

Notiz / Note

Synthese von Tetravinylphthalocyanin

Anton Beck und Michael Hanack*

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

Eingegangen am 3. Februar 1993

Key Word: Phthalocyanine, tetravinyl-

Synthesis of Tetravinylphthalocyanine

Tetravinylphthalocyanine (**5**) has been prepared by heating 1,3-dihydro-1,3-diimino-5-vinyl-isoindole (**4**) in DMAE. **5** is characterized by IR-, UV/Vis-, and ^{13}C CP/MAS-NMR spectroscopy.

Im Rahmen unserer Arbeiten über tetrasubstituierte Phthalocyanine^[1], die u.a. als Makrocyclen für polymere überbrückte Phthalocyaninato-Übergangsmetallkomplexe eingesetzt werden^[2], benötigten wir Tetravinylphthalocyanin (TVPC_H₂) (**5**). Die Synthese von (Tetravinylphthalocyaninato)kupfer(II) (TVPCu) wird bereits 1950 in einer Patentschrift beschrieben^[3]. Die Autoren setzen zunächst *o*-Dichlorbenzol mit Acetylchlorid zu 3,4-Dichloracetophenon um und reduzieren die Ketogruppe mittels einer Meerwein-Ponndorf-Reduktion zum entsprechenden Benzylalkohol. Durch Entwässerung mit KHSO₄ gelangt man zum 3,4-Dichlorstyrol, das mit CuCN zu TVPCu reagieren soll.

Unter den in der Patentschrift genannten Bedingungen konnten wir TVPCu nicht erhalten. Der Grund dafür dürfte in der schlechten Austauschbarkeit der *ortho*-ständigen Chloratome in 3,4-Dichlorstyrol zu 3,4-Dicyanstyrol (**3**) liegen^[4], das dann zu TVPCu weiterreagieren kann. Diese Schwierigkeit tritt bei *o*-Dibrombenzolderivaten im allgemeinen nicht auf. Geht man bei der beschriebenen Synthese von *o*-Dibrombenzol aus, stößt man auf ein weiteres Problem: Bei der Reaktion von *o*-Dibromstyrol mit Acetylchlorid entsteht neben 3,4-Dibromacetophenon auch das 2,3-Isomer.

Zur Darstellung von 3,4-Dibromstyrol (**2**) haben wir deshalb den in Schema 1 gezeigten Syntheseweg eingeschlagen.

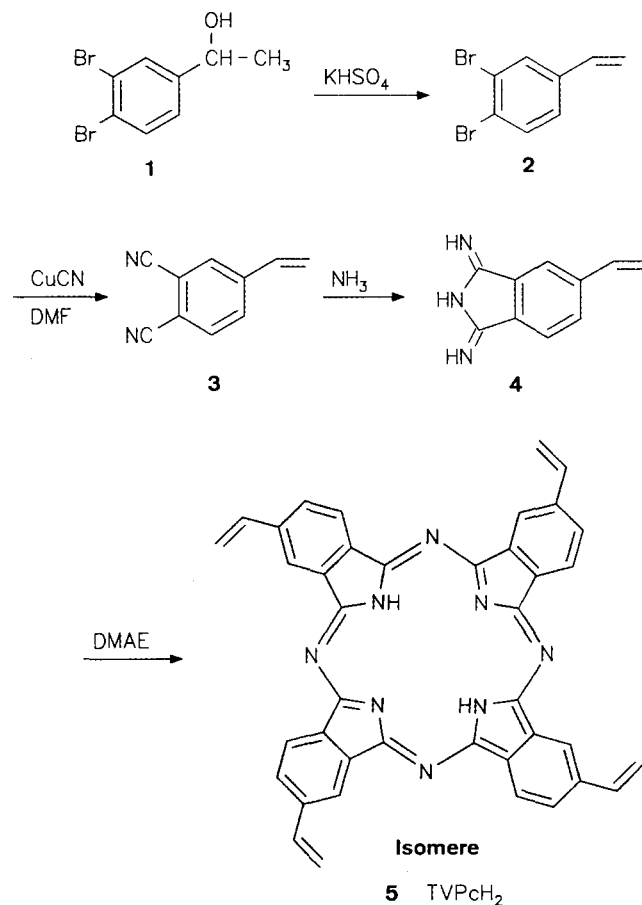
Das schon früher von uns beschriebene Carbinol^[1b] **1** läßt sich glatt mit KHSO₄ zu 3,4-Dibromstyrol (**2**) dehydratisieren, die anschließende Rosenmund-von-Braun-Reaktion ergibt das gewünschte 3,4-Dicyanstyrol (**3**). Allerdings darf die Reaktionstemperatur bei der Umsetzung von **2** mit CuCN in DMF 100°C nicht überschreiten, da sonst ein dunkelgrüner Olefin-Komplex entsteht, der nicht zum Phthalocyaninsystem weiterreagiert.

Um TVPC_H₂ (**5**) bei milden Temperaturen synthetisieren zu können, addiert man im nächsten Schritt Ammoniak an **3**. Durch Erhitzen des so erhaltenen 1,3-Dihydro-1,3-diimino-5-vinylisoindols (**4**) in DMAE gelangt man zu **5** (Isomerengemisch).

Das grüne TVPC_H₂ (**5**) ist im Gegensatz zu Tetraethylphthalocyanin Et₄PcH₂ in Chloroform praktisch unlöslich^[1b]. Ursache für die wesentlich geringere Löslichkeit von **5** ist wahrscheinlich die durch Konjugation mit dem Ringsystem eingeschränkte Beweglichkeit der Vinyl- im Vergleich zu den Ethylgruppen in Et₄PcH₂. In Pyridin ist **5** schwach löslich, so daß ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen werden konnte. Die aufgespaltene Q-Bande erscheint bei 711 und 679 nm. Aufgrund des größeren konjugierten π -Systems von **5**, ver-

glichen mit Et₄PcH₂, sind diese Werte um 9 bzw. 12 nm bathochrom verschoben.

Die IR-Spektren von TVPC_H₂ (**5**) und Et₄PcH₂ sind sich ähnlich: Beide zeigen bei 3290 cm⁻¹ die N-H-Streckschwingung, und auch das Fingerprintgebiet im Bereich der C-H-Deformationsschwingungen ist nahezu identisch. Bei 1010 cm⁻¹ erscheint die intensivste

Schema 1. Darstellung von TVPC_H₂ (**5**)

Bande, welche, verglichen mit dem Spektrum von Et_4PcH_2 , nur um zwei Wellenzahlen verschoben ist. Den größten Unterschied beobachtet man erwartungsgemäß im Bereich der C–H-Streckschwingungen. Während bei Et_4PcH_2 bei 2973, 2936 und 2875 cm^{-1} sehr starke Absorptionen auftreten, findet man bei **5** in diesem Bereich nur sehr kleine Banden.

TVPcH₂ (**5**) ist stabil, im Festkörper tritt bei Raumtemperatur keine Polymerisation ein. Das ¹³C-CP/MAS-NMR-Spektrum zeigt keine Signale, die sp³-hybridisierten Kohlenstoffatomen zugeordnet werden könnten, wie es für polymere Produkte zu erwarten wäre. Aufgrund der sp²-Hybridisierung der vinylicischen Kohlenstoffatome fallen, bedingt durch die geringe Auflösung im Festkörper-¹³C-NMR-Spektrum, diese Signale mit denen der Aromaten-Kohlenstoffatome zusammen. Im Spektrum beobachtet man nur zwei breite Signale bei $\delta = 135.45$ und 121.77 .

Experimenteller Teil

FT-IR: Bruker IFS 48. – UV/Vis: Shimadzu UV-365. – ¹H- und ¹³C-NMR: Bruker AC 250 (250 MHz, ¹H; 62.5 MHz, ¹³C), Bruker MSL 200 (50.325 MHz). – MS: Varian MAT 711 (70 eV). – Elementaranalysen: Carlo Erba Elemental Analyser 1104, 1106. – 1-(3,4-Dibromphenyl)ethanol (**1**) wurde nach Literaturvorschrift synthetisiert^[1b,5].

3,4-Dibromstyrol (2): 1.3 g KHSO₄ und 0.3 g Hydrochinon werden in einem 25-ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Vigreux-Kolonne auf 200–220°C erhitzt. Dazu tropft man innerhalb 45 min 12.6 g (45 mmol) des geschmolzenen 1-(3,4-Dibromphenyl)ethanol (**1**). Kurze Zeit nach der Zugabe beginnt das Olefin/Wassergemisch abzudestillieren. In die Vorlage gibt man ebenfalls Hydrochinon. Das Destillat wird in der doppelten Menge Diethylether aufgenommen und nacheinander mit 5proz. NaOH sowie mit Wasser gewaschen. Nachdem man die Lösung mit MgSO₄ getrocknet hat, entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und destilliert fraktioniert. Ausb. 5.8 g (50%), Sdp. 60°C/0.01 Torr. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3089\text{ cm}^{-1}$, 3058, 3011, 2986, 1627, 1583, 1547, 1464, 1376, 1367, 1257, 1112, 1013, 986, 951, 823. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 5.29$ (d, 1H, $J = 10.8$ Hz), 5.71 (d, 1H, $J = 17.5$ Hz), 6.55 (dd, 1H, $J = 10.8/17.5$ Hz), 7.14 (dd, 1H, $J = 2.0/8.3$ Hz), 7.51 (d, 1H, $J = 8.2$ Hz), 7.6 (d, 1H, $J = 1.9$ Hz). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 115.92$, 123.89, 125.24, 126.05, 131.35, 133.65, 134.74, 138.32. – MS, m/z (%): 264, 262, 260 [M^+] (100), 183, 181 [$\text{M}^+ - \text{Br}$] (8), 102 [$\text{M}^+ - 2\text{Br}$] (38).

3,4-Dicyanstyrol (3): Eine Mischung aus 1.0 g (3.8 mmol) **2** und 1 g (11.4 mmol) Kupfer(I)-cyanid in 10 ml trockenem DMF wird solange unter N₂ auf höchstens 100°C erhitzt, bis das Edukt dünn-schichtchromatographisch nicht mehr nachzuweisen ist. Die Reaktionsmischung wird nach dem Abkühlen auf Raumtemp. filtriert und anschließend das Filtrat in 120 ml konz. NH₃ 10 min gerührt. Danach wird mehrmals mit Toluol extrahiert. Die vereinigten Toluolphasen werden mit Wasser neutral gewaschen und mit MgSO₄

getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck kristallisiert man aus *n*-Hexan/Toluol (50:15) um. Falls nötig, sublimiert man das Produkt, um entstandenes TVPcCu(II) zu entfernen. Ausb. 0.30 g (51%), farblose Kristalle, Schmp. 60–61°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 5.63$ (d, 1H, $J = 10.9$ Hz), 5.95 (d, 1H, $J = 17.6$ Hz), 6.75 (dd, 1H, $J = 10.9/17.6$ Hz), 7.74 (dd, 1H, $J = 1.6/8.2$ Hz), 7.79 (d, 1H, $J = 8$ Hz), 7.82 (d, 1H, $J = 1.5$ Hz). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 114.07$, 115.36, 115.49, 116.29, 120.55, 130.47, 131.01, 133.51, 133.81, 142.72. – MS, m/z (%): 154 [M^+] (100), 127 [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$] (49). – C₁₀H₆N₂ (154.2): ber. C 77.6, H 3.9, N 18.2; gef. C 77.6, H 3.8, N 17.9.

1,3-Dihydro-1,3-diimino-5-vinylisindol (4): Man stellt aus 10 ml wasserfreiem Methanol und 0.01 g (0.4 mmol) Natrium eine Natriummethanolatlösung her, in der man 0.6 g (3.9 mmol) **3** löst. Durch diese Lösung leitet man einen trockenen NH₃-Strom. Nach 30 min erhitzt man zum Sieden. Läßt sich durch dünn-schichtchromatographische Kontrolle kein Edukt mehr nachweisen, so kühlt man auf Raumtemp. ab. Das Natriummethanolat und entstandenes TVPcH₂ (**5**) trennt man über eine kurze SiO₂-Säule ab (Laufmittel Methanol). Das Eluat wird soweit eingengt, bis das Produkt auszukristallisieren beginnt. Ausb. 0.60 g (90%), farblose Kristalle, Zers. ab. 150°C. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 5.43$ (d, 1H, $J = 11$ Hz), 6.00 (d, 1H, $J = 17.6$ Hz), 6.91 (dd, 1H, $J = 11/17.6$ Hz), 7.5–8 (s, 3H), 7.68 (d, 1H, $J = 7.7$ Hz), 7.9 (d, 1H, $J = 7.7$ Hz), 8.09 (s, 1H). – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 116.13$, 118.25, 121.31, 128.86, 135.77, 136.10, 137.30, 139.63, 169.63, 169.77. – MS, m/z (%): 171 [M^+] (100), 155 [$\text{M}^+ - \text{NH}_2$] (42), 154 [$\text{M}^+ - \text{NH}_2$] (19). – C₁₀H₉N₃ (171.2): ber. C 70.2, H 5.3, N 24.55; gef. C 71.0, H 5.1, N 23.9.

Tetravinylphthalocyanin (TVPcH₂) (5): 0.50 g (2.9 mmol) **4** werden in 10 ml (Dimethylamino)ethanol 24 h unter Rückfluß erhitzt. Das erhaltene Reaktionsgemisch wird anschließend mit Methanol versetzt, um **5** zu fällen. Das abfiltrierte dunkelgrüne Produkt wird in einer Soxhlet-Apparatur durch Extraktion mit Methanol von Verunreinigungen befreit. Ausb. 0.43 g (95%), dunkelgrünes Pulver. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 704\text{ cm}^{-1}$, 749, 836, 899, 915, 1010, 1102, 1314, 1334, 1406, 1500, 1516, 1612. – UV/Vis (Pyridin): $\lambda_{\text{max}} = 679\text{ nm}$, 711. – ¹³C-CP/MAS-NMR: $\delta = 135.45$, 121.77. – C₄₀H₂₆N₈ (618.7): ber. C 77.65, H 4.24, N 18.11; gef. C 76.90, H 4.00, N 18.88.

[1] [1a] M. Hanack, A. Hirsch, H. Lehmann, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1499–1501; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1467–1468. – [1b] A. Beck, K.-M. Mangold, M. Hanack, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2315–2321.

[2] H. Schultz, H. Lehmann, M. Rein, M. Hanack, *Struct. Bonding (Berlin)*, **1990**, *74*, 41–146.

[3] E. L. Kropa, J. J. Roemer (American Cyanamid Co.), U.S. Pat. 2513098, **1950**; *Chem. Abstr.* **1950**, *44*, 11121f.

[4] L. Cassar, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *54*, C57–C58.

[5] D. E. Pearson, H. W. Hope, W. W. Hargrove, W. E. Stomper, *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 1412–1419.