><sup>14)</sup> vorgeschlagen; sie wurde vor allem gestützt durch die Synthese, durch quantitative Oxydationen und durch die Ausschließung anderer Möglichkeiten. Die Formel besteht aus 4 Ecken mit Isoindolkernen, die durch Stickstoffatome verbunden sind, so daß der mittlere Teil einen 16-gliedrigen Ring darstellt. Innerhalb dieses Ringes befinden sich 2 Imino-Wasserstoffatome, die durch Metalle ersetzbar sind. Infolgedessen müssen die Moleküle des Phthalocyanins und seiner einfachen Metall-Derivate einen planaren Bau besitzen. Diese Struktur stellte J. M. Robertson<sup>15)</sup> mit Hilfe der Röntgen-Untersuchung vollkommen sicher. Damit wurde der Bau eines organischen Moleküls zum erstenmal mittels dieser Methode auf absolut direktem Wege bestimmt. Obwohl die Intensitäten der X-Strahlen-Reflexionen gemessen

<sup>13)</sup> R. P. Linstead, E. G. Noble u. J. M. Wright, Journ. chem. Soc. London **1937**, 911; J. A. Bilton u. R. P. Linstead, Journ. chem. Soc. London **1937**, 922.

<sup>14)</sup> C. E. Dent, R. P. Linstead u. A. R. Lowe, Journ. chem. Soc. London **1934**, 1033. <sup>15)</sup> Journ. chem. Soc. London **1935**, 615; **1936**, 1195.

werden können, ist die vollkommene Röntgen-Analyse gewöhnlich deshalb so schwierig, weil die Interferenzintensitäten nicht direkt in Elektronendichten übertragen werden können, da die Phasenkonstanten unbekannt sind und im allgemeinen nur durch Probieren (trial and error) ermittelt werden können. Beim Phthalocyanin wurde diese Schwierigkeit durch den Vergleich der entsprechenden Reflexionen des Nickel-phthalocyanins und der metallfreien Verbindung überwunden. Man wußte, daß das Nickel im Symmetriezentrum des Moleküls anwesend war, und sein Beitrag zur Reflexion der Röntgenstrahlen müßte dieser Lage entsprechen. Zur Auswertung der Analyse brauchte man nicht mit der Gegenwart von Atomen in diskreter Lage zu rechnen. Das Ergebnis zeigt Abbild. 1 in Form einer Elektronendichteprojektion des Moleküls, projiziert in Richtung der *b*-Achse des Krystals.



Abbild. 1.

Das Phthalocyanin-Molekül in Richtung der *b*-Achse projiziert. Die Molekülebene ist gegen die Projektionsebene geneigt, und zwar bildet die *M*-Richtung einen Winkel von  $46^\circ$  mit der *b*-Achse und die *L*-Richtung einen von  $2.3^\circ$ . Jede Umrißlinie bedeutet einen Dichte-Zuwachs von 1 Elektron auf  $1 \text{ \AA}^2$ ; die punktierte Linie entspricht der [Dichte 1 Elektron auf  $1 \text{ \AA}^2$ .

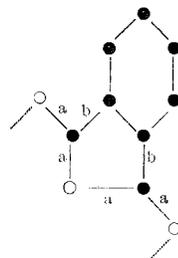
Jede Umrißlinie bedeutet einen Zuwachs der Elektronendichte um 1 Elektron auf  $1 \text{ \AA}$  im Quadrat. Es ist von besonderer Wichtigkeit, daß beide in Versuchsführung und Auswertung vollkommen voneinander unabhängige Methoden zu demselben Bild von dem Molekül führen sollten, ein Zeichen dafür, daß beide korrekt und richtig sind.

Die Röntgenstrahlen-Analyse lieferte eine Anzahl weiterer interessanter Tatsachen. Es erwies sich, daß die Moleküle des Phthalocyanins und seines

Nickelderivats Flächen im Ausmaß von einigen Hundert Ångström-Einheiten sind, in Übereinstimmung mit den Folgerungen aus allgemeinen stereochemischen Grundsätzen. Die Moleküle der Phthalocyaninderivate des Berylliums, Mangans, Eisens, Kobalts, Kupfers und Platins sind zentrisch-symmetrisch. Infolgedessen liegen die Metallatome in derselben Ebene wie die vier Stickstoffatome, die mit ihnen verbunden sind; diese zwei- und koordinativ vierwertigen Metalle befinden sich in einem System mit ebener Symmetrie. Man erkennt, daß der starre organische Teil in diesen Verbindungen seine sterischen Gegebenheiten dem Metall aufzwingt, und daß eine ebene Symmetrie bei koordinativ vierwertigen Metallen häufiger vorkommt, als man früher angenommen hat<sup>16)</sup>.

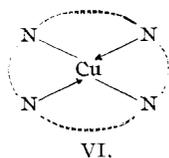
Die von Robertson<sup>15)</sup> gemessenen interatomaren Abstände sind auch sehr interessant. Sie sind in Abbild. 2 angedeutet. Die Länge der C—N-Bindungen a des großen Ringes wurde zu  $1.34 \pm 0.03 \text{ \AA}$  bestimmt, diejenige der C—C-Bindungen b zwischen dem großen Ring und den Benzolkernen ist  $1.49 \pm 0.03 \text{ \AA}$ , der Abstand in den Benzolkernen beträgt  $1.39 \text{ \AA}$ . Die b-Bindungen gleichen also sehr derjenigen, die die beiden Ringe im Diphenyl verbindet. Die a-Bindungen sind alle genau gleich lang, und es liegt kein Anhaltspunkt vor, der für einen Unterschied infolge der abwechselnden einfachen und doppelten Bindungen nach Formel III in der üblichen Schreibweise sprechen würde. Der große Ring des Phthalocyanins und seiner Metallderivate gleicht daher einem aromatischen Kern, und die Moleküle sind Resonanzhybride vom Pauling-Typ. Dies steht in Übereinstimmung zu anderen physikalischen Befunden, dem scharfbandigen Spektrum<sup>17)</sup> und der diamagnetischen Anisotropie der Krystalle<sup>18)</sup>. Aus letzterem darf man schließen, daß vierzehn von den Valenzelektronen der Atome im großen Ring sich auf ebenen Bahnen bewegen, deren Gestalt annähernd derjenigen des großen Ringes gleicht.

Für die allgemeine Auffassung über den Molekülbau bestehen auch viele rein chemische Anhaltspunkte. Wenn das Kupfer-phthalocyanin ein symmetrisches Resonanzhybrid ist, wird das Kupferatom von allen vier Isoindol-Stickstoffatomen gleichmäßig festgehalten; befinden sich dagegen die doppelten und einfachen Bindungen in bestimmten Lagen, so ist das Metall durch einfache Valenzbindungen mit zwei Stickstoffatomen, durch Koordinations-

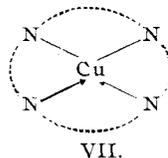


Abbild. 2.

● = C ○ = N



VI.



VII.

bindungen mit den beiden anderen verbunden. Dann wären die durch Formel VI und VII angedeuteten Isomeren zu erwarten. Solche sind aber

<sup>16)</sup> R. P. Linstead u. J. M. Robertson, Journ. chem. Soc. London **1936**, 1736.

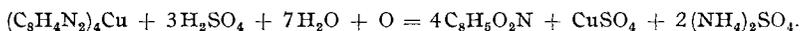
<sup>17)</sup> J. S. Anderson, E. F. Bradbrook, A. H. Cook u. R. P. Linstead, Journ. chem. Soc. London **1938**, 1151.

<sup>18)</sup> K. Lonsdale, Proceed. Roy. Soc. London (A) **159**, 149 [1937].

nicht aufgefunden worden. Ebenso stimmt die Tatsache, daß das freie Phthalocyanin nur in einer Form vorkommt, mit seiner Natur als Resonanzhybrid überein, in welchem jedes Wasserstoffatom gleichmäßig zwischen zwei Stickstoffatomen gebunden ist.

Schließlich ist es uns trotz vieler Versuche<sup>8) 10)</sup> nicht gelungen, irgendwelche *N*-Methyl-Derivate des Phthalocyanins darzustellen, die durch Substitution der sauren Stickstoffatome hätten gebildet werden können. So reagiert das Dilithium-phthalocyanin, das sich mit Metallhalogeniden augenblicklich umsetzt, nicht mit Alkylhalogeniden, außer unter ganz energischen Bedingungen, wobei metallfreies Phthalocyanin entsteht. Diese Widerstandsfähigkeit gegen die Alkylierung ist der Tatsache zuzuschreiben, daß eine Alkylgruppe nicht an zwei Stickstoffatome anteilmäßig gebunden werden kann und daher eine Resonanz unmöglich ist. Einem Dialkyl-phthalocyanin würde infolgedessen, falls es überhaupt existenzfähig wäre, die enorme Resonanzenergie des Phthalocyanins fehlen, und es wäre wohl verhältnismäßig instabil.

Von den Eigenschaften der Phthalocyanine und seiner Derivate will ich nur drei anführen. Erstens seine Oxydierbarkeit: Phthalocyanine werden durch saure Oxydationsmittel, wie Salpetersäure, saures Permanganat, Cerisulfat in Schwefelsäure, leicht angegriffen, unter Bildung von Phthalimid und Ammoniumsalz. Die Reaktion mit Cerisulfat verläuft quantitativ und kann zur Analyse dienen:



Zweitens, die Umsetzung mit Halogenen. Phthalocyanin und seine Derivate addieren bei Zimmertemperatur leicht Chlor und Brom; die Reaktion ist umkehrbar<sup>19)</sup>. Der anfänglichen Addition folgt die Substitution, besonders unter energischen Bedingungen und in Gegenwart eines Katalysators. Diese Substitution findet in den Benzolkernen statt, die unter geeigneten Bedingungen vollkommen oder beinahe vollkommen halogeniert werden können. Die Substitution tritt vorzugsweise in den 4- und 5-Stellungen ein<sup>19)</sup>.

Es konnte gezeigt werden, daß Phthalocyanin und ein Teil seiner Metallverbindungen Katalysator-Wirkung besitzen. Polanyi und seine Mitarbeiter<sup>20)</sup> entdeckten, daß sowohl metallfreies als auch Kupfer-phthalocyanin imstande sind, molekularen Wasserstoff zu aktivieren und die Umwandlung von *para*-Wasserstoff in normalen zu katalysieren. Vor kurzem hat A. H. Cook<sup>21)</sup> beobachtet, daß Eisen-phthalocyanin und verwandte Verbindungen ganz ähnliche katalytische Eigenschaften besitzen wie Hämin und andere eisenhaltige Verbindungen der Porphyringruppe. So zeigt jenes Katalase- und Oxydase-Eigenschaften und vermag die Zersetzung von organischen Peroxyden und die Chemoluminescenz-Oxydation des Luminols zu katalysieren. Diese Aktivität wird vom Metallatom verursacht. Cook<sup>22)</sup> hat, wie auch

<sup>19)</sup> P. A. Barrett, E. F. Bradbrook, C. E. Dent u. R. P. Linstead, unveröffentlicht.

<sup>20)</sup> M. Calvin, E. G. Cockbain u. M. Polanyi, Trans. Faraday Soc. **32**, 1436, 1443 [1936].

<sup>21)</sup> Journ. chem. Soc. London **1938**, 1761 usw.

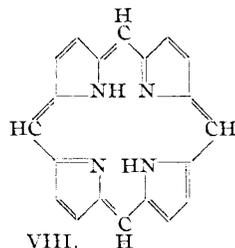
<sup>22)</sup> A. H. Cook, Journ. chem. Soc. London **1938**, 1845.

schon Helberger und Hevér<sup>23)</sup> unabhängig davon gezeigt haben, gefunden, daß die Phthalocyanin-Verbindungen des Magnesiums und anderer Metalle der Gruppe II durch organische Peroxyde bei ungefähr 180° unter Emission eines lebhaften roten Lumineszenzlichtes oxydiert werden. Ähnliche Beobachtungen wurden bei Magnesium- und Zink-Derivaten anderer makrocyclischer Pigmente, zum Beispiel beim Chlorophyll<sup>24)</sup>, gemacht.

Anwendung als Farbstoffe. Einige Vertreter dieser Klasse haben technische Anwendung als Farbstoffe gefunden. Sie sind wertvoll infolge ihrer Färbekraft und der Brillanz der Schattierungen, verbunden mit einer einzigartigen Echtheit gegen Licht, Hitze, Alkalien und Säuren, und infolge der Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Unter den im Handel befindlichen Farbstoffen seien erwähnt: Monastral Fast Blue BS und GS (I. C. I.), Monastral Fast Green GS (I. C. I.) und Heliogenblau B (I. G.). Es wurden auch Fortschritte in der Herstellung löslicher Derivate gemacht, die in der Lackfabrikation und Cellulosefärberei verwendbar sind.

Von besonderem Interesse ist die weitgehende Ähnlichkeit der Struktur der Phthalocyanine mit derjenigen, die allgemein dem Porphin (VIII), dem Stammkörper der natürlichen Farbstoffe der Porphyringruppe zugeschrieben wird.

Diese von William Küster vorgeschlagene Formel ist von Hans Fischer auf Grund seiner klassischen Untersuchungen auf diesem Gebiet bestätigt worden. Bekanntlich liegt dem Hämin, dem Chlorophyll und der Katalase, die für die Lebensvorgänge von so grundlegender Bedeutung sind, dieses Bauprinzip zugrunde.



Der schlüssige Beweis, daß im Phthalocyanin ein ähnliches stabiles Ringsystem vorliegt, ist eine weitere Stütze für die Richtigkeit der Küster-Fischerschen Porphinformel und es bestehen, wie wir bereits betont haben<sup>14) 25)</sup>, auch viele Parallelen zwischen den chemischen und physikalischen Eigenschaften der beiden Gruppen. In den letzten Jahren wurde eine Anzahl von Stoffen entdeckt, die ähnliche Ringsysteme besitzen; man kann diese Verbindungen in einer großen Gruppe zusammenfassen, für welche ich die Bezeichnung „makrocyclische Farbstoffe“ vorschlage, wegen des großen Ringes, der ihr charakteristisches Baumerkmal bildet (IX). Sie enthalten alle vier Pyrrolringe, die durch vier Brückenatome oder Atomgruppen, X, verknüpft sind. Diese können Methin- oder substituierte Methingruppen oder Stickstoffatome sein. Die Pyrrolringe können in  $\beta$ -Stellung mit aromatischen oder heterocyclischen Ringen ortho-kondensiert oder durch Alkyl- oder Arylreste substituiert sein. Nach der üblichen von Helberger<sup>26)</sup> vorgeschlagenen Nomenklatur werden makrocyclische Farbstoffe mit Stickstoff als Brückenatom X Azaporphine genannt. Der systematische Name für Phthalocyanin wäre also Tetrabenzo-tetrazaporphin.

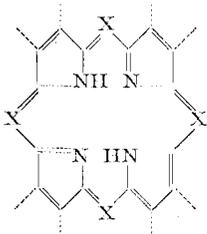
<sup>23)</sup> J. H. Helberger u. D. B. Hevér, B. **72**, 11 [1939].

<sup>24)</sup> J. H. Helberger, Naturwiss. **26**, 316 [1938]; P. Rothmund, Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 2005 [1938].

<sup>25)</sup> R. P. Linstead, Annu. Rep. Prog. Chem. **32**, 359 [1935].

<sup>26)</sup> A. **529**, 205 [1937].

Meiner Ansicht nach werden sich noch alle diese Verbindungen einschließlich der Porphyrine als Resonanzhybride ohne festliegende doppelte und einfache Bindungen erweisen<sup>27)</sup>.



IX. Allgemeine Formel für makrocyclische Farbstoffe.

Das erste Bindeglied zwischen den Porphyrinen und den Phthalocyaninen ergab sich aus Arbeiten von Hans Fischer und seiner Schule<sup>28)</sup>, die verschiedene Aza-porphine oder Imido-porphine entdeckten, welche sowohl Stickstoff als auch Methin-Brücken enthielten. Im Jahre 1937 wurden Verbindungen mit dem symmetrischen Tetra-aza-porphin-Ringsystem (IX, X = N) sowohl in München als auch in London dargestellt. Fischer und Endermann erhielten Tetra-aza-ätioporphyrin aus Opsopyrrol<sup>29)</sup>, A. H. Cook Okta-phenyl-tetra-azaporphin durch Erhitzen von Diphenyl-maleinsäurenitril mit metallischen

Reagenzien<sup>30)</sup>. Dieses Verfahren entspricht ganz dem zur Darstellung von Phthalocyanin angewandten.

Die verschiedenen Tetrabenz-aza-porphine schließen sich der Phthalocyaninstruktur noch näher an. In den letzten zwei Jahren wurden alle möglichen Vertreter dargestellt, in welchen die vier Brückenstickstoffatome des Phthalocyanins nacheinander durch 1, 2, 3 und 4 Methingruppen ersetzt sind. Körper dieser Art wurden zuerst von J. H. Helberger<sup>26)</sup> und C. E. Dent<sup>31)</sup> beschrieben, und Helberger und Mitarbeiter haben seither verschiedene andere Beispiele in einer Reihe interessanter Arbeiten veröffentlicht<sup>32)</sup>. Auch ich habe seit mehreren Jahren diese Verbindungsgruppe untersucht; ein eingehender Bericht über unsere Arbeiten auf diesem Gebiet wird in Bälde erscheinen. Die von den verschiedenen Bearbeitern benutzten synthetischen Methoden sind sehr verschieden. Es würde zu weit führen, sie hier alle zu beschreiben; die erhaltenen Verbindungen scheinen im wesentlichen dieselben zu sein. Die verschiedenen Tetrabenz-aza-porphine sind einander so ähnlich, daß ihre Trennung Schwierigkeiten bereitet. Wir haben von allen macrocyclischen Farbstoffen einheitliche Präparate erhalten, ausgenommen von Tetrabenz-diaza-porphin, und ihre Struktur durch quantitative Oxydation<sup>33)</sup> sichergestellt. Die Farbstoffe zeigen in ihrem Verhalten gegen Oxydationsmittel charakteristische Unterschiede, zum Beispiel bei den durch Einwirkung von Salpetersäure auf ihre Lösungen in Schwefelsäure auftretenden Farben. Die Methinbrücken enthaltenden Farbstoffe sind schwerer

<sup>27)</sup> R. P. Linstead, *Annu. Rep. Progr. Chem.* **34**, 383 [1937].

<sup>28)</sup> H. Fischer, H. W. Haberland u. A. Müller, *A.* **521**, 122 [1936]; H. Fischer u. W. Friedrich, *A.* **523**, 154 [1936]; W. Metzger u. H. Fischer, *A.* **527**, 1 [1937]; H. Fischer u. A. Müller, *A.* **528**, 1 [1937].

<sup>29)</sup> H. Fischer u. F. Endermann, *A.* **531**, 245 [1937].

<sup>30)</sup> A. H. Cook u. R. P. Linstead, *Journ. chem. Soc. London* **1937**, 929.

<sup>31)</sup> C. E. Dent, *Journ. chem. Soc. London* **1938**, 1.

<sup>32)</sup> J. H. Helberger u. A. v. Rebay, *A.* **531**, 279 [1937]; J. H. Helberger, A. v. Rebay u. D. B. Hevér, *A.* **533**, 197 [1938]; J. H. Helberger u. D. B. Hevér, *A.* **536**, 173 [1938].

<sup>33)</sup> P. A. Barrett, R. P. Linstead, F. G. Rundall u. G. A. P. Tuey, unveröffentlicht.

oxydabel; unter geeigneten Bedingungen werden jedoch die Brückenkohlenstoffatome vollkommen als Kohlendioxyd abgespalten. Eine vorläufige Untersuchung von Tetrabenz-triaza-porphin ergab, daß dieses in bezug auf die Reflexion der Röntgenstrahlen vom Phthalocyanin nicht zu unterscheiden ist.

Wie Helberger gefunden hat, bestehen interessante Unterschiede in der Stabilität der Metallderivate der verschiedenen Benz-aza-porphine und höchst charakteristische Verschiedenheiten in den Absorptionsspektren. Die Tafel zeigt meine letzten Ergebnisse der Absorptionsspektren der Kupferderivate des Phthalocyanins, Tetrabenz-triaza-porphins, Tetrabenz-monoaza-porphins und Tetrabenz-porphins. Ähnlichen Unterschieden, vor allem im Auftreten intensiver Banden im Violett bei den Verbindungen mit 3 und 4 Methinbrücken begegnet man auch bei den metallfreien Gliedern und anderen metallhaltigen Derivaten; darauf kann jedoch heute nicht näher eingegangen werden.

Maxima der Absorptionsspektren der Kupferderivate makrocyclischer Farbstoffe in Chlornaphthalin.

Anzahl der —CH-Glieder		Maxima							
0	Cu-Phthalocyanin . . . . .	λ (Å)	6830	6480	6120	5820	5640		
			log ε	5.36	4.70	4.77	4.11	4.00	
1	Triaza . . . . .	λ (Å)	6840	6550	6270	6140	6000	4460	
			log ε	5.21	5.01	4.58	4.57	4.49	3.85
3	Monoaza . . . . .	λ (Å)	6780	6510	6300	5980	5740	4620	4220
			log ε	4.17	5.01	4.89	4.25	4.11	3.75
4	Cu-Tetrabenzporphin . . . . .	λ (Å)	6700	6280	6120	6040	5780	4260	
			log ε	4.50	5.22	4.71	4.63	4.33	5.40

Wir können zusammenfassen, daß diese makrocyclischen Farbstoffe eine neue Klasse organischer Verbindungen darstellen von eigenartigem, komplexem Molekülbau mit wundervoller Symmetrie. Für die weitere Erforschung auf organisch-physikalisch- und biologisch-chemischem Gebiet eröffnet sich ein weites Arbeitsfeld.