

Synthese dienophiler und enophiler Phthalocyanine

Carola Feucht, Torsten Linßen und Michael Hanack*

Institut für Organische Chemie, Lehrstuhl für Organische Chemie II, Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen

Eingegangen am 3. Juni 1993 (in veränderter Form am 15. September 1993)

Key Words: Phthalocyanines, dienophilic and enophilic

Synthesis of Dienophilic and Enophilic Phthalocyanines

From 1,2,3,4-tetrahydro-2,3-dimethylen-1,4-epoxynaphthalene-6,7-dicarbonitrile (**2**) or the corresponding 1,3-diimino-1,3-dihydroisindole **3** the hexadecahydro-octamethylene-tetraepoxynaphthalocyanine **4** as well as the nickel and the iron complexes **5** and **6** containing enophilic side groups have been synthesized. From 1,4-dihydro-1,4-epoxynaphtha-

lene-6,7-dicarbonitrile (**8**) and its corresponding 1,3-diimino-1,3-dihydroisindole **9** the octahydro-tetraepoxynaphthalocyanines **10**, **11**, and **12**, respectively, which contain dienophilic substituents, are obtained. **11** reacts with 2,3-dimethylbutadiene to form the adduct **13**.

Unsere Arbeiten über Phthalocyaninato-Metallverbindungen konzentrierten sich bislang hauptsächlich auf die Synthese und Charakterisierung von stapelförmigen, überbrückten makrocyclischen Phthalocyaninato-Übergangsmetallkomplexen $PcM-L-PcM-L \cdots$ ($M = Fe, Ru, Co$; $L = z.B. \text{Pyrazin}^{[1]}, 1,4\text{-Diisocyanobenzol}^{[2]}, \text{Tetrazin}^{[3]}$). Diese neue Verbindungsklasse zeichnet sich durch interessante elektrische und nichtlinear optische Eigenschaften aus^[4].

Flächenpolymerisierte Phthalocyanine wurden dagegen bisher nur wenig untersucht^[5], wegen ihrer sehr geringen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln ist eine Charakterisierung schwierig.

Bandpolymere auf Phthalocyaninbasis sind bisher nicht bekannt. Band- und flächenpolymerisierte Phthalocyanine besitzen ein ausgedehntes π -Elektronensystem. Aufgrund von Berechnungen werden für band- und flächenpolymerisiertes $PcCu$ intrinsische, metallische Leitfähigkeiten vorausgesagt^[6].

Wir beschäftigen uns mit der Ausarbeitung von Synthesewegen für Phthalocyanine, die sich zu Bandpolymeren wie in Abb. 1 verknüpfen lassen.

Für die Synthese von Polymeren oder Oligomeren gemäß Abb. 1 werden unsymmetrisch substituierte, lösliche Phthalocyanine oder Metallphthalocyanine benötigt^[7], die über Diels-Alder-Reaktionen mit geeigneten Dienen oder Dienophilen polymerisiert werden. Ein Weg zu ihrer Darstellung beruht auf einer statistischen Synthese, ausgehend von zwei entsprechend substituierten Phthalodinitrilen und eine sich anschließende chromatographische Trennung der entstandenen sechs möglichen Produkte^[8].

Phthalocyanine, die sich als Diene oder Dienophile verwenden lassen, sind bisher noch nicht beschrieben. Wir untersuchen deshalb zunächst die Möglichkeit, symmetrisch

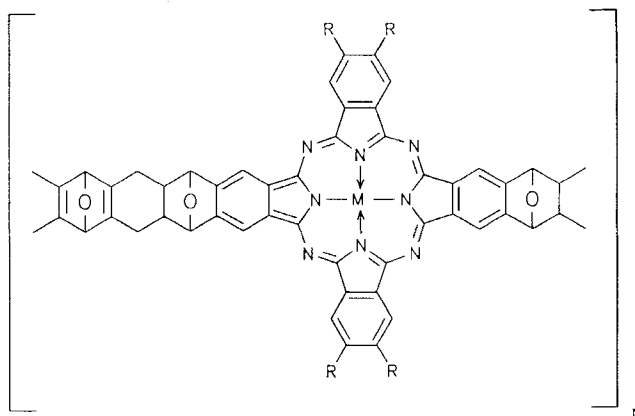


Abb. 1. Bandpolymer auf Phthalocyaninbasis

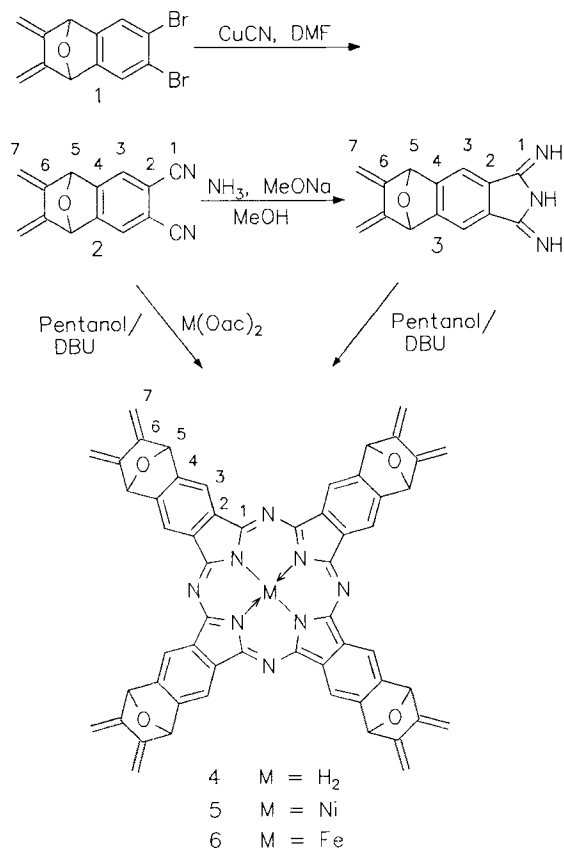
substituierte Phthalocyanine zu synthetisieren, die zu Diels-Alder-Reaktionen geeignet sind und berichten über die Darstellung und Charakterisierung der Phthalocyanine **4** und **10** sowie ihrer Metallverbindungen **5** und **6** bzw. **11** und **12**.

Die Synthese des Phthalocyanins **4** sowie der Nickel- und Eisenverbindung **5** und **6** erfolgt auf dem in Schema 1 gezeigten Weg: Zunächst wird 6,7-Dibrom-1,2,3,4-tetrahydro-2,3-dimethylen-1,4-epoxynaphthalin (**1**)^[9] in einer Rosenmund-von-Braun-Reaktion mit Kupfer(I)-cyanid in DMF zu 1,2,3,4-Tetrahydro-2,3-dimethylen-1,4-epoxynaphthalin-6,7-dicarbonitril (**2**) umgesetzt. In Methanol gelöst, reagiert **2** durch Einleiten eines trockenen NH_3 -Stroms zum reaktiven 2,3,5,6,7,8-Hexahydro-1,3-diimino-6,7-dimethylen-1H-5,8-epoxybenz[*f*]isindol (**3**).

(Hexadecahydro-octamethylen-tetraepoxynaphthalocyaninato)nickel **5** und -eisen **6** werden durch Umsetzung des Dinitrils **2** mit $Ni(OAc)_2$ bzw. $Fe(OAc)_3$ in Pentanol unter Zusatz katalytischer Mengen 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-

7-en (DBU)^[10] gewonnen. Das metallfreie Phthalocyanin **4** wird durch Erhitzen des Isoindolenins **3** in Pentanol unter Zusatz von DBU erhalten. **6** wird ohne weitere Reinigung zum Isocyanidkomplex **14** umgesetzt.

Schema 1. Darstellung der Phthalocyanine **4–6**



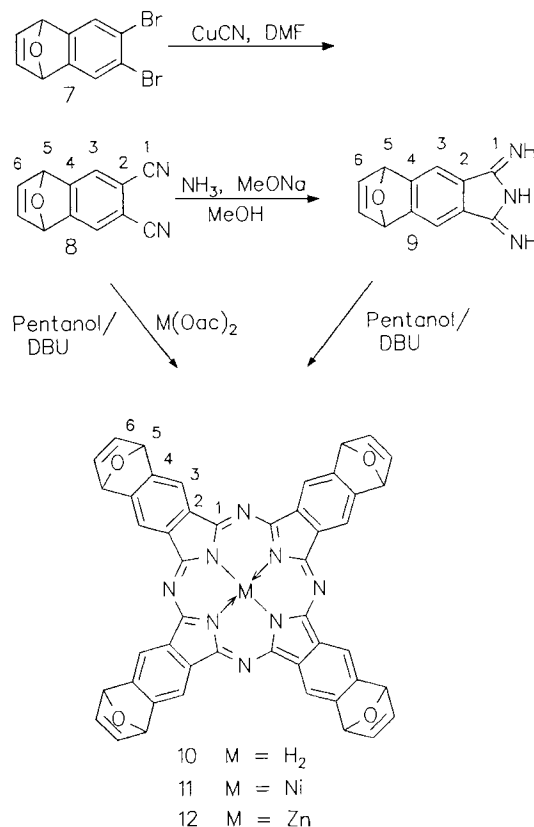
Schema 2 zeigt die Synthesen von Octahydro-tetraepoxy-naphthalocyanin **10** sowie der Nickel- und Zink-Komplexe **11** und **12**, die alle dienophile Gruppen enthalten. Die metallhaltigen Verbindungen **11** und **12** werden aus dem Dinitril **8**, das metallfreie Phthalocyanin **10** aus dem Isoindolenin **9** unter den schon in Schema 1 gezeigten Bedingungen dargestellt.

6,7-Dibrom-1,4-dihydro-1,4-epoxynaphthalin (**7**)^[9] reagiert mit CuCN in DMF zu 1,4-Dihydro-1,4-epoxynaphthalin-6,7-dicarbonitril (**8**). 2,3,5,8-Tetrahydro-1,3-diimino-1H-5,8-epoxybenz[1]isoindol (**9**) entsteht beim Einleiten eines trockenen NH₃-Stroms in eine methanolische Lösung des Dinitrils **8** unter Katalyse von Natriummethanolat.

Die Makrocyclen **4**, **5**, **10**, **11** und **12** sind nur in Chloroform etwas löslich, ihre Charakterisierung erfolgt deshalb durch UV/Vis-, IR- und ¹³C-CP/MAS-Spektroskopie sowie durch Elementaranalyse.

Charakteristisch für die UV/Vis-Spektren der Phthalocyanine **4**, **5** und **10–12** sind eine intensive Q-Bande zwischen 600 und 700 nm sowie eine Soret- oder B-Bande zwischen 300 und 350 nm. Beide Absorptionen resultieren aus π-π*-Übergängen innerhalb des heteroaromatischen 18-π-Elektronensystems des Phthalocyaninrings. Die Symmetriecor-

Schema 2. Darstellung der Phthalocyanine **10–12**



niedrigung der metallfreien Makrocyclen **4** und **10** drückt sich in der Aufspaltung der Q-Bande aus.

Von den Verbindungen **4**, **5** und **11** wurden ¹³C-CP/MAS-Spektren aufgenommen (Tab. 1).

Die Zuordnung der Signale wird anhand des ¹³C-Festkörper-NMR-Spektrums der (Phthalocyaninato)nickelverbindung **5** erläutert (Abb. 2).

Aufgrund der großen Linienbreite in Festkörperspektren fallen einige Signale zusammen. Im ¹³C-CP/MAS-Spektrum (TOSS) von **5** erscheinen bei δ = 144.1 die Signale von C-1, C-4 und C-6, bei δ = 133.1 das Signal von C-2. Die Signale der C-Atome C-3 und C-5 erscheinen bei δ = 83.2 und 113.4, das Signal von C-7 bei δ = 105.1. Durch die Unterdrückung der Signale der nicht-quartären C-Atome im NQS-Spektrum resultiert ein bandenarmes Festkörperspektrum, in welchem die Signale der C-Atome C-3, C-5 und C-7 verschwinden.

Um das dienophile Verhalten der Phthalocyanine **10–12** zu untersuchen, wird der (Phthalocyaninato)nickel-Komplex

Tab. 1. ¹³C-CP/MAS-NMR-Daten von **4**, **5** und **11**

		C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7
(CH ₂) ₈ (1,4-epoxy) ₄ THNcH ₂	TOSS	145.4	133.1	113.4	145.4	83.4	145.4	105.1
	NQS	145.7	133.2		145.7		145.7	
(CH ₂) ₈ (1,4-epoxy) ₄ THNcNi	TOSS	144.1	133.8	112.1	144.1	84.2	144.1	103.8
	NQS	144.3	134.1		144.3		144.3	
(1,4-Epoxy) ₄ -1,4-DHNcNi	TOSS	149.3	134.1	113.0	149.3	81.7	143.8	
	NQS	149.4	134.0		149.4			

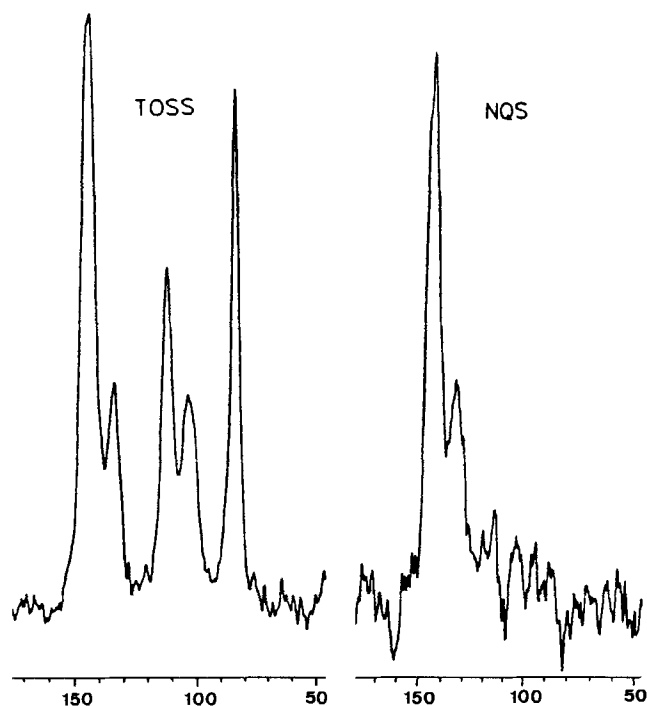
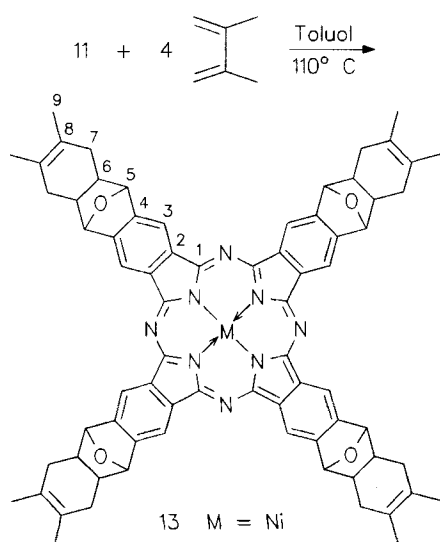


Abb. 2. ^{13}C -CP/MAS-Spektrum von (Hexadecahydro-octamethylen-tetraepoxynaphthalocyaninato)nickel **5** (δ = Skala)

11 mit einem Überschuß von 2,3-Dimethylbutadien in siedendem Toluol umgesetzt. Zu erwarten sind mehrere Reaktionsprodukte, die entweder durch eine teilweise oder durch vollständige Reaktion mit Dimethylbutadien entstehen. Durch Säulenchromatographie wird der durch Reaktion aller dienophiler Gruppen in **11** entstandene (Phthalocyaninato)nickel-Komplex **13** abgetrennt und durch ^1H -NMR-, UV-, und IR-Spektroskopie sowie durch Elementaranalyse charakterisiert. **13** zeigt im Gegensatz zum (Phthalocyaninato)nickel-Komplex **11** gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wie Chloroform oder Toluol.

Schema 3. Darstellung von Phthalocyanin **13**

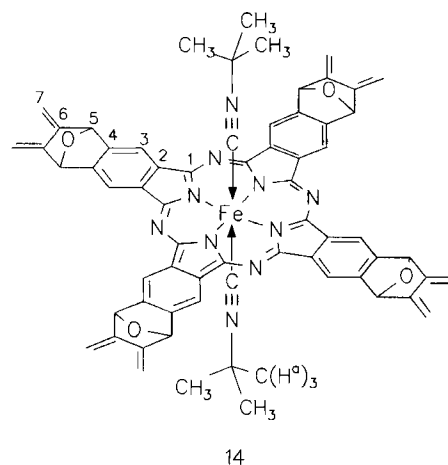


Infolge der großen Zahl möglicher Stereoisomere von **13** zeigt das ^1H -NMR-Spektrum keine Feinaufspaltung. Die aromatischen Protonen 3-H erscheinen tieffeldverschoben bei $\delta = 8.3$. Die H-Atome 5, 6 und 7 erscheinen bei $\delta = 5.5$, 2.0 bzw. 2.4, die der Methylprotonen 9 bei $\delta = 1.7$. Die UV-Spektren von **13** und **11** sind praktisch identisch, mit einer Q-Bande bei 665 nm. Das IR-Spektrum von **13** ist im Vergleich zu **11** bandenreicher.

Die (Phthalocyaninato)nickel-Verbindung **5** wird mit Fumarsäure-diethylester oder Fumarodinitril als Dienophil in siedendem Toluol umgesetzt, wobei in beiden Fällen eine Reaktion eintritt. Mit Fumarsäure-diethylester entsteht ein Produktgemisch, welches im IR-Spektrum eine C–O-Valenzschwingung bei 1732 cm^{-1} zeigt, die gegenüber der C–O-Valenzschwingung des Fumarsäure-diethylesters um 8 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen verschoben ist. Das Produktgemisch der Umsetzung von **4** mit Fumarsäuredinitril zeigt eine C–N-Schwingung bei 2245 cm^{-1} , 6 cm^{-1} gegenüber Fumarodinitril nach hohen Wellenzahlen verschoben. Die IR-Spektren der Reaktionsprodukte unterscheiden sich in beiden Fällen charakteristisch von dem des (Phthalocyaninato)nickel-Komplexes **4**.

Auf eine Isolierung und Charakterisierung der Produkte der Diels-Alder-Reaktion wurde verzichtet.

Wie wir an vielen anderen (Phthalocyaninato)eisen-Verbindungen beschrieben haben^[4], läßt sich auch das Eisenphthalocyanin **6** durch Umsetzung mit σ -Donor-Liganden in einen löslichen Komplex überführen. **6** reagiert mit einem Überschuß *tert*-Butylisocyanid zum bisaxial substituierten Komplex **14**, welcher verglichen mit **6** in Chloroform gut löslich ist.



Die UV-Absorptionen des Isocyanidkomplexes **14** liegen mit Q- und B-Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 654$ und 342 nm im Bereich derer des unsubstituierten $\text{PcFe}(\text{tBuNC})_2$ ($\lambda_{\text{max}} = 658$ und 326 nm)^[11].

Im IR-Spektrum von **14** dominiert die charakteristische NC-Valenzschwingung bei 2147 cm^{-1} . Die NC-Valenzschwingung ist vom σ -Donor- und π -Akzeptorverhalten des Metalls, des Makrocyclus und des Isocyanidliganden abhängig. Elektronenreiche Makrocyclen sind schlechte π -Akzeptoren, deshalb wird die π -Rückbindung zum Liganden erhöht, und die Valenzfrequenz sinkt. Umgekehrt wir-

ken elektronenarme Makrocyclen als starke π -Akzeptoren, wodurch die π -Rückbindung abgeschwächt wird, und die NC-Valenzfrequenz ansteigt.

Der Vergleich mit der NC-Valenzfrequenz des freien *t*BuNC ($\tilde{\nu} = 2140 \text{ cm}^{-1}$) zeigt, daß in **14** die σ -Donorbindung überwiegt. Der aliphatische Isocyanidligand ist nicht in der Lage, π -Rückbindungsanteile zu kompensieren.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **14** (CDCl_3) treten infolge des ausgeprägten Ringstromeffektes in Phthalocyaninen sowohl für die Protonen des Makrocyclus als auch für die Protonen der axialen Liganden charakteristische Verschiebungen auf^[11]. In Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen auf der Basis des Ringstrommodells^[11] erscheinen die aromatischen Protonen 3-H in **14** tieffeldverschoben bei $\delta = 9.1$, die Signale der *tert*-Butylprotonen H^a der axialen Liganden hochfeldverschoben bei $\delta = -0.62$. Die Atome 5-H und 7-H zeigen eine Resonanz bei $\delta = 6.0$ bzw. 5.4. Die Integration aller Protonen entspricht einer bisaxialen Koordination.

Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (03 M 40458) und der BASF AG gefördert.

Experimenteller Teil

FT-IR: Bruker IFS 48. – UV/Vis: Shimadzu UV-365. – ^1H - und ^{13}C -NMR: Bruker AC 250 (250 MHz, ^1H ; 62.5 MHz, ^{13}C). – ^{13}C -CP/MAS: Bruker MSL 200, Double-Bearing-Probenkopf (50.325 MHz), Referenz Glycin $\delta_{\text{CO}} = 176.03$, Rotationsfrequenz 3500/4000 Hz, Seitenbandenunterdrückung mit TOSS, Unterdrückung nicht-quartärer C-Atome mit NQS. – MS: Finnigan TSQ 48, Varian MAT 711. – Elementaranalysen: Carlo Erba Elemental Analyser 1104, 1106.

1,2,3,4-Tetrahydro-2,3-dimethylen-1,4-epoxynaphthalin-6,7-dicarbonitril (**2**): 1.0 g (3.0 mmol) **1** und 0.8 g (9.0 mmol) CuCN werden 6 h unter Rückflußbedingungen unter N_2 in 30 ml DMF gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung in 25 ml konz. Ammoniak gegeben und über Nacht Luft durchgeleitet. Der Rückstand wird abfiltriert, neutral gewaschen und i. Vak. bei 60°C getrocknet. Dieses Rohprodukt wird in eine Soxhletapparatur übergeführt und mit Chloroform extrahiert. Eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel mit Toluol/Essigester (20:1) als Eluierungsmittel schließt sich an. Ausb. 0.40 g (54%), farblose Kristalle, Schmp. 246–248°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3120 \text{ cm}^{-1}$, 3041, 2236, 1202, 929, 915, 902, 856. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.35$ (s, 2H, 7-H), 5.44 (s, 2H, 7-H), 5.70 (s, 2H, 5-H), 7.73 (s, 2H, 3-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 83.22$, 106.42, 115.32, 115.56, 124.40, 141.22, 149.68. – MS (EI, 70 eV), *m/z* (%): 220 [M^+] (61), 191 (100), 165 (48). – $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$ (194.2): ber. C 74.2, H 3.1, N 14.4; gef. C 73.8, H 3.0, N 14.3.

*2,3,5,6,7,8-Hexahydro-1,3-diimino-6,7-dimethylen-1H-5,8-epoxybenz[*f*]isoindol* (**3**): In eine methanolische Lösung von 1.0 g (4.5 mmol) **2** und einer Spatelspitze Natriummethanolat wird ein getrockneter Ammoniakstrom geleitet und anschließend 5 h auf 80°C erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Wasser gewaschen und i. Vak. bei 60°C getrocknet. Ausb. 1.0 g (93%), hellgrünes Pulver, Schmp. 198–200°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3300\text{--}3200 \text{ cm}^{-1}$, 2783, 1655, 1634, 1597, 1541, 1425, 1140, 895, 851. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 5.31$ (s, 2H, 7-H), 5.39 (s, 2H, 7-H), 5.73 (s, 2H, 5-H), 7.78 (s, 2H, 3-H), 8.63 (s, 3H, NH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD): $\delta = 84.0$, 103.9, 113.4, 136.6, 144.4, 149.4, 171.7. – MS (EI, 70 eV), *m/z* (%): 237 [M^+] (100), 208 (36), 166

(31). – $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (255.3): ber. C 65.9, H 5.1, N 16.5; gef. C 66.3, H 4.9, N 15.8.

1,2,3,4,10,11,12,13,19,20,21,22,28,29,30,31-Hexadecahydro-2,3,11,12,20,21,29,30-octamethylen-1,4,10,13;19,22;28,31-tetraepoxynaphthalocyanin (**4**): 0.50 g (2.1 mmol) **3** werden unter Zusatz von katalytischen Mengen DBU 24 h in 20 ml Pentanol bei 140°C gerührt. Anschließend wird in 50 ml Methanol aufgenommen und der Niederschlag abzentrifugiert. Überführen in eine Soxhlet-Apparatur und Extrahieren mit Methanol vervollständigt die Reinigung. Das Produkt wird bei 100°C i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.15 g (33%), dunkelgrünes Pulver. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3296 \text{ cm}^{-1}$ (NH), 3005, 1248, 1159, 1084, 991, 891. – UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 344 \text{ nm}$, 595, 638, 655, 694. – $^{13}\text{C-CP/MAS-NMR}$ (50.325 MHz): $\delta = 83.2$, 105.1, 113.4, 133.1, 145.4, NQS: $\delta = 133.2$, 145.7. – MS (FAB), *m/z* (%): 882 [M^+] (6). – $\text{C}_{56}\text{H}_{34}\text{N}_8\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (990.9): ber. C 74.6, H 4.0, N 12.4; gef. C 73.0, H 4.0, N 11.8.

(Hexadecahydro-octamethylen-tetraepoxynaphthalocyaninato)-nickel **5**: 0.50 g (2.2 mmol) **2**, 0.14 g (1.1 mmol) Ni(OAc)₂ und 7 Tropfen DBU werden in 10 ml Pentanol 16 h unter N_2 auf 140°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit 50 ml Methanol ausgefällt und der Niederschlag abzentrifugiert. Das Rohprodukt wird in eine Soxhlet-Apparatur übergeführt, mehrere Tage mit Methanol extrahiert und anschließend i. Vak. bei 100°C getrocknet, Ausb. 0.19 g (36%), dunkelgrünes Pulver. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3007 \text{ cm}^{-1}$, 1250, 1153, 1092, 891, 847. – UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 632 \text{ nm}$, 662. – $^{13}\text{C-CP/MAS-NMR}$ (50.325 MHz), TOSS: $\delta = 84.2$, 103.8, 112.1, 133.8, 144.1, NQS: $\delta = 134.1$, 144.3. – $\text{C}_{56}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{O}_4\text{Ni} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (975.6): ber. C 68.9, H 3.7, N 11.5; gef. C 69.1, H 3.8, N 11.2.

(Hexadecahydro-octamethylen-tetraepoxynaphthalocyaninato)-eisen **6**: 1.1 g (5.0 mmol) **2** und 0.30 g (2.5 mmol) Fe(OAc)₂ werden mit 7 Tropfen DBU in 15 ml Pentanol 16 h unter N_2 auf 140°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit 50 ml Methanol ausgefällt, der Niederschlag abzentrifugiert und mit Methanol gründlich gewaschen. Das Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung zum Isocyanidkomplex **14** umgesetzt.

1,4-Dihydro-1,4-epoxynaphthalin-6,7-dicarbonitril (**8**): Eine Lösung von 25.0 g (83 mmol) **7** und 22.5 g (250 mmol) CuCN in 120 ml DMF wird 6 h unter N_2 bei 150°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung in 500 ml konz. Ammoniak gegeben und über Nacht Luft durchgeleitet. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet und einer Soxhlet-Extraktion mit Dichlormethan unterzogen. Die Abtrennung von mitenstandenen Mononitrilderivat erfolgt säulenchromatographisch mit Dichlormethan an Kieselgel. Anschließend wird aus Petrolether (60/90) umkristallisiert. Ausb. 4.8 g (30%), weißes Pulver, Schmp. 199–201°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3096 \text{ cm}^{-1}$, 2226 (CN), 1283, 1022, 852. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.83$ (s, 2H, 5-H), 7.07 (s, 2H, 6-H), 7.60 (s, 2H, 3-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 81.89$, 113.86, 115.70, 123.92, 142.79, 155.74. – MS (EI, 70 eV), *m/z* (%): 194 [M^+] (22), 166 (100), 139 (48). – $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$ (194.2): ber. C 74.2, H 3.1, N 14.4; gef. C 73.8, H 3.0, N 14.3.

*2,3,5,8-Tetrahydro-1,3-diimino-1H-5,8-epoxybenz[*f*]isoindol* (**9**): In eine Lösung von 2.0 g (10 mmol) **8** und einer Spatelspitze Natriummethanolat in 30 ml Methanol wird bei Raumtemp. gasförmiges Ammoniak geleitet. Die Lösung wird nach 1 h auf 80°C erhitzt und die Temp. 3 h gehalten. Nach dem Abkühlen wird das Methanol abdestilliert, das Rohprodukt mit Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 1.2 g (56%), hellgrünes Pulver, Zers. ab 170°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3300\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$ (NH), 2754, 1651, 1637, 1543, 1412, 1121, 1090, 866, 848. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 5.85$ (s, 2H, 5-H), 6.79 (s, 3H, NH), 7.12 (s, 2H, 6-H), 7.68 (s, 2H, 3-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 81.46$, 112.98, 134.86, 143.26, 153.11,

168.93. – MS (EI, 70 eV), m/z (%): 211 [M^+] (19), 183 (31), 141 (100). – $C_{12}H_9N_3O \cdot H_2O$ (229.2): ber. C 62.9, H 4.8, N 18.3; gef. C 62.5, H 4.9, N 18.2.

1,4,10,13,19,22,28,31-Octahydro-1,4,10,13,19,22,28,31-tetraepoxynaphthalocyanin (10): 1.0 g (5.0 mmol) **9** werden unter Zusatz von DBU 24 h unter N_2 in 20 ml Pentanol unter Rückfluß erhitzt. Die erkaltete Lösung wird in 50 ml Methanol/Wasser gegeben, der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und getrocknet. Die Reinigung erfolgt durch Extraktion mit Methanol. Ausb. 0.15 g (15%), blaues Pulver. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3425\text{ cm}^{-1}$ (NH), 3294, 3007, 1155, 1092, 1016, 972, 868, 847. – UV/Vis ($CHCl_3$): $\lambda_{\text{max}} = 350\text{ nm}$, 590, 640, 650, 690. – MS (FAB), m/z (%): 778 [M^+] (39). – $C_{48}H_{26}N_8O_4 \cdot 3 H_2O$ (814.8): ber. C 69.2, H 3.9, N 13.5; gef. C 69.2, H 3.4, N 13.1.

(Octahydro-tetraepoxynaphthalocyaninato)nickel 11: Eine Lösung von 1.0 g (5.0 mmol) **8**, 230 mg (1.3 mmol) $Ni(OAc)_2$ und DBU in 50 ml Pentanol wird 24 h bei 140°C unter N_2 gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Gemisch in 50 ml Methanol gegeben und der ausgefallene Niederschlag nach 30 min abzentrifugiert. Anschließend wird 3–5 d mit Methanol extrahiert. Ausb. 0.80 g (75%), blauschwarzes Pulver. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3005\text{ cm}^{-1}$, 1408, 1150, 1094, 868, 848. – UV/Vis ($CHCl_3$): $\lambda_{\text{max}} = 335\text{ nm}$, 660. – ^{13}C -CP/MAS-NMR (50.325 MHz), TOSS: $\delta = 81.7, 113.0, 134.1, 143.8, 149.3$, NQS: $\delta = 134.0, 149.4$. – MS (FAB), m/z (%): 836 [M^+] (37). – $C_{48}H_{24}N_8NiO_4 \cdot H_2O$ (853.5): ber. C 67.6, H 3.0, N 13.1; gef. C 67.0, H 2.9, N 13.0.

(Octahydro-tetraepoxynaphthalocyaninato)zink 12: 1.0 g (5.0 mmol) **8** und 240 mg (1.3 mmol) $Zn(OAc)_2$ werden unter Zusatz von DBU in 50 ml Pentanol 24 h unter Rückfluß erhitzt. Die erkaltete Lösung wird in 50 ml Methanol/Wasser gegeben, der ausgefallene Niederschlag abzentrifugiert, getrocknet und in eine Soxhlet-Apparatur übergeführt. Nach mehrtätigem Extrahieren mit Ethanol wird **12** durch Lösen in heißem Chloroform erhalten. Das Lösungsmittel wird abdestilliert. Ausb. 0.12 g (12%), blaues Pulver. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3005\text{ cm}^{-1}$, 1391, 1142, 1086, 870, 847. – UV/Vis ($CHCl_3$): $\lambda_{\text{max}} = 390\text{ nm}$, 608, 668. – MS (FAB), m/z (%): 849 [M^+] (14). – $C_{48}H_{24}N_8O_4Zn \cdot 3 H_2O$ (878.1): ber. C 64.3, H 3.4, N 12.5; gef. C 62.8, H 3.3, N 11.8.

(1,4,4a,5,11,11a,12,15,15a,16,22,22a,23,26,26a,27,33,33a,34,37,37a,38,44,44a-Tetracosahydro-2,3,13,14,24,25,35,36-octamethyl-5,11;18,22;27,33;38,44-tetraepoxyanthracenocyaninato)nickel (13): 200 mg (0.24 mmol) **11** und 0.2 ml (2.4 mmol) 2,3-Dimethylbutadien werden in 30 ml Toluol 7 d unter Rückfluß erhitzt. Danach wird das Lösungsmittel und restliches Dimethylbutadien unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird an einer Kieselgelsäule mit Chloroform chromatographiert, wobei nicht vollständig

umgesetzte Phthalocyanine abgetrennt werden. Anschließend wird das Produkt i. Vak. getrocknet. Ausb. 15 mg (5%, bezogen auf **11**), blaues Pulver. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2978\text{ cm}^{-1}$, 2922, 2854, 1412, 1285, 1163, 1094, 851, 754, 633. – UV/Vis ($CHCl_3$): $\lambda_{\text{max}} = 340\text{ nm}$, 670. – $^1\text{H-NMR}$ ($CDCl_3$): $\delta = 1.7$ (24 H, 9-H), 2.0 (8 H, 6-H), 2.4 (16 H, 7-H), 5.6 (8 H, 5-H), 8.3 (8 H, 3-H). – $C_{72}H_{64}N_8NiO_4 \cdot 2 H_2O$ (1164.0): ber. C 72.1, H 5.7, N 9.3; gef. C 71.8, H 5.7, N 9.1.

Bis(tert-butylisocyanid) (hexadecahydro-octamethylen-tetraepoxynaphthalocyaninato)eisen 14: 0.80 g **6** (0.8 mmol) werden in 1.5 ml tert-Butylisocyanid (13.3 mmol) 3 d bei 60°C gerührt. Nach der Reaktion wird in 50 ml Methanol aufgenommen und der Niederschlag abzentrifugiert. Durch säulenchromatographische Reinigung an neutralem Aluminiumoxid (Akt. 4.0, entspricht ca. 10% H_2O) mit Chloroform wird nicht umgesetzter Makrocyclus **6** abgetrennt. Anschließend wird das Produkt bei 60°C i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.20 g (14%, bezogen auf **2**), blaues Pulver. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2982\text{ cm}^{-1}$, 2147 (NC), 1250, 1150, 1088, 891, 847. – UV/Vis ($CHCl_3$): $\lambda_{\text{max}} = 342\text{ nm}$, 595, 654. – $^1\text{H-NMR}$ ($CDCl_3$): $\delta = -0.6$ (s, 18 H, H^a), 5.4 (s, 16 H, 7-H), 6.0 (s, 8 H, 5-H), 9.1 (s, 8 H, 3-H). – MS (FAB), m/z (%): 936 [$M^+ - 2 tBuNC$] (8). – $C_{66}H_{50}FeN_{10}O_4 \cdot 2 H_2O$ (1139.1): ber. C 69.6, H 4.8, N 12.3; gef. C 69.2, H 4.8, N 11.8.

- [1] J. Metz, O. Schneider, M. Hanack, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1065–1071.
 [2] U. Keppeler, M. Hanack, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 3363–3381.
 [3] [3a] S. Hayashida, M. Hanack, *Synth. Met.* **1992**, *52*, 241–255. – [3b] M. Hanack, A. Lange, M. Rein, R. Behnisch, G. Renz, A. Leverenz, *Synth. Met.* **1989**, *29*, F1–F8.
 [4] H. Schultz, H. Lehmann, M. Rein, M. Hanack in *Structure and Bonding 74*, Springer Verlag, Heidelberg, **1990**, S. 41–146.
 [5] [5a] D. Wöhrle, *Adv. Polym. Sci.* **1983**, *50*, 46–134. – [5b] D. Wöhrle, U. Marose, R. Knoop, *Macromol. Chem.* **1985**, *186*, 2209–2228. – [5c] D. R. Boston, J. C. Bailar, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1578–1583. – [5d] D. Wöhrle in *Phthalocyanines, Properties and Applications* (Ed.: C. C. Leznoff, A. B. P. Lever), VCH Publishers Inc., New York, **1989**, S. 55–132.
 [6] P. Gomez-Romero, Y.-S. Lee, M. Kertesz, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3672–3675.
 [7] A. Beck, K.-M. Mangold, M. Hanack, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2315–2321.
 [8] M. Hanack, D. Meng, A. Beck, M. Sommerauer, L. R. Subramanian, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 58–60; M. Hanack, G. Schmid, M. Sommerauer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1540–1542; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1422–1424.
 [9] [9a] H. Hart, A. Bashir-Hashemi, J. Luo, M.-A. Meador, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1641–1654. – [9b] J. Luo, H. Hart, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1762–1764.
 [10] A. Tomoda, S. Saito, S. Ogawa, S. Shiraiishi, *Chem. Lett.* **1980**, 1277–1280.
 [11] U. Keppeler, W. Kobel, H.-U. Siehl, M. Hanack, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2095–2104.

[168/93]