

Synthese und Eigenschaften von (Phthalocyaninato)germanium-Schwefel-Verbindungen

Konrad Fischer und Michael Hanack *

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen,
Lehrstuhl für Organische Chemie II,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 21. September 1982

$\text{PcGe}(\text{OH})_2$ (**7**) reagiert mit Thiophenol und 4-Methylthiophenol zu den (Phthalocyaninato)germanium-Schwefel-Verbindungen $\text{PcGe}(\text{SR})_2$ (**5a** und **b**). Ein Produkt der Zusammensetzung $[\text{PcGeS}]_n$ (**2**) konnte auf zwei Wegen erhalten werden: sowohl durch Reaktion von **7** mit H_2S unter Druck, als auch bei der Umsetzung von **7** mit Triphenylsilanthiol (**9**). Gegenüber $[\text{PcGeO}]_n$ (**1b**) zeigen polykristalline Proben von **2** keine merkliche Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit.

Synthesis and Properties of (Phthalocyaninato)germanium Sulfur Compounds

$\text{PcGe}(\text{OH})_2$ (**7**) reacts with thiophenol and 4-methylthiophenol to form the (phthalocyaninato)germanium sulfur compounds $\text{PcGe}(\text{SR})_2$ (**5a** and **b**). A product with the composition $[\text{PcGeS}]_n$ (**2**) was obtained in two ways: By the reaction of **7** with H_2S under pressure and through the reaction of **7** with triphenylsilanthiol (**9**). In comparison with $[\text{PcGeO}]_n$ (**1b**) polycrystalline samples of **2** do not show a pronounced increase of electrical conductivity.

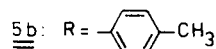
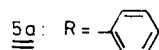
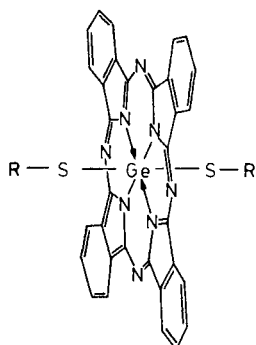
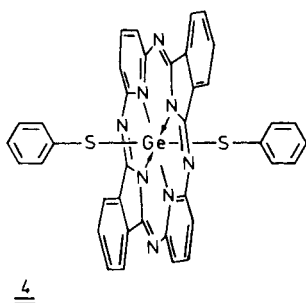
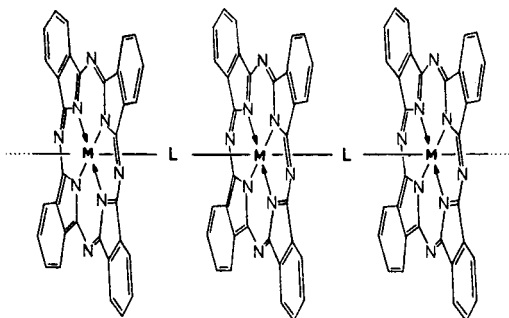
Sauerstoffüberbrückte polymere Phthalocyanine **1a–c** mit Silicium, Germanium und Zinn als Zentralatom wurden erstmalig von Kenney und Mitarbb. beschrieben^{1,2}. Diese Verbindungsklasse ist insbesondere wegen ihrer elektrischen Eigenschaften von Interesse, da nach Dotierung mit Iod und anderen Oxidationsmitteln wie *o*- und *p*-Chloranil (*o*-CA, *p*-CA), 2,3-Dichlor-4,5-dicyan-*p*-chinon (DDQ) und Tetracyanethylen (TCNE)³ beachtliche spezifische elektrische Leitfähigkeiten bis zu $10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ gefunden wurden⁴.

Über den Mechanismus der elektrischen Leitfähigkeit bei diesen Verbindungen ist wenig bekannt. Wir versuchten durch die Synthese des analogen (Phthalocyaninato)- μ -thio-germaniums(IV) (**2**) weitere experimentelle Daten zu gewinnen, die Hinweise auf den Leitfähigkeitsmechanismus geben können. Schwefel anstelle von Sauerstoff als Brückenligand könnte durch seine weichere Elektronenhülle und gegebenenfalls durch eine d-Orbitalbeteiligung bei der Germanium-Schwefel-Bindung die elektrische Leitfähigkeit des undotierten und dotierten Polymeren erhöhen.

Bisher wurden nur wenige Germanium-Schwefel-Verbindungen mit Germanium in quasi-oktaedrischer Anordnung beschrieben. Dazu gehört z. B. (Hemiporphyrinato)bis(thiophenolato)germanium(IV) (**4**)⁵. Wir berichten hier erstmalig über die Synthese von monomeren (Phthalocyaninato)germanium-Schwefel-Verbindungen **5**

sowie über die Synthese von $[\text{PcGeS}]_n$, dem wir aufgrund der uns bisher zugänglichen Daten in Analogie zu **1a** die Polymerstruktur **2** zuordnen.

	M	L
<u>1a</u>	Si	-O-
<u>1b</u>	Ge	-O-
<u>1c</u>	Sn	-O-
<u>2</u>	Ge	-S-
<u>3</u>	Ge	-S-C ₆ H ₄ -S-

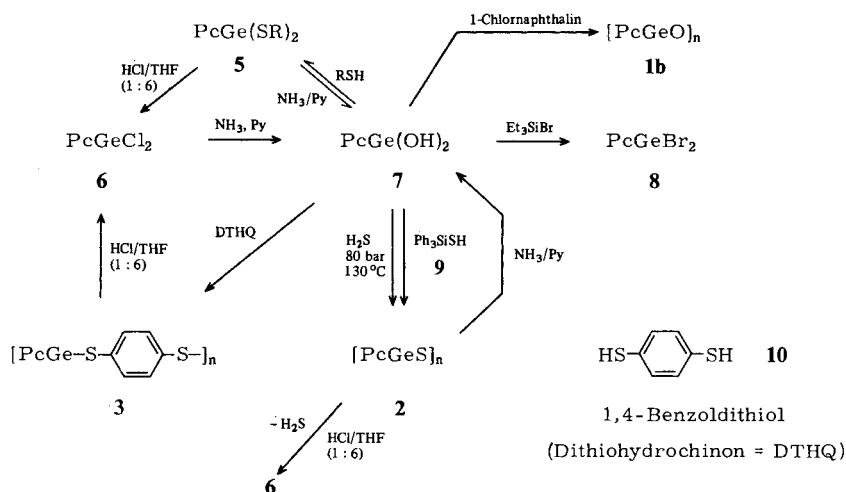


Synthesen und Diskussion

Über die chemische und thermische Stabilität von (Phthalocyaninato)germanium-Schwefel-Verbindungen ist nichts bekannt. Wir versuchten deshalb zunächst die monomeren Verbindungen $\text{PcGe}(\text{SR})_2$ (**5**) (Pc = Phthalocyaninato) darzustellen. Dies gelang durch Umsetzung des leicht zugänglichen Dihydroxy(phthalocyaninato)germaniums $\text{PcGe}(\text{OH})_2$ (**7**) mit Thiophenol oder 4-Methylthiophenol als Lösungsmittel und Reaktionspartner bei 140°C , wobei quantitativ **5a** bzw. **5b** erhalten wurde. Beide Verbindungen sind tiefblaue mikrokristalline Pulver, die nach TG/DTA-Messungen bis etwa 220°C stabil und in organischen Lösungsmitteln unlöslich sind.

PcGeCl_2 (**6**), aber auch PcGeBr_2 (**8**), reagieren mit den Thiophenolen nicht zu **5a** bzw. **b**. Erhöht man die Nucleophilie des angreifenden Thiols durch Einsatz der entsprechenden Lithiumthiophenolate, so erfolgt ebenfalls keine Reaktion zu den gewünschten Produkten.

Die Darstellung von $[\text{PcGeS}]_n$ (**2**) wurde auf zwei unabhängigen Wegen erreicht. Die Umsetzung von **7** mit Schwefelwasserstoff zu **2** gelingt dann quantitativ, wenn die Reaktion in einem Autoklaven bei 80 bar ($8 \cdot 10^6$ Pa) und 130°C durchgeführt wird. Zur Reinigung und zur Entfernung von Schwefel wurde **2** mit Schwefelkohlenstoff und anschließend mit Aceton extrahiert.



Die Synthese von **2** gelang auch in Anlehnung an eine Methode zur Darstellung von PcGeBr_2 (**8**)¹⁾, das man durch Umsetzung von $\text{PcGe}(\text{OH})_2$ (**7**) mit einem Überschuß Bromtriethylsilan erhält, wobei gleichzeitig das angreifende Agens Bromid geliefert und das austretende Hydroxid als Hexaethylsiloxan abgefangen wird. Da das analoge Triethylsilanthiol nur bis 20°C stabil ist, wählten wir als Reagenz das leicht durch Schwefelinsertion in Triphenylsilan zugängliche Triphenylsilanthiol (**9**)⁶⁾. Dessen Umsetzung mit **7** unter Bildung von **2** gelang glatt in Chlorbenzol als Lösungsmittel.

Die nach beiden Verfahren dargestellten Produkte **2** waren identisch. **2** ist ein tiefblaues mikrokristallines Pulver, das in organischen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Durch Reaktion von $\text{PcGe}(\text{OH})_2$ (**7**) mit 1,4-Benzoldithiol (Dithiohydrochinon [**DTHQ**] (**10**)^{7,8)} in siedendem Chlorbenzol wurde das polymere $[\text{PcGe}(p\text{-SC}_6\text{H}_4\text{S-})]_n$ (**3**) erhalten. Die Umsetzung von **7** gelingt auch ohne Lösungsmittel in einer Schmelze von **10** bei 140°C.

TG/DTA-Messungen von **2** und **3** ergaben, daß die thermischen Stabilitäten mit etwa 220°C im gleichen Bereich wie bei den Monomeren **5a** und **b** liegen.

Zur Charakterisierung der Verbindungen **2**, **3**, **5a** und **b** wurden Elementaranalysen, spektroskopische Methoden, Röntgenbeugung an Pulvern und Hydrolyseversuche herangezogen. In den IR- und FIR-Spektren konnte wegen der großen Anzahl von Absorptionen keine für die Ge-S-Bindung charakteristische Bande zugeordnet werden. Bisher sind nur Untersuchungen über tetraedrisch koordinierte Germanium-Schwefel-Verbindungen des Typs $\text{Ge}(\text{SR})_4$ und $\text{R}_3\text{Ge-S-GeR}_3$ durchgeführt worden⁹⁾. Entsprechend diesen Daten müßte eine Ge-S- oder eine Ge-S-Ge-Schwingung zwischen 385 und 410 cm^{-1} auftreten; in diesen Bereich fallen jedoch auch Absorptionen des Phthalocyaninsystems.

Die Aufnahme der Massenspektren bereitete wegen der geringen Flüchtigkeit der Verbindungen Schwierigkeiten; so ist es trotz Stabtemperaturen von 350°C nicht gelungen, bei den Monomeren **5a** und **b** das Molekül-Ion zu entdecken. Beobachtet wird nur das einen axialen Liganden weniger enthaltende Fragment PcGeSR^+ . Wie bei **2**, wo er Basispeak ist, erhält man PcGe^+ ($m/e = 586$). Das Massenspektrum von **2** zeigt als Peak höchster Masse das Fragment, das einer Monomereinheit PcGeS^+ ($m/e = 618$) entspricht. Daß es sich hierbei nicht um PcGeO_2^+ handelt, wird durch

Vergleich mit dem unter gleichen Bedingungen aufgenommenen Spektrum von $[\text{PcGeO}]_n$ (**1b**) ausgeschlossen, bei welchem zusätzlich das Fragment PcGeO^+ ($m/e = 602$) auftritt. Das Spektrum ist, wie für andere, vergleichbare Verbindungen beschrieben¹⁰⁾, stark von der Temperatur der Schubstange, der Aufheizzeit und der Meßzeit abhängig.

Durch Aufnahme der Pulverbeugungsdiagramme wurde sichergestellt, daß **2** nicht mit **1b** oder dem Ausgangsprodukt $\text{PcGe}(\text{OH})_2$ (**7**) verunreinigt ist.

Zur weiteren Charakterisierung wurden Hydrolyseversuche in saurem und alkalischem Medium durchgeführt: **5a** bzw. **b** wurde in konz. Salzsäure/THF (1:6) 50 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei quantitativ PcGeCl_2 (**6**) entstand. **5a** und **b** reagierten mit Pyridin/konz. Ammoniak (1:1) in der Hitze quantitativ zu $\text{PcGe}(\text{OH})_2$ (**7**). Die Hydrolyseprodukte wurden durch ihre bekannten IR-Spektren identifiziert. Um **2** unter gleichen Bedingungen sauer unter Bildung von **6** zu hydrolysieren, mußte 24 h unter Rückfluß erhitzt werden. Dabei entstand neben **6** quantitativ Schwefelwasserstoff, der mit CdCl_2 als Cadmiumsulfid nachgewiesen wurde. Bei der alkalischen Hydrolyse von **2** wird **7** erhalten. Aus **3** entsteht bei der sauren Hydrolyse ebenfalls **6**.

Die Bestimmung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit erfolgte an den polykristallinen Proben nach der Zweikontaktmethode¹²⁾ unter 2 kbar Druck. Die Monomeren **5a** und **b** liegen mit Leitfähigkeiten $\sigma_{\text{RT}} < 10^{-12} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ außerhalb des Meßbereiches der Apparatur. Dagegen zeigt **2** bei Raumtemperatur eine spezifische Leitfähigkeit von $2 \cdot 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$; für **3** wurden $2 \cdot 10^{-11} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ermittelt. Gegenüber $[\text{PcGeO}]_n$ (**1b**) ($\sigma_{\text{RT}} < 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)⁴⁾ zeigt $[\text{PcGeS}]_n$ (**2**) keine Steigerung der Leitfähigkeit, d. h. die Verwendung von Schwefel als Brückenligand bietet gegenüber Sauerstoff keine Vorteile. Die Dotierung der Schwefelverbindungen **2** und **3** mit Iod unter den bisher von uns angewandten Bedingungen führte im Gegensatz zu den analogen Sauerstoffverbindungen **1a** und **b** nur zu einem nicht charakterisierten Gemisch von Zersetzungsprodukten, die vermutlich durch Spaltung der Germanium-Schwefelbindung entstehen. Dotierungsversuche von **2** mit Brom führten zur Bildung von PcGeBr_2 (**8**). Auch die Reaktion von **2** mit anderen Oxidationsmitteln wie *o*-CA, *p*-CA, TCNE oder DDQ³⁾ ergab keine Produkte mit höherer Leitfähigkeit.

Wir danken der *Stiftung Volkswagenwerk* für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen, bei denen oxidationsempfindliche Thiole Verwendung fanden, wurden unter gereinigtem Stickstoff und in entsprechend vorbehandelten Lösungsmitteln durchgeführt. Da alle beschriebenen Produkte an der Luft stabil sind, konnte deren Reinigung ohne Schutzgas erfolgen.

IR-Spektren: Pye Unicam SP 1000; Nujol-Verreibung auf NaCl-Platten. – FIR-Spektren: Bruker IFS 114 c; Polyethylenpreßlinge. – Massenspektren: Varian MAT 711; Einlaßsystem direkt, Ionenquellentemperatur 200°C, Elektronenenergie 70 eV, Schubstangentemperatur 300–350°C. – Thermogravimetrie (TG): Netsch-Simultan-Thermoanalysegerät STA 429. – Messung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit: Konstanzspannungsquelle Keithley 240 A High Voltage Supply, Strommeßgerät Keithley 150 B Microvoltamperemeter.

Die Synthese der Ausgangs- und Vergleichsverbindungen $[\text{PcGeO}]_n$ (**1b**)⁵⁾, $\text{PcGe}(\text{OH})_2$ (**7**)¹¹⁾, PcGeCl_2 (**6**)¹¹⁾ und PcGeBr_2 (**8**)¹⁾ sowie von Triphenylsilanthiol (**9**)⁶⁾ und 1,4-Benzoldithiol (Dithiohydrochinon, DTHQ (**10**))⁸⁾ erfolgte nach Literaturvorschriften.

(Phthalocyaninato)bis(thiophenolato)germanium(IV) (**5a**): 1.45 g (2.3 mmol) Dihydroxy-(phthalocyaninato)germanium (**7**) werden in 40 ml Thiophenol 2 h bei 140°C gerührt. Nach Abkühlen und Filtrieren wird das Rohprodukt 2 h mit Schwefelkohlenstoff und 16 h mit Aceton im Soxhlet extrahiert und anschließend bei 150°C/0.01 Torr getrocknet. Ausb. 1.67 g (89%), dunkelblaues Pulver. – IR (Nujol): 1612, 1503, 1422, 1340, 1292, 1170, 1128, 1080, 1025, 961, 900, 860, 780, 751, 725, 700, 690 cm^{-1} . – FIR (PE): 641, 569, 506, 486, 431, 358, 340, 322, 292, 272, 259, 226, 214, 160, 118, 100 cm^{-1} . – MS (70 eV): $m/e = 695$ (3%, PcGeSPh^+), 618 (1, PcGeS^+), 586 (3, PcGe^+), 218 (100, PhSSPh^+), 109 (63, PhS^+).

$\text{C}_{44}\text{H}_{26}\text{GeN}_8\text{S}_2$ (803.5) Ber. C 65.78 H 3.26 N 13.95 S 7.98
Gef. C 65.91 H 3.42 N 14.20 S 7.59

Bis(4-methylthiophenolato)(phthalocyaninato)germanium(IV) (**5b**): Die Darstellung erfolgt analog zu **5a** in 50 ml 4-Methylthiophenol. Ausb. 1.74 g (89%), dunkelblaues Pulver. – IR (Nujol): 1612, 1503, 1422, 1340, 1292, 1170, 1128, 1080, 1025, 961, 900, 860, 780, 751, 725, 700, 690 cm^{-1} . – FIR (PE): 641, 569, 506, 486, 431, 358, 340, 322, 296, 272, 259, 226, 214, 160, 118, 100 cm^{-1} . – MS (70 eV): $m/e = 709$ (1%, $\text{PcGe}(p\text{-SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3^+)$), 586 (1, PcGe^+), 246 (100, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SSC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p^+$), 123 (100, $p\text{-SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3^+$).

$\text{C}_{46}\text{H}_{30}\text{GeN}_8\text{S}_2$ (831.5) Ber. C 66.45 H 3.64 N 13.47 S 7.71
Gef. C 66.54 H 3.94 N 13.45 S 7.28

Hydrolyse von **5a** und **b**: Je 200 mg **5a** bzw. **b** werden in einem mit einem Blasenähler verschlossenen Kolben 50 h unter verschiedenen Bedingungen gerührt:

Mit 1 ml konz. Salzsäure in 6 ml THF bei Raumtemp: Man erhält quantitativ PcGeCl_2 (**6**) und Thiophenol bzw. 4-Methylthiophenol.

Mit 25 ml Pyridin/ NH_3 (1:1): Man erhält nach Kochen unter Rückfluß quantitativ $\text{PcGe}(\text{OH})_2$ (**7**). Der Nachweis der Hydrolyseprodukte erfolgt durch Vergleich ihrer IR-Spektren mit denen authentischer Proben.

(Phthalocyaninato)- μ -thio-germanium (2)

a) 2.8 g (4.5 mmol) $\text{PcGe}(\text{OH})_2$ (**7**) werden in einen heizbaren 500-ml-Laborautoklaven mit Rührer gebracht. Der Autoklav wird zweimal evakuiert und mit Stickstoff gespült. Nach erneutem Evakuieren wird Schwefelwasserstoff eingedrückt, bis der Flaschendruck von $1.4 \cdot 10^6$ Pa (14 bar) erreicht ist. Durch Kühlen mit flüssigem Stickstoff wird das Gas im Autoklaven verflüssigt und anschließend noch fünfmal auf die gleiche Weise Schwefelwasserstoff zukondensiert. Anschließend wird unter Rühren langsam auf 130°C erwärmt, wobei der Druck auf $8 \cdot 10^6$ Pa (80 bar) ansteigt. Nach 2 h Reaktionszeit läßt man über Nacht abkühlen und bläst vorsichtig den überschüssigen Schwefelwasserstoff ab. Reinigung und Trocknung erfolgt wie bei **5a** beschrieben. Ausb. 2.6 g (94%); dunkelblaues Pulver.

$\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{GeN}_8\text{S}_2$ (617.2) Ber. C 62.77 H 2.61 N 18.17 S 5.19
Gef. C 62.49 H 2.59 N 17.50 S 5.12

b) 0.31 g (0.50 mmol) **7** und 1.5 g Triphenylsilanthiol (**9**) werden 24 h in 50 ml Chlorbenzol unter Rückfluß gekocht. Das Produkt wird abfiltriert und wie beschrieben gereinigt und getrocknet. Ausb. 0.28 g (91%). Die nach beiden Methoden erhaltenen Produkte ergaben übereinstimmende Spektren: IR (Nujol): 1610, 1530, 1510, 1430, 1340, 1290, 1170, 1123, 1084, 999, 950, 900, 780, 750, 724 cm^{-1} . – FIR (PE): 568, 510, 488, 428, 300, 292, 230, 165 cm^{-1} . – MS (70 eV): $m/e = 618$ (24%, PcGeS^+), 586 (100, PcGe^+), 309 (2.5, PcGeS^{2+}), 293 (18, PcGe^{2+}).

Hydrolyse von **2**: 200 mg **2** werden mit 1 ml konz. Salzsäure in 6 ml THF 24 h unter Rückfluß erhitzt. Der Rückflußkühler ist mit einem mit wäßriger CdCl_2 -Lösung beschickten Blasenähler

verbunden, in dem nach 3 h ein gelber Niederschlag von CdS auszufallen beginnt. Als Rückstand verbleibt quantitativ PcGeCl_2 (**6**).

Die alkalische Hydrolyse wird wie bei **5** beschrieben durchgeführt und ergibt PcGe(OH)_2 (**7**).

(1,4-Benzoldithiolato)(phthalocyaninato)germanium (**3**): 0.31 g (0.50 mmol) **7** und 0.30 g (2.1 mmol) 1,4-Benzoldithiol (**10**) werden in 50 ml Chlorbenzol 24 h unter Rückfluß erhitzt. Reinigung und Trocknung erfolgt wie bei **5a** beschrieben. Ausb. 270 mg (74%). – IR (Nujol): 1620, 1510, 1430, 1340, 1295, 1170, 1130, 1110, 1085, 1025, 960, 905, 825, 785, 780, 755, 725, 690 cm^{-1} . – FIR (PE): 641, 570, 550, 436, 356, 332, 313, 298, 272, 220, 168, 150 cm^{-1} .

$\text{C}_{38}\text{H}_{20}\text{GeN}_8\text{S}_2$ (725.4) Ber. C 62.92 H 2.78 N 15.45 S 8.84

Gef. C 62.92 H 2.62 N 15.60 S 8.20

Hydrolyse von **3**: 200 mg **3** werden mit 1 ml konz. Salzsäure in 6 ml THF 24 h unter Rückfluß erhitzt. Der abfiltrierte Rückstand wird mehrmals mit Aceton gewaschen und anschließend bei 130°C i. Vak. getrocknet. Man erhält quantitativ PcGeCl_2 (**6**).

¹) J. N. Esposito, L. E. Sutton und M. E. Kenney, Inorg. Chem. **6**, 1116 (1967).

²) R. D. Joyner und M. E. Kenney, Inorg. Chem. **1**, 717 (1962).

³) C. W. Dirk, J. W. Lyding, K. F. Schoch jr., C. R. Kannewurf und T. J. Marks, Org. Coatings Plastic Chem. **43**, 646 (1980).

⁴) K. F. Schoch jr., B. R. Kandalkar und T. J. Marks, J. Am. Chem. Soc. **101**, 7071 (1979).

⁵) G. Meyer und D. Wöhrle, Makromol. Chem. **176**, 831 (1975).

⁶) L. Birkofer, A. Ritter und H. Goller, Chem. Ber. **96**, 3289 (1963).

⁷) G. B. Gechele, G. Stea, F. Manescalchi, A. Ciaperoni und G. Semesano, Eur. Polym. J. **2**, 1 (1966).

⁸) F. Vögtle, R. G. Lichtenthaler und M. Zuber, Chem. Ber. **106**, 719 (1973).

⁹) J. E. Drake und M. E. Henderson, Can. J. Chem. **56**, 465 (1978); E. Lindner und K.-W. Rodatz, Z. Anorg. Allg. Chem. **437**, 162 (1977); M. A. Finch und C. H. van Dyke, Inorg. Chem. **14**, 136 (1975).

¹⁰) G. Meyer, Dissertation, Univ. Berlin 1978; J. Metz, Diplomarbeit, Univ. Tübingen 1979.

¹¹) J. N. Esposito, Ph. D. Thesis, Case Inst. Technol., Cleveland, Ohio, USA 1966.

¹²) D. Wöhrle, G. Kofbmehl und G. Manecke, Makromol. Chem. **154**, 111 (1972).