

Tetrakis(diethyl-phosphonat)-, Tetrakis(ethyl-phenylphosphinat)- und Tetrakis(diphenylphosphin-oxid)-substituierte Phthalocyanine

von Gottfried Märkl*, Karl Gschwendner¹⁾, Ingrid Rötzer und Peter Kreitmeier

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg, D-93040 Regensburg
(Tel.: ++49941/9434504; Fax: ++49941/9434505; E-Mail: gottfried-maerkl@chemie.uni-regensburg.de)

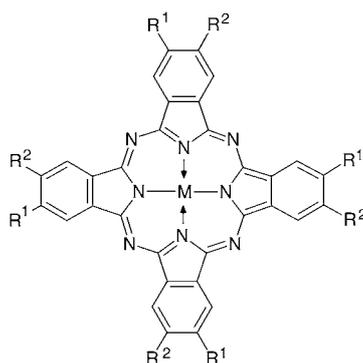
Tetrakis(diethyl phosphonate), Tetrakis(ethyl phenylphosphinate)-, and Tetrakis(diphenylphosphine oxide)-Substituted Phthalocyanines

The title compounds **7**, **9**, and **11** are obtained by tetramerization of diethyl (3,4-dicyanophenyl)phosphonate (**5**), ethyl (3,4-dicyanophenyl)phenylphosphinate (**8**), and 4-(diphenylphosphiny)benzene-1,2-dicarbonitrile (**10**). The ³¹P-NMR spectra of the phthalocyanines **7**, **9**, and **11** and of their metal complexes present five to eight signals confirming the formation of four constitutional isomers with the expected C_{4h}, D_{2h}, C_{2v}, and C_s symmetry. In the FAB-MS of the Zn, Cu, and Ni complexes of **7** and **9**, the peaks of dimeric phthalocyanines are observed. By gel-permeation chromatography, the monomeric complex [Ni(**7**)] and a dimer [Ni(**7**)₂] can be separated. These dimers differ from the known phthalocyanine dimers, *i.e.*, possibly the P(O)(OEt)₂ and P(O)(Ph)(OEt) substituents in **7** and **9** are involved in complexation. The free phosphonic acid complex [Zn(**12**)] and [Cu(**12**)] are H₂O-soluble. In the FAB-MS of [Zn(**12**)], only the peaks of the dimer are present; the ESI-MS confirms the existence of the dimer and the metal-free dimer. In the UV/VIS spectrum of [Zn(**12**)], the hypsochromic shift characteristic for the known type of dimers from 660–700 nm to 620–640 nm is observed. As in the FAB-MS of [Zn(**12**)], the free phosphonic acid complex [Zn(**13**)] shows only the monomer, an ESI-MS cannot be obtained for solubility problems. The UV/VIS spectrum of [Zn(**13**)] demonstrates the existence of the monomer as well as of the dimer.

1. Einleitung. – Unsubstituierte Phthalocyanine (z. B. **1a**; R¹ = R² = H) ebenso wie durch kurze Alkyl-Reste substituierte Phthalocyanine (**1b**; R¹ = R² = Alkyl) sind in freier Form (M = 2 H) wie auch als Metall-Komplexe (z. B. M = Ni, Co, Cu) in allen organischen Lösungsmitteln und in H₂O praktisch unlöslich. Erst langkettige Alkyl-Reste [1] verbessern die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Durch polare Gruppen substituierte Phthalocyanine, z. B. Sulfonsäuren [2] (**1c**; R¹ = SO₃H, R² = H), Phosphonsäuren (R¹, R² = CH₂P(O)(OH)₂) [3], Carbonsäuren [4] (**1d**; R¹ = COOH, R² = H) und Amine [5] (**1e**; R¹ = Me₂N, R² = H), lösen sich in freier Form und als Metall-Komplexe in protischen Lösungsmitteln und H₂O. Die Metall-Komplexe (Ni, Cu) der [15]Krone-5-, [18]Krone-6- und [21]Krone-7-anellierten Phthalocyanine (**1h**; R¹ = R² = –(OCH₂CH₂)_nO–, M = Ni, Co, Cu) [6] lösen sich ebenfalls in organischen Lösungsmitteln (z. B. CHCl₃, CH₂Cl₂, EtOH, BuOH); sie dimerisieren bei Zugabe von Alkalimetall-Ionen (Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺), wobei die Metalle cofacial von den Kronenether-Ringen komplexiert werden.

Die Löslichkeit der Phthalocyanine in organischen Lösungsmitteln und in H₂O ist die Voraussetzung für weitergehende physikalisch-chemische Untersuchungen, z. B.

¹⁾ Auszug aus der Dissertation von K. G., Universität Regensburg, 1997.

1 R¹, R²: siehe Text

über das Aggregationsverhalten, insbesondere über die Bildung von Dimeren und deren Modulation z. B. durch die Lösungsmittelpolarität, die Temperatur oder durch Alkalimetall-Salze [6–10]. Für die Untersuchungen zur Phthalocyanin-Organisation durch Metall/Metall-Interaktionen sind ebenfalls lösliche Systeme Voraussetzung. Die Gleichgewichte zwischen monomeren und aggregierten Phthalocyaninen durch intra- und intermolekulare H-Brücken werden insbesondere durch polare, protische Substituenten befördert.

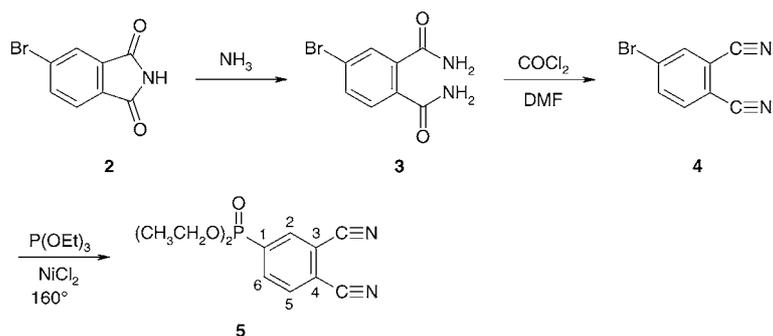
Wir berichten hier über die erstmalige Synthese von je vierfach Phosphonat-, Phosphinat-, und Diphenylphosphin-oxid-substituierten Phthalocyaninen und entsprechenden wasserlöslichen freien Phosphon- und Phosphinsäuren sowie über ihr Aggregationsverhalten.

2. Ergebnisse. – 2.1. (*Phthalocyanin-2,9,16,23-tetra-yl*)tetrakis[diethyl-phosphonat] (**7**). Das zur Synthese von **7** benötigte 4-Bromophthalonitril (**4**) wird durch Dehydratisierung von 4-Bromophthalamid (**3**) erhalten (*Schema 1*). Letzteres ist durch Bromierung von Phthalsäure (→ 4-Bromophthalsäure [11]; 65% Ausbeute), Umsetzung mit Ammonium-rhodanid (→ 4-Bromophthalamid (**2**) [12]; 84% Ausbeute) und Reaktion mit Ammoniak [13] erhältlich (83% Ausbeute). Die Dehydratisierung des Diamids **3** zum Dinitril **4** gelingt weder mit P₂O₅ noch mit Acetanhydrid oder SOCl₂/DMF in befriedigender Weise. Erst die Umsetzung mit COCl₂ in DMF (intermediäre Bildung von Dimethylformamid-dichlorid ([Me₂N=CHCl]⁺Cl⁻) bei 25–75° liefert das reine Dinitril **4** als farblose Nadeln in 63% Ausbeute. Daraus entsteht das farblose, flüssige Diethyl-(3,4-dicyanophenyl)phosphonat (**5**) durch Umsetzung mit Triethyl-phosphit in Gegenwart von H₂O-freiem NiCl₂ bei 160° in 57% Ausbeute.²⁾

Im ¹H-NMR-Spektrum von **5** sind die CH₂-P der EtO-Substituenten diastereotop, obwohl das System keine molekulare Chiralität besitzt (*Fig. 1*). Im ¹H[³¹P]-Spektrum (*Fig. 1,b*) beobachtet man ein ABX₃-Spektrum mit

²⁾ Das Phosphonat **5** wurde auch von *van Lier* und Mitarbeitern [14] aus 4-Iodophthalonitril durch Umsetzung mit Diethyl-phosphit in Gegenwart eines Pd⁰-Katalysators und Et₃N hergestellt. Eine exakte Charakterisierung erfolgte nicht.

Schema 1



16 Linien (ein *AB*-Spektrum, dessen 4 Komponenten jeweils zu *q* aufgespalten werden). Im nicht entkoppelten Spektrum treten 32 Linien (*ABX₃Y*) auf (Fig. 1.a).

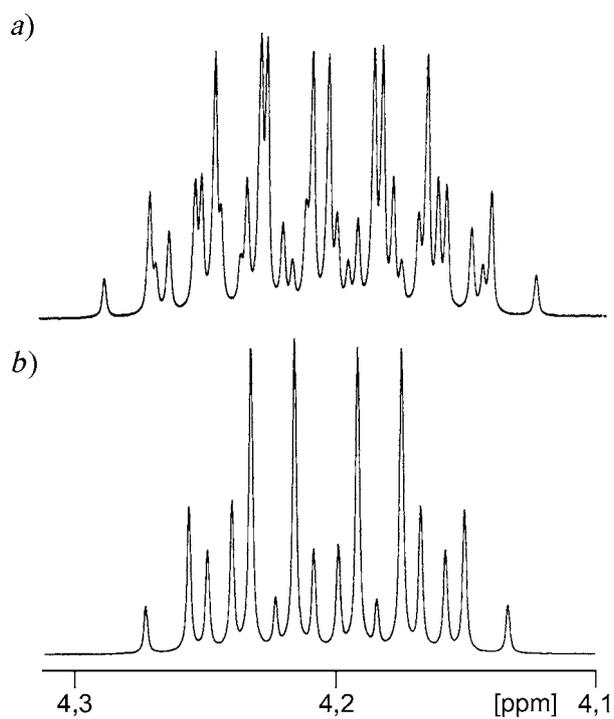


Fig. 1. Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von **5** (POCH_2Me): a) ^1H -NMR-Spektrum und b) $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum

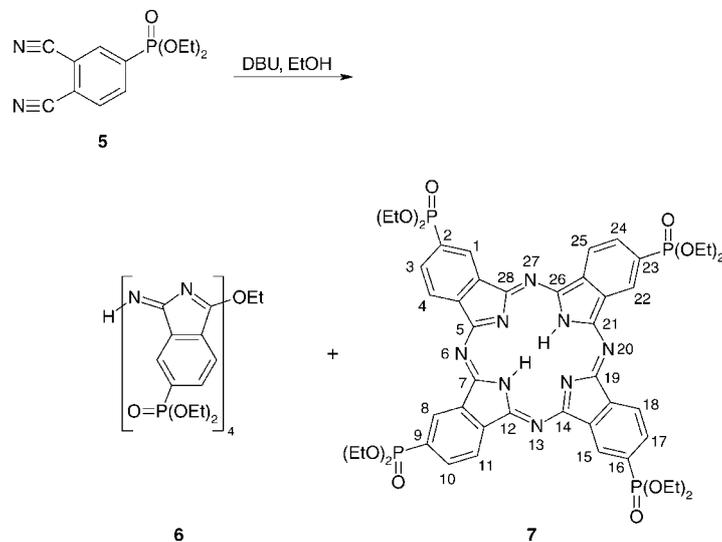
Generell sind die Phthalonitrile als Phthalogene die wichtigsten Edukte für die Herstellung der Phthalocyanine [15]. Von den Reagenzien, die die Tetramerisierung der Phthalogene zu den Phthalocyaninen induzieren [16–20] liefert hier die Umsetzung von **5** mit äquimolaren Mengen Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) in

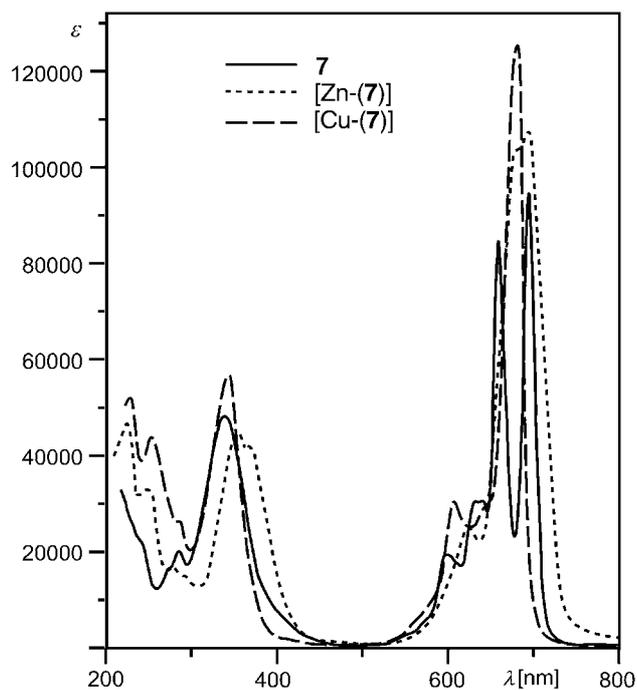
siedendem EtOH nach Tomoda und Mitarbeitern [20] die saubersten Produkte (*Schema 2*). Die Chromatographie (Kieselgel, DMF) liefert eine schwarze und eine dunkelblaue Zone. Aus der schwarzen Zone werden durch Umkristallisation aus MeOH dunkelgrüne Kristalle erhalten, denen wahrscheinlich die Struktur des EtOH-Addukts **6** (ein Ethoxy-imino-tetraisoindol [21]; Ausbeute 64%) des offenkettigen Tetrameren des Dinitrils **5** zukommt. Für **6** spricht, dass sich beim Erhitzen in siedendem 2-(Dimethylamino)ethanol in Gegenwart von ZnCl₂ der Komplex [Zn(**7**)] (Ausbeute 34%) bildet. Das Fragmentierungsschema von **6** im FAB-MS unterstützt ebenfalls die angenommene Struktur.

Das blaue Eluat liefert purpurglänzende Kristalle die als das erwartete (Phthalocyanin-tetrayl)tetrakis[diethyl-phosphonat] **7** charakterisiert werden (Ausbeute 35%). Die spektroskopischen Daten von **7** bestätigen die Phthalocyaninstruktur. So zeigt das UV/VIS-Spektrum (CH₂Cl₂) von **7** (*Fig. 2*) die für Phthalocyanine charakteristischen Banden [22–24]. Die bei den metallfreien Phthalocyaninen zu beobachtende Aufspaltung der Q-Bande ($\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang) in eine längerwellige Q_x- und eine Q_y-Bande tritt hier ebenfalls auf: Q_x = 696 nm (95000), Q_y = 660 nm (84000) (*Tab. 1*).

Die ¹H-NMR-Spektren der Phthalocyanine werden durch ihren diatropen Charakter als 18 π -Systeme bestimmt, die inneren Perimeterprotonen werden stark Hochfeld-, die äusseren Perimeterprotonen ausgeprägt Tieffeld-verschoben. So werden im ¹H-NMR-Spektrum von **7** (*Tab. 2*) in DMF bei Raumtemperatur die Protonen der NH-Gruppen als breites Signal bei $\delta - 10,8$ beobachtet. Bei 100° erfährt dieses Signal eine Aufspaltung in zwei Signale bei $\delta - 7,70$ und $-9,00$ (Intensitätsverhältnis 4 : 1); bei Raumtemperatur bildet sich das Signal bei $\delta - 10,8$ zurück. *Lever* und *Leznoff* und Mitarbeiter [25] haben unseres Wissens als erste darauf hingewiesen, dass die Schwankungen der $\delta(\text{NH})$ -Werte in den ¹H-NMR-Spektren der freien Phthalocyanine

Schema 2



Fig. 2. UV/VIS-Spektren (CH_2Cl_2) von **7**, [**Zn(7)**] und [**Cu(7)**]Tab. 1. UV/VIS-Daten (CH_2Cl_2) der Phthalocyanine **7**, **9** und **11**

λ_{max} [nm] (ϵ)	
7	696 (95000), 660 (84000), 632 (30000), 600 (19000), 340 (48000), 288 (20000), 246 (21000)
9	699 (132000), 663 (120000), 636 (42000), 603 (27000), 346 (63000), 291 (27000), 278 (sh, 25000), 225 (59000)
11	700 (113000), 665 (130000), 637 (51000), 604 (31000), 341 (75000), 293 (45000), 273 (42000), 224 (115000)

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Daten (400 MHz) der Phthalocyanine **7**, **9** und **11**

δ [ppm]	
7 (D_7)DMF)	– 10,8 (br. s, 2 NH); bei $+100^\circ$: – 7,70 (br. s, NH) und – 9,00 (br. s, NH), Verhältnis 2 : 1; 1,56, 1,64 (2m, 8 MeCH_2O); 4,49 (m, 8 MeCH_2O); 7,75–8,00 (m, 12 arom. H)
9 (CDCl_3)	– 2,00 (br. s, NH) und – 1,06 (s, NH), Verhältnis 2 : 1; 1,67 (m, 4 MeCH_2O); 4,48 (m, 4 MeCH_2O); 7,64–9,92 (m, 32 arom. H)
11 (CDCl_3)	– 4,03 (s, NH) und – 1,20 (br. s, NH), Verhältnis 2 : 1; 7,50–9,92 (m, 52 arom. H)

cyanine von –2,0 bis –9,0 ppm durch unterschiedliche Konzentrationen in den Messlösungen und dadurch bedingte unterschiedliche Assoziationsverhältnisse beeinflusst werden. Sie haben überdies eine Temperaturabhängigkeit der Lage der NH-Signale nachgewiesen, die auch auf Assoziationsgleichgewichten beruhen kann.

Wie Untersuchungen zur Tetramerisierung unsymmetrisch substituierter Phthalogene ergeben haben, bilden sich hierbei Mischungen von 4 strukturisomeren Phthalocyaninen mit C_{4h} -, D_{2h} -, C_{2v} - und C_s -Symmetrie in statistischer Verteilung. *Lever* und *Leznoff* und Mitarbeiter [25] haben zeigen können, dass bei den in 2,9,16,23-tetrasubstituierten Phthalocyaninen ($R=Me_3CO$, $M=Zn$; $R=Me_3SiCH_2$, $M=Zn$; $R=Me_3CCH_2$, $M=Zn$) im 1H -NMR-Spektrum durch das Vorliegen konstitutioneller Isomere für Me_3C vier bzw. sechs Signale auftreten. *Wöhrle* und Mitarbeiter haben durch eine Analyse der 1H -NMR-Spektren der Me-Gruppen in den H_2O -löslichen Tetramethylpyridinium-Salzen der aus Pyridin-2,3-dicarbonitril zugänglichen Tetra-2,3-pyridino-porphyrazine (Phthalocyanine) die Bildung konstitutioneller Isomere mit C_{4h} -, D_{2h} - und C_s -Symmetrie nachgewiesen [26]. *Hanack* und Mitarbeitern gelang es erstmals, durch den Einsatz von neuen HPLC-Phasen (π,π -Interaktion zwischen den Phthalocyaninen und einem an das Silicagel gebundenen aromatischen Teil, z. B. 2-Phenylisochinolin-4-carbonsäure [27][28] bzw. *ProntoSIL-C30*-Säulen [8]) die strukturisomeren Phthalocyanine zu trennen. Sie konnten auf diesem Weg zeigen, dass die Bildung der 2,9,16,23-tetraalkoxy-substituierten Phthalocyanine **a–d** weitgehend der statistischen Verteilung entspricht ($C_{4h}/D_{2h}/C_{2v}/C_s$ 12,5 : 12,5 : 25 : 50) (Fig. 3). Im Falle der Tetramerisierung der Phthalogene **5**, **8** und **10** sind demnach Mischungen der vier

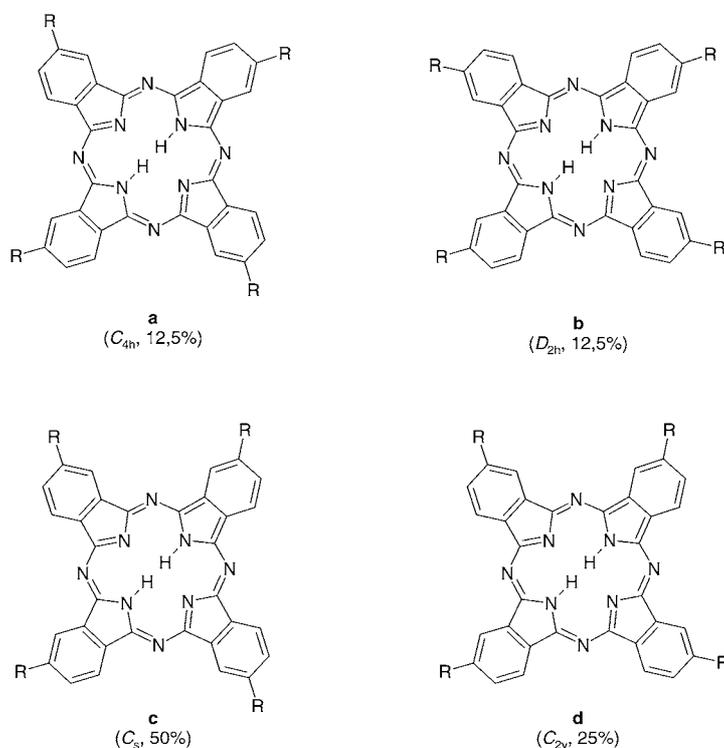


Fig. 3. Strukturisomere **a–d** der peripher tetrasubstituierten Phthalocyanine **7** ($R=P(O)(OEt)_2$), **9** ($R=P(O)(OEt)Ph$) und **11** ($R=P(O)Ph_2$)

strukturisomeren Phthalocyanine zu erwarten. Die ^{31}P -NMR-Spektren der Phthalocyanine **7**, **9** und **11** sowie ihrer Metall-Komplexe sollten die Isomerenverhältnisse indizieren.

Für **7a** (C_{4h}) sind im ^{31}P -NMR-Spektrum 1 Signal, für **7b** (D_{2h}) 1 Signal, für **7c** (C_{2v}) 2 Signale und für **7d** (C_s) 4 Signale zu erwarten. Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **7** in DMF bei Raumtemperatur erscheint als breites s bei δ 18,3, bei 100° werden indes 5 Signale beobachtet (Fig. 4, Tab. 3). Dass im ^{31}P -NMR-Spektrum dementsprechend nicht 8 sondern nur 5 Signale beobachtet werden, dürfte auf der geringen Differenzierung der $\delta(\text{P})$ -Werte beruhen. In den ^{31}P -NMR-Spektren der Metall-Komplexe von **7**, **9** und **11** werden in der Tat mindestens 6 Signale beobachtet (Tab. 3).

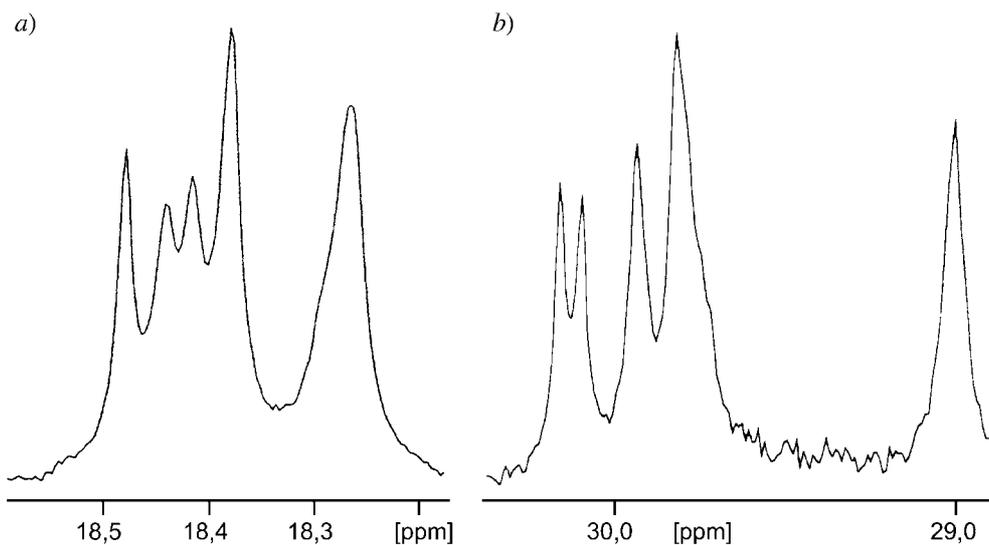


Fig. 4. ^{31}P -NMR-Spektrum (162 MHz, (D_7) DMF) a) von **7** bei 100° und b) von **11** bei 25°

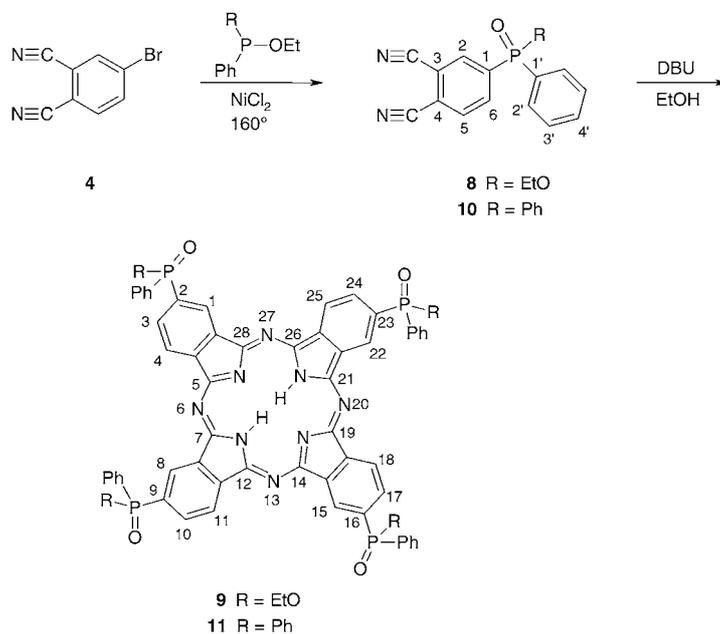
Tab. 3. ^{31}P -NMR-Daten (CDCl_3) der Phthalocyanine **7**, **9** und **11** und ihrer Zn- und Ni-Komplexe

Phthalogene	δ [ppm]	Phthalocyanine	δ [ppm]
5	12,67	7^a	18,3 (br. s)
		[Zn(7)]	bei 100° : 18,27 (18,38, 18,42, 18,45, 18,48) ^b
		[Ni(7)]	19,48 (br. s)
8	26,77	9	18,89, 18,98, 19,01, 19,07, 19,11, 19,14
		[Zn(9)]	31,55 (br. s)
		[Ni(9)]	29,10, 32,73 (br. s) ^c
10	26,87 ^e	11	31,52–31,97, 27,91–28,33 ^d
		[Zn(11)]	29,02, (29,84, 29,95, 30,11, 30,17) ^f
		[Ni(11)]	28,42, 30,62, 31,17
			28,98, 29,72, 29,77, 29,89, 29,97, 30,05

^a) In (D_7) DMF. ^b) Das Intensitätsverhältnis des Signals bei 18,27 zu den übrigen Signalen beträgt 1:2. ^c) Intensitätsverhältnis 1:10. ^d) 1:8. ^e) Vgl. dazu $\delta(\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}) + 23$. ^f) Intensitätsverhältnis 1:32.

2.2. (*Phthalocyanin-2,9,16,23-tetrayl*)*tetrakis[ethyl-phenylphosphinat]* (**9**). Das zur Synthese von **9** benötigte Phosphinat **8** wird analog **5** durch die NiCl₂-katalysierte (15 mol-%) *Arbusow*-Reaktion von 4-Bromophthalonitril (**4**) mit Diethyl-phenylphosphinit (PhP(OEt)₂) bei 160° nach Chromatographie (Kieselgel, CH₂Cl₂/Aceton) und Destillation als farbloses Öl in 68% Ausbeute erhalten (*Schema 3*). Das ³¹P-NMR-Spektrum (δ +26,77) entspricht der Struktur. Wie bei **5** sind die Protonen MeCH₂O von **8** diastereotop; im ¹H[³¹P]-Spektrum beobachtet man ein ABX₃-Spektrum. Analog **7** wird das Phosphinat **8** anschliessend mit äquivalenten Mengen DBU in EtOH 50 h unter Rückfluss erhitzt. Die Chromatographie (Kieselgel, CHCl₃/MeOH) liefert das Phthalocyanin **9** als türkisfarbenes Kristallpulver in 28% Ausbeute. Im ¹H-NMR-Spektrum von **9** (*Tab. 2*) treten NH-Protonen bei –2,0 ppm (br. s) und –1,06 (s) auf; diese Hochfeldverschiebung ist deutlich geringer als die von **7** (δ –7,70 und –9,00 bzw. –10,8). Das breite ³¹P-NMR-Signal von **9** (*Tab. 3*) bei δ 31,55 weist auf das Vorliegen der erwarteten Konstitutionsisomeren hin. Das MS des metallfreien Phthalocyanins **9** (FAB-MS: *m/z* 1187 (100, M⁺) und 2374 (23, [M₂]⁺)) belegt im Gegensatz zu **7** auch das Vorliegen eines Dimers. Das UV/VIS-Spektrum von **9** ist praktisch identisch mit dem von **7** (*Tab. 1*).

Schema 3



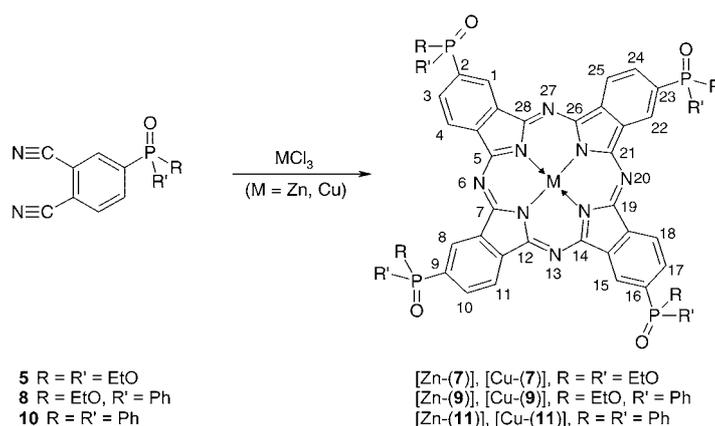
2.3. *2,9,16,23-Tetrakis(diphenylphosphinyl)phthalocyanin* (**11**). Das zur Synthese von **11** benötigte **10** wird analog **5** und **8** durch eine NiCl₂-katalysierte (10 mol-%) *Michaelis–Arbusow*-Reaktion von 4-Bromophthalonitril (**4**) mit Ethyl-diphenylphosphinit (Ph₂POEt) (*Schema 3*) bei 150° nach Chromatographie (neutrales Al₂O₃, CHCl₃) und Kristallisation als farblose Nadeln in 60% Ausbeute erhalten. Die spektroskopischen Daten von **10** bestätigen dessen Struktur; der δ (P)-Wert von

+26,87 liegt in dem für Triarylphosphin-oxide zu erwartenden Bereich. Nach 40 h Erhitzen von **10** mit äquivalenten Mengen DBU in siedendem EtOH und Chromatographie (neutrales Al₂O₃, CHCl₃/MeOH) wird **11** als türkisfarbene Kristalle in 36% Ausbeute isoliert. Das FAB-MS zeigt nur den Molekülpeak des Monomeren (*m/z* 1315 (*M*⁺, 100). Im ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃) (Tab. 2) erscheinen die NH-Protonen bei δ –4,04, einem Wert zwischen dem von **7** (δ –7,70 und –9,00 bei 100° bzw. –10,8 bei 25°) und von **9** (δ –2,0 und –1,06). Eine Interpretation dieser verschiedenen δ -Werte ist nicht möglich. Das ³¹P-NMR-Spektrum mit 5 Signalen (Tab. 3) belegt auch hier die Bildung von Konstitutionsisomeren.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die UV/VIS-Spektren der Phthalocyanine **7**, **9** und **11** (Tab. 1) weitgehend identisch sind; sie besitzen die um ca. 35 nm separierten Q_x- und Q_y-Banden der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge sowie eine ebenfalls einem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang zugeordnete intensive B-Bande bei ca. 340 nm. Die ³¹P-NMR-Spektren (Tab. 3) belegen generell das Vorliegen der erwarteten Konstitutionsisomeren (Fig. 3). Die δ (P)-Werte sind gegenüber den δ (P) der Phthalogene **5**, **8** bzw. **10** nur geringfügig verschoben. Die δ -Werte der Phthalogene ihrerseits entsprechen weitgehend denen von ArP(O)(OEt)₂, Ar₂P(O)(OEt) und Ar₃PO.

2.4. Zink- und Kupfer-Komplexe der Phthalocyanine **7**, **9** und **11**. Die Zn- und Cu-Komplexe der Phthalocyanine **7**, **9** und **11** sind direkt durch 40 h Erhitzen der Phthalogene **5**, **8** und **10** in EtOH/DBU 1:1 mit ZnCl₂ bzw. CuCl₂ (25 mol-%) zugänglich (Schema 4). Nach der Chromatographie (Kieselgel, CHCl₃/MeOH) werden sie als purpurglänzende, blaue Kristallpulver in 30–53% Ausbeute erhalten.

Schema 4

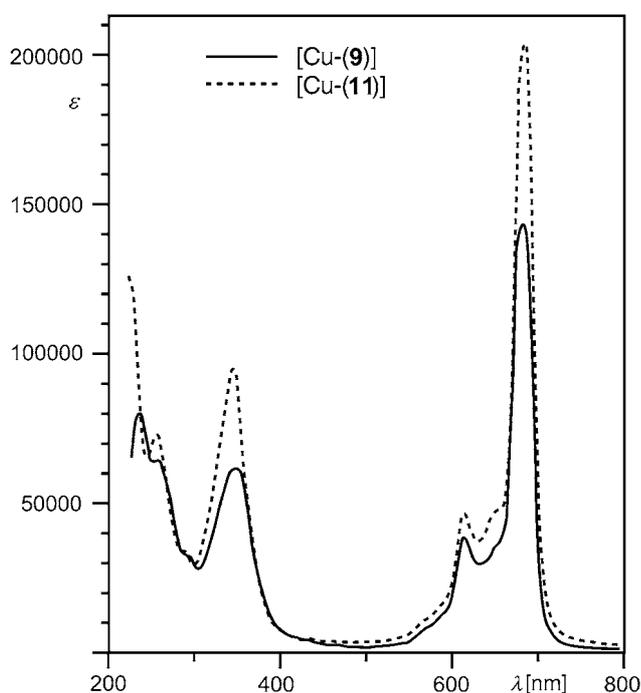


In den FAB-MS von [Zn(**7**)], [Cu(**7**)], [Zn(**9**)] und [Cu(**9**)] treten neben den Basispeaks der Monomeren mit geringerer Intensität die Signale von Dimeren auf. In den Metall-Komplexen [Zn(**11**)] und [Cu(**11**)] mit den peripheren Ph₂P(O)-Substituenten treten keine Dimerenpeaks auf (Tab. 4).

Tab. 4. FAB-MS-Daten ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/3$ -Nitrobenzyl-alkohol) von $[\text{Zn}(\mathbf{7})]$, $[\text{Cu}(\mathbf{7})]$, $[\text{Zn}(\mathbf{9})]$, $[\text{Cu}(\mathbf{9})]$, $[\text{Zn}(\mathbf{11})]$ und $[\text{Cu}(\mathbf{11})]$

	m/z (rel. Int. [%])
$[\text{Zn}(\mathbf{7})]$	2242 (32, M_2^+), 1121,2 (100, M^+), 1092,2 (15, $[M - \text{C}_2\text{H}_5]^+$)
$[\text{Cu}(\mathbf{7})]$	2240 (20, M_2^+), 1120 (100, M^+), 1092 (15, $[MH - \text{C}_2\text{H}_5]^+$)
$[\text{Zn}(\mathbf{9})]$	2499 (10, $[MH]_2^+$), 1249 (100, M^+), 1221 (20, $[M - \text{C}_2\text{H}_5]^+$)
$[\text{Cu}(\mathbf{9})]$	2498 (20, $[MH]_2^+$), 1248 (100, M^+)
$[\text{Zn}(\mathbf{11})]$	1378 (100, M^+)
$[\text{Cu}(\mathbf{11})]$	1376 (100, M^+)

Die UV/VIS-Spektren der Zn- und Cu-Komplexe (Tab. 5) sind weitgehend identisch, sie zeigen intensive $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge (Q-Banden) bei 675–690 nm; die Aufspaltung in Q_x - und Q_y -Banden wird aus Symmetriegründen nicht beobachtet (Fig. 2). Die hohen ϵ -Werte der Q-Banden nehmen von $[\text{Cu}(\mathbf{7})]$ zu $[\text{Cu}(\mathbf{9})]$ und $[\text{Cu}(\mathbf{11})]$ mit zunehmender Phenyl-Substitution am P-Atom (P(OEt)Ph, PPh₂) stark zu (Tab. 5, Fig. 5). Die Phenyl-Substituenten in $[\text{Zn}(\mathbf{9})]$, $[\text{Cu}(\mathbf{9})]$, $[\text{Zn}(\mathbf{11})]$ und $[\text{Cu}(\mathbf{11})]$ führen überdies zum Auftreten kurzweiliger Banden bei 225–230 nm.

Fig. 5. UV/VIS-Spektren (CH_2Cl_2) von $[\text{Cu}(\mathbf{9})]$ und $[\text{Cu}(\mathbf{11})]$

2.5. Nickel-Komplexe $[\text{Ni}(\mathbf{7})]$, $[\text{Ni}(\mathbf{9})]$ und $[\text{Ni}(\mathbf{11})]$. Die Ni-Komplexe der Phthalocyanine **7**, **9** und **11** werden analog den Zn- und Cu-Komplexen durch 40 h Erhitzen unter Rückfluss der Phthalogene **5**, **8** und **10** in EtOH/DBU 1:1 erhalten. Die

Tab. 5. UV/VIS-Daten (CH₂Cl₂) der Zink- und Kupfer-Komplexe von **7**, **9** und **11**

λ_{\max} (ϵ)	
[Zn(7)]	687 (108000), 676 (105000), 620 (25000), 600 (19000), 349 (45000), 288 (sh, 16000), 275 (17000), 245 (33000), 222 (47000)
[Cu(7)]	676 (126000), 643 (sh, 30000), 608 (31000), 342 (57000), 285 (26000), 252 (44000), 229 (58000)
[Zn(9)]	690 (157000), 680 (156000), 622 (40000), 351 (65000), 245 (sh, 62000), 228 (88000)
[Cu(9)]	680 (141000), 649 (sh, 35000), 611 (37000), 347 (61000), 290 (32000), 254 (63000), 230 (79000)
[Zn(11)]	683 (150000), 619 (34000), 369 (sh, 55000), 349 (64000), 271 (sh, 34000), 248 (56000), 225 (117000)
[Cu(11)]	680 (204000), 651 (41000), 611 (47000), 344 (95000), 287 (33000), 247 (72000), 223 (126000)

anschliessende Chromatographie (Kieselgel, CHCl₃/MeOH) liefert die Ni-Komplexe als purpurglänzende, blaue Kristalle in 30–35% Ausbeute.

Im Gegensatz zu den Zn- und Cu-Komplexen der Phthalocyanine **7**, **9** und **11** zeigen die UV/VIS-Spektren der Ni-Komplexe die Aufspaltung der langwelligen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge in die Q_x- und Q_y-Banden (Tab. 6) wie sie für die metallfreien Phthalocyanine beobachtet wird (Tab. 1). Die UV/VIS-Spektren von [Ni(**7**)], [Ni(**9**)] und [Ni(**11**)] sind praktisch identisch mit denen der entsprechenden Phthalocyanine. Dieser Befund muss so interpretiert werden, dass das Ni-Atom offenkundig nicht zentral am Phthalocyanin koordiniert ist.

Tab. 6. UV/VIS-Daten (CH₂Cl₂) der Nickel-Komplexe [Ni(**7**)], [Ni(**9**)] und [Ni(**11**)]

λ_{\max} [nm] (ϵ)	
[Ni(7)]	695 (106000), 661 (110000), 634 (34000), 600 (16000), 338 (63000), 290 (32000), 286 (sh, 15000), 246 (31000)
[Ni(9)]	699 (143000), 663 (136000), 635 (49000), 603 (31000), 347 (69000), 291 (39000), 226 (76000)
[Ni(11)]	700 (113000), 665 (130000), 637 (51000), 604 (31000), 341 (75000), 293 (45000), 273 (42000), 224 (115000)

Die FAB-MS (Tab. 7) zeigen für alle Ni-Komplexe das Vorliegen von Dimeren. Die sehr geringe Intensität der Molekülpeaks und der sukzessive Verlust beider Ni-Atome zu den metallfreien Dimeren zeigt, dass das Ni-Atom in anderen Bindungsverhältnissen vorliegen muss als in den entsprechenden Zn- und Cu-Komplexen (Tab. 4). Die gleiche Beobachtung gilt für die monomeren Ni-Komplexe; die Molekülpeaks treten ebenfalls nur mit geringer Intensität auf, in allen Fällen sind die metallfreien, monomeren Phthalocyanine **7**, **9** und **11** die Basispeaks. Da in den Zn- und Cu-Komplexen die Molekülonen die Basispeaks sind, unterstreichen die FAB-MS der Ni-Komplexe die labile Bindung der Metall-Atome. Welche Struktur besitzen die im FAB-MS beobachteten dimeren Ni-Komplexe? Bilden sich die monomeren Komplexe [Ni(**7**)], [Ni(**9**)] und [Ni(**11**)] und die Peaks der metallfreien Monomeren **7**, **9** und **11** in den FAB-MS durch den Zerfall von [Ni(**7**)]₂, [Ni(**9**)]₂, [Ni(**11**)]₂ bzw. denjenigen der metallfreien Dimeren (**7**)₂, (**9**)₂ und (**11**)₂? Die Beobachtung, dass auch das metallfreie

Tab. 7. FAB-MS-Daten (CH₂Cl₂/3-Nitrobenzyl-alkohol) von [Ni(**7**)], [Ni(**9**)] und [Ni(**11**)]

	<i>m/z</i> (rel. Int. [%])
[Ni(7)] (1115,5)	2231 (0,5, M_2^+), 2175 (4, [$M_2 - Ni + 2H$] ⁺), 2118 (16, [2175 - Ni - 2H] ⁺), metallfreies Dimer, 1115 (15, M^+), 1059 (100, [$M - Ni + 2H$] ⁺)
[Ni(9)] (1243,7)	2431 (5, [$M_2 - Ni + 2H$] ⁺), 2374 (20, [2431 - Ni + 2H] ⁺), metallfreies Dimer, 1243 (1, M^+), 1187 (100, [$M - Ni + 2H$] ⁺)
[Ni(11)] (1371,8)	2744 (0,5, [MH_2^+]), 2687 (2, [$M_2 - Ni + 2H$] ⁺), 2631 (3, [2687 - Ni + 2H] ⁺), metallfreies Dimer, 1371 (20, M^+), 1315 (100, [$M - Ni + 2H$] ⁺)

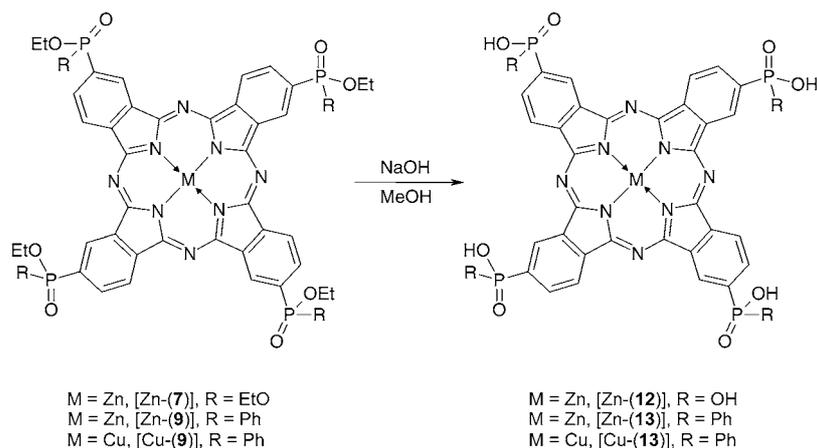
Phthalocyanin **9** im FAB-MS einen Dimerenpeak hoher Intensität aufweist, zeigt, dass die Metall-Ionen offenbar keine Voraussetzung für die Dimerenbildung sind.

Gelpermeationschromatographie von [Ni(**7**)] an Polystyrol mit Toluol (Detektion bei λ 350 nm) erlaubt die Trennung in eine schnell laufende Phase 1 und eine langsame Phase 2. Die spektroskopischen Daten zeigen, dass in Phase 1 ein Dimeres [Ni(**7**)]₂, in Phase 2 das Monomere [Ni(**7**)] vorliegt. Für das Vorliegen eines Dimeren [Ni(**7**)]₂ spricht das UV/VIS-Spektrum (CH₂Cl₂; λ_{\max} (ϵ) 695 (241000), 660 (248000), 633 (82000), 600 (55000), 340 (135000), 288 (66000), 284 (sh, 52000), 242 (sh, 65000) nm), dessen λ_{\max} -Werte identisch mit dem des bei der Herstellung von [Ni(**7**)] erhaltenen Produkts sind, während die ϵ -Werte verdoppelt sind (Tab. 6). Das ¹H-NMR-Spektrum von [Ni(**7**)]₂ ist praktisch identisch mit dem von [Ni(**7**)], allerdings treten bei δ -1,9 und -1,4 breite NH-Signale (*s*) auf (vgl. δ (NH) -10,8 für das metallfreie **7** (Tab. 2)). Das ³¹P-NMR-Spektrum des Dimeren (δ (P) 18,88, 18,93, 18,97, 18,99, 19,01, 19,06, 19,10, 19,16) ist ebenfalls weitgehend gleich mit dem von [Ni(**7**)] (Tab. 3). Überraschend ist, dass das FAB-MS von [Ni(**7**)]₂ mit dem von [Ni(**7**)] (Tab. 7) identisch ist. Mit welcher Struktur von [Ni(**7**)] und [Ni(**7**)]₂ lassen sich diese Daten vereinbaren? Die Annahme liegt nahe, dass sowohl in [Ni(**7**)] wie in [Ni(**7**)]₂ (Phosphino-oxid)nickel-Komplexe vorliegen.

In der Literatur finden sich zahlreiche (Phosphin-oxid)nickel-Komplexe. Bereits von *Issleib* [29] wurden die Komplexe [Co(R₃PO)₂](NO₃)₂, (R = Et, *c*-C₆H₁₁, Ph), [Co(R₃PO)₄](ClO₄)₂ (R = Et, Ph) und [Ni(R₃PO)₄](ClO₄)₂ (R = Et) beschrieben. Für die Tetrakis(phosphin)-Komplexe werden sowohl tetraedrische wie planare Strukturen diskutiert. Die endgültige Aufklärung der [Ni(**7**)], [Ni(**7**)]₂, [Ni(**9**)], [Ni(**9**)]₂, [Ni(**11**)] und [Ni(**11**)]₂-Strukturen bedarf weiterer Untersuchungen.

2.6. Zink- und Kupfer-Komplexe der (Phthalocyanintetrayl)tetrakis[phosphonsäure] ([Zn(**12**))] und der (Phthalocyanintetrayl)tetrakis[phenylphosphinsäure] ([Zn(**13**)] und [Cu(**13**)]). Die freie Säure [Zn(**12**)] ist durch alkalische Verseifung von [Zn(**7**)] mit festem NaOH in MeOH nach 20 h Erhitzen, Ansäuern und Umkristallisation als blaue Kristalle in 88% Ausbeute zugänglich (Schema 5). Das ESI-MS belegt die Bildung des (Tetrakis[phosphonsäure])Zink-Komplexes (s. *Exper. Teil*). Es zeigt zugleich, dass im ESI-MS nur Fragmente und Polyionen des Dimeren [Zn(**12**)]₂ und des metallfreien Dimeren ([Zn(**12**)]₂ - 2 Zn)³⁺ auftreten. Für das Vorliegen der freien Phosphonsäure-Gruppen in [Zn(**12**)] spricht auch die Verschiebung der (P=O)-Bande, die bei den hier beschriebenen Phthalocyaninen im Bereich von 1180–1195 cm⁻¹ bzw. 1225–1250 cm⁻¹ beobachtet wird, zu 1140 cm⁻¹ (Tab. 8). Die ³¹P-NMR Signale bei δ 13,57–14,50 (*m*) sind ebenfalls deutlich verschieden von den für [Zn(**7**)] (Tab. 3, br. *s* bei δ 19,48).

Schema 5

Tab. 8. ($\nu(\text{P}=\text{O})$)-Valenzschwingungen ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}) in den IR-Spektren (KBr) der Phthalocyanine

7	1255s	9	1230s	11	1180s		
[Zn(7)]	1235m	[Zn(9)]	1240s	[Zn(11)]	1180s	[Zn(12)]	1140s
[Cu(7)]	1250s	[Cu(9)]	1235s	[Cu(11)]	1185s		[Cu(13)]
[Ni(7)]	1250s	[Ni(9)]	1225s	[Ni(11)]	1195s		1135s

Das UV/VIS-Spektrum von [Zn(**12**)] (s. *Exper. Teil* und *Fig. 6*) entspricht den Daten der in der Literatur beschriebenen dimeren Phthalocyanine. So geben sich die bislang bekannten Phthalocyanin-Aggregate generell in einer hypsochromen Verschiebung (Blauverschiebung) der Q-Bande von 660–670 zu 620–630 nm zu erkennen. Häufig geht damit der Verlust der geometrisch induzierten Aufspaltung in Q_x - und Q_y -Banden einher. *Kimura* und Mitarbeiter [9] haben gezeigt, dass das (Phthalocyaninato)zink **1** ($\text{R} = \text{Me}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3$, $\text{M} = \text{Zn}$) in Aceton, DMF, THF, CHCl_3 und Benzol eine starke Q-Bande bei λ_{max} 678 nm aufweist, die charakteristisch für das Vorliegen des Monomeren ist. In H_2O verschwindet das Maximum bei 678 nm ein schwach ausgebildetes Maximum bei 628 nm wird mit dem Vorliegen eines Dimeren interpretiert. Im UV/VIS-Spektrum des vierfach-sulfonsäure-substituierten Phthalocyanins **1** ($\text{R} = \text{SO}_3\text{H}$, $\text{M} = \text{Co}$) indiziert sich die Dimerisierung in MeOH/ H_2O 2 : 8 durch eine hypsochrome Verschiebung der Q-Bande von λ_{max} 660 zu 627 nm [10]. Die amphiphilen Phthalocyanine **1** ($\text{R} = [(\text{CH}_2)_3\text{NMe}(\text{Et})_2]^+\text{I}^-$, $\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$) liegen in MeCN als Monomere vor (λ_{max} 660 bzw. 670 nm), in H_2O dominieren die Dimeren (λ_{max} 626 bzw. 630 nm) [30]; das Monomer-Dimer-Gleichgewicht wird durch Lösungsmittel geringerer Polarität zum Monomeren hin verschoben. Auch wenn die Struktur des in Lösung vorliegenden Dimeren [Zn(**12**)]₂ nicht bekannt ist, bietet sich eine Dimerenbildung der Phosphonsäuren ähnlich der der Carbonsäuren an.

Die Verseifung von [Zn(**9**)] gelingt entsprechend [Zn(**7**)] durch 20 h Erhitzen der methanolischen Lösung mit überschüssigem festen NaOH. Beim Ansäuern des festen Rückstands wird die freie Phenylphosphinsäure [Zn(**13**)] in 80% Ausbeute als tiefblaues Kristallpulver erhalten (Schema 5). Während das ESI-MS von [Zn(**12**)] für

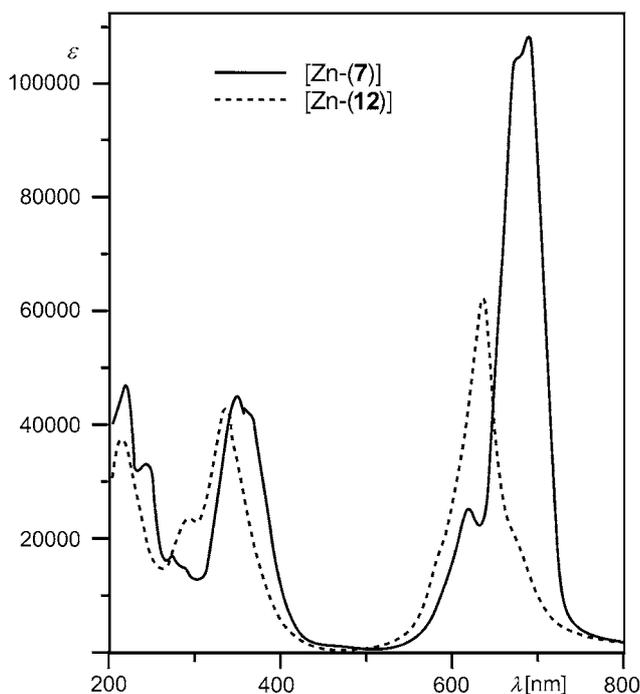


Fig. 6. UV/VIS-Spektrum von $[\text{Zn}(\mathbf{12})]$ (H_2O) im Vergleich zu demjenigen von $[\text{Zn}(\mathbf{7})]$ (CH_2Cl_2)

das Vorliegen von $[\text{Zn}(\mathbf{12})]_2$ und des metallfreien Dimeren $[[\text{Zn}(\mathbf{12})]_2 - 2 \text{Zn}]$ spricht (s. oben), zeigt das FAB-MS von $[\text{Zn}(\mathbf{13})]$ das ausschliessliche Vorliegen des Monomeren $[\text{Zn}(\mathbf{13})]$ (M^+ bei m/z 1137 (100%). Die Aufnahme eines ESI-MS scheitert an der Schwerlöslichkeit. Im ^{31}P -NMR-Spektrum von $[\text{Zn}(\mathbf{13})]$ tritt ein scharfes Signal bei δ 25,74 und ein breites Signal bei δ 33,68 im Verhältnis 1,2 : 10 auf (vgl. $[\text{Zn}(\mathbf{9})]$: $\delta(\text{P})$ 29,10 und 32,73 (br. s) (Tab. 3)). Das UV/VIS-Spektrum von $[\text{Zn}(\mathbf{13})]$ in DMSO (Fig. 7) zeigt zwei Q-Banden. Das Maximum bei 639 nm kann der dimeren Spezies $[\text{Zn}(\mathbf{13})]_2$ zugeordnet werden, die Absorptionsbande bei 677 nm entspricht der Q-Bande des Monomeren $[\text{Zn}(\mathbf{13})]$.

Die Verseifung von $[\text{Cu}(\mathbf{9})]$ gelingt analog $[\text{Zn}(\mathbf{9})]$ mit NaOH in MeOH und liefert $[\text{Cu}(\mathbf{13})]$ als purpurfarbendes, blaues Kristallpulver in 78% Ausbeute. Das FAB-MS M^+ bei m/z 1136 (100%) und das UV/VIS-Spektrum (DMSO; s. *Exper. Teil*) sprechen ebenfalls für das Vorliegen des Monomeren neben dem Dimeren $[\text{Cu}(\mathbf{13})]_2$.

3. Schlussfolgerung. – Mit der cyclisierenden Tetramerisierung von Diethyl-(3,4-dicyanophenyl)phosphonat (**5**), Ethyl-(3,4-dicyanophenyl)phenylphosphinat (**8**) und 4-(Diphenylphosphinyl)benzol-1,2-dicarbonitril (**10**) mit DBU in siedendem EtOH werden die peripher vierfach mit Phosphonat-, Phenylphosphinat- und (Diphenylphosphin-oxid)-Gruppen substituierten Phthalocyanine **7**, **9** und **11** zugänglich. In Gegenwart der entsprechenden Metall-Salze werden direkt die Zn-, Cu- und Ni-Komplexe erhalten.

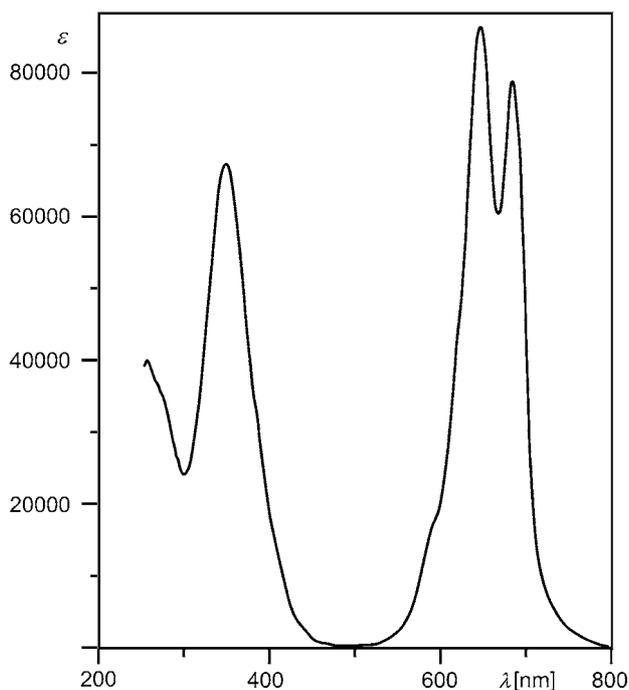


Fig. 7. UV/VIS-Spektrum (DMSO) von [Zn(13)]

In den temperaturabhängigen ^{31}P -NMR-Spektren sowohl der freien wie der metallkomplexierten Phthalocyanine treten fünf bis acht Signale auf, die direkt das Vorliegen der vier möglichen Konstitutionsisomeren mit C_{4h} -, D_{2h} -, C_{2v} - und C_s -Symmetrie belegen. In den ^1H -NMR-Spektren der freien Phthalocyanine **7**, **9** und **11** als diatropen 18π -Systeme treten die NH-Protonen im Bereich von $\delta - 2$ bis -10 auf. Die FAB-MS zeigen den überraschenden Befund, dass die Zn- und Cu-Komplexe von **7**, das freie Phthalocyanin **9** ebenso wie die Zn- und Cu-Komplexe von **9** neben den Peaks der Monomeren die der Dimeren aufweisen. Im Phthalocyanin **11** sind wie in den Zn- und Cu-Komplexen [Zn(**11**)] und [Cu(**11**)] – wohl aus sterischen Gründen – Dimerenpeaks nicht zu beobachten.

Die Daten der Ni-Komplexe [Ni(**7**)], [Ni(**9**)] und [Ni(**11**)] und der beobachteten Dimere [Ni(**9**)]₂ und [Ni(**11**)]₂ lassen die Annahme zu, dass hier keine Verbindungen mit zentral gebundenem Metall-Atom vorliegen. Wahrscheinlich handelt es sich um (Phosphin-oxid)nickel-Komplexe, deren endgültige Strukturzuordnung aber weitere Untersuchungen erfordert. Der Zn-Komplex [Zn(**12**)] der freien Phosphonsäure zeigt im ESI-MS ausschliesslich das Vorliegen von [Zn(**12**)]₂⁴⁺ und [[Zn(**12**)]₂–2 Zn]³⁺, im FAB-MS wird nur das Monomere beobachtet. Das UV/VIS-Spektrum zeigt mit der hypsochromen Verschiebung von λ_{max} 687 und 676 nm ([Zn(**7**))] zu 637 nm das bekannte Charakteristikum für Phthalocyanin-Assoziate. Im Phenylphosphinsäuresubstituierten Phthalocyanin [Zn(**13**)] wird im FAB-MS analog [Zn(**12**)] nur der Monomer-Peak beobachtet, im UV/VIS-Spektrum treten zwei Maxima für [Zn(**13**)] (677, 639 nm) und für [Cu(**13**)] (672, 631 nm) auf, die auf ein Monomer – Dimer-Gleichgewicht schliessen lassen.

Experimenteller Teil

Allgemeines. SC = Säulenchromatographie. IR-Spektren: *Beckmann Acculab-I*; in cm^{-1} . UV/VIS-Spektren: *Hitachi U-2000*; λ_{max} (ϵ) in nm. NMR-Spektren: *Bruker ARX-400*-Spektrometer (^1H , 400,13 MHz; ^{13}C , 100,61 MHz; ^{31}P , 161,99 MHz), *Bruker WM-250*-Spektrometer (^1H , 250,13 MHz; ^{13}C , 62,89 MHz) bzw. *Bruker AW-80*-Spektrometer (^1H , 80 MHz); δ in ppm bzgl. SiMe_4 (= 0 ppm), J in Hz. MS: Spektrometer *Finnigan MAT-311A* und *-112S* (EI), *Finnigan MAT-95* (FAB) bzw. *Finnigan MAT-SSQ 7000* (ESI); NOBA = 3-Nitrobenzyl-alkohol; m/z (rel. Int. %).

4-Bromophthalsäure. Die wässr. Lsg. von Dinatrium-phthalat (0,50 mol) wird unter Rühren mit Br_2 (0,51 mol) versetzt und 20 h bei RT. und 5 h in der Siedehitze umgesetzt. Das in der Kälte ausfallende Natrium-Salz wird mit konz. HCl-Lsg. angesäuert und die freie 4-Bromophthalsäure mit Et_2O in einer *Kutscher-Steudel*-Apparatur aus der wässr. Phase extrahiert: 79,6 g (65%). Farblose Kristalle (aus H_2O). Schmp. 168–169° ([11]: 166°). IR (KBr), 3200–2800 (br., COOH), 1725s, 1685s (C=O). $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, D_6O Aceton): 8,70 (s, 2 COOH); 8,02 (d, $^3J = 8$, H–C(6)); 7,85 (d, $^3J = 8$, H–C(5)); 7,80 (s, H–C(3)).

4-Bromophthalimid (2). Das Gemisch von 36,9 g (0,15 mol) 4-Bromophthalsäure und 11,4 g (0,15 mol) NH_4SCN wird verrieben und auf 160° erhitzt. Nach 10 min erstarrt die gelbe Schmelze. Zur Entfernung nicht umgesetzter Säure wird 2 × mit je 50 ml H_2O ausgekocht und unlösliches **2** abgesaugt. Trocknen (P_2O_5) gibt **2** (84%). Schmp. 226–227° ([31]: 229°). IR (KBr): 3180s (NH), 1765s, 1700s (C=O).

4-Bromophthalamid (3). Bei RT. werden 9,50 g (42,0 mmol) fein gepulvertes **2** portionsweise in 185 ml konz. wässr. NH_3 -Lsg. eingetragen und 20 h gerührt. Absaugen und 2 × Waschen mit H_2O liefern 8,50 g (83%) **3**. Schmp. 227–228° ([13]: 205–207°). IR (KBr): 3420s, 3320s, 3170s (NH), 1690s, 1645s (C=O).

4-Bromophthalonitril (4). In die Lsg. von 19,9 g (82,0 mmol) **3** in 150 ml abs. DMF wird bei RT. 2 h Phosgen eingeleitet, dann wird 1 h auf 70° erwärmt. Zur Entfernung des überschüssigen Phosgens wird 1 h N_2 durchgeleitet und auf 600 ml Eiswasser gegossen. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt und aus EtOH umkristallisiert. Sublimation im Wasserstrahlpumpenvakuum und erneute Umkristallisation aus EtOH ergeben reines **4** (10,7 g, 63%). Schmp. 138–138,5°. IR (KBr): 3105m, 3080m, 3040m (arom. C–H), 2230m (C≡N), 1575s (C=C), 1075m (Ar–Br). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): 7,98 (d, $^4J = 1,8$, H–C(3)); 7,92 (dd, $^3J = 8,4$, $^4J = 1,8$, H–C(5)); 7,70 (d, $^3J = 8,4$, H–C(6)). $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3): 136,7 (C(5)); 136,4 (C(3)); 134,5 (C(6)); 128,2 (C(4)); 117,4 (C(2)); 114,7 (C(1)); 114,0 (CN). Anal. ber. für $\text{C}_8\text{H}_3\text{BrN}_2$ (206,9): C 46,44, H 1,45, N 13,53; gef.: C 46,09, H 1,55, C 13,35.

Diethyl-(3,4-dicyanophenyl)phosphonat (5). Zu 3,10 g (15,0 mmol) **4** und 195 mg (1,50 mmol) H_2O -freiem NiCl_2 werden unter Rühren bei 160° 3,42 ml (20,0 mmol; $d = 0,97$) Triethyl-phosphit unter einem schwachen N_2 -Strom langsam zugetropft, wobei das gebildete EtBr abdestilliert wird (Destillationsbrücke); darauf wird noch 1 h bei 160° weitergerührt. Chromatographie (Kieselgel, CHCl_3) und Kugelrohrdestillation ergeben **5** (2,65 g, 67%). Farblose viskose Flüssigkeit. Sdp. 189–191°/0,3 Torr. UV(CHCl_3): 296 (2100), 286 (1900), 278 (1100). IR (Film): 3110w, 3080w, 3040w (arom. C–H), 2240s (C≡N), 1590w, 1490w (C=C), 1250s (P=O), 1020s (P–O–C). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 1,37 (X_3 von ABX_3Y , $^3J = 7,1$, $^4J(\text{P,H}) = 0,4$, 2 MeCH_2O); 4,13–4,28 (AB von ABX_3Y , $^3J = 7,1$, $^3J(\text{P,H}) = 1,0$, 1,3, 2 MeCH_2O); 7,94 (ddd, $^3J = 7,9$, $^5J = 0,6$, $^4J(\text{P,H}) = 3,4$, H–C(5)); 8,16 (ddd, $^3J = 7,9$, $^4J = 1,4$, $^3J(\text{P,H}) = 12,8$, H–C(6)); 8,22 (ddd, $^4J = 1,4$, $^5J = 0,6$, $^3J(\text{P,H}) = 13,0$, H–C(2)). $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 ; $J(\text{P,C})$): 16,3 (d, $^4J = 6,2$, MeCH_2O); 63,5 (d, $^3J = 5,8$, MeCH_2O); 114,5 (d, $^5J = 1,4$, CN–C(4)); 114,6 (d, $^4J = 1,2$, CN–C(3)); 116,2 (d, $^3J = 17,0$, C(3)); 118,7 (d, $^4J = 3,5$, C(4)); 133,4 (d, $^3J = 14,7$, C(5)); 135,6 (d, $^1J = 189,5$, C(1)); 135,8 (d, $^2J = 9,2$, C(2)); 136,2 (d, $^2J = 10,7$, C(6)). $^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): 12,65. Anal. ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$ (264,1): C 54,57, H 4,96, N 10,60; gef.: C 54,34, H 5,20, N 10,18.

(Phthalocyanin-2,9,16,23-tetrayl)tetrakis[diethyl-phosphonat] (7) und α -Hydro- ω -ethoxytetrakis[nitrilo[6-(diethoxyphosphinyl)-1H-isoindol-1-yliden-3-yl]] (6). Eine Lsg. von 396 mg (1,50 mmol) **5** und 0,22 ml (1,50 mmol; $d = 1,02$) DBU in 10 ml abs. EtOH wird 20 h unter Rückfluss erhitzt. Eindampfen und SC (Kieselgel, waschen mit Aceton und dann MeOH, eluieren mit DMF) ergeben eine schwarze und eine dunkelblaue Fraktion. Aus letzterer wird **7** (140 mg, 35%) isoliert. Purpurglänzende, blaue Kristalle. Schmp. > 300°. UV/VIS (CH_2Cl_2): 246 (21000), 288 (20000), 340 (48000), 600 (19000), 632 (30000), 660 (84000), 696 (95000). IR (KBr): 3300w (NH), 3020w (arom. C–H), 2995w, 2950w, 2920w (aliph. C–H), 1505m (C=C), 1020s (P–O–C). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $(\text{D}_7)\text{DMF}$; 100°): 1,56–1,64 (m, 8 MeCH_2O); 4,49 (m, 8 MeCH_2O); 7,75–7,80 (m, 12 arom. H); –7,70, –9,00 (2 br. s, 2 NH). $^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, $(\text{D}_7)\text{DMF}$, 25°): 18,3. $^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, $(\text{D}_7)\text{DMF}$, 100°): 18,27, 18,38, 18,42, 18,45, 18,48. FAB-MS (DMF/NOBA): 1060 (100, MH^+), 1059 (78, M^+), 1032 (30, $[\text{1060} - \text{C}_2\text{H}_4]^+$), 924 (14, $[\text{MH} - \text{OP}(\text{OEt})_2]^+$). Anal. ber. für $\text{C}_{48}\text{H}_{54}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{P}_4$ (1058,8): C 54,45, H 5,14, N 10,58; gef.: C 53,80, H 5,17, N 10,01.

Das schwarze Eluat liefert nach dem Eindampfen und Umkristallisation aus MeOH **6** (0,26 g, 63%). Dunkelgrüne Kristalle. Schmp. 164–166,5°. IR (KBr): 3080w, 3050w (arom. C–H), 299s, 2940s, 2920s (aliph. C–H), 2240m (C≡N), 1250s (P=O). FAB-MS (DMF/Glycerin): 575,9 (46, $[M - C_2H_5N_4O_2P_2]^+$), 547,6 (100, $[575,9] - C_2H_4^+$). Anal. ber. für $C_{50}H_{58}N_8O_{13}P_4$ (1102,9): C 54,45, H 5,30, N 10,16; gef.: C 53,80, H 5,32, N 10,10.

((Phthalocyanin-2,9,16,23-tetrayl-κN²⁹,κN³⁰,κN³¹,κN³²)tetrakis(diethyl-phosphonato)(2-))zink ([Zn(7)]).

Ein Gemisch von 0,55 g (2,10 mmol) **5**, 71 mg (0,52 mmol) H₂O-freiem ZnCl₂ und 0,32 ml (2,10 mmol; d = 1,02) DBU in 35 ml abs. EtOH wird 40 h zum Sieden erhitzt. Eindampfen und SC (Kieselgel, CHCl₃/MeOH 4:1) ergeben [Zn(7)] (210 mg, 35%). Purpurfarbendes, blaues Pulver. Schmp. > 300°. UV/VIS (CH₂Cl₂): 222 (47000), 245 (33000), 275 (17000), 288 (sh, 16000), 349 (45000), 368 (sh, 42000), 620 (25000), 676 (105000), 687 (108000). IR (KBr): 3040w (arom. C–H), 2980w, 2920w, 2900w (aliph. C–H), 1605m, 1485m (C=C), 1235m (P=O), 1040s (P–O–C). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 0,9–1,6 (m, 8 MeCH₂O); 3,4–4,5 (m, 8 MeCH₂O); 7,5–8,5, 9,1–9,7 (m, 12 arom. H). ³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃): 19,48 (br. s). Anal. ber. für C₄₈H₅₂N₈O₁₂P₄Zn (1122,2): C 51,32, H 4,63, N 9,98; gef.: C 50,70, H 4,70, N 8,80.

((Phthalocyanin-2,9,16,23-tetrayl-κN²⁹,κN³⁰,κN³¹,κN³²)tetrakis(diethyl-phosphonato)(2-))kupfer

([Cu(7)]). Wie für [Zn(7)] beschrieben, mit 1,06 g (4,00 mmol) **5**, 0,60 ml (4,00 mmol) DBU, 160 mg (1,20 mmol) CuCl₂ und 40,0 ml EtOH. SC (Kieselgel, waschen mit MeOH eluieren mit CHCl₃/MeOH 6:1) ergibt [Cu(7)] (380 mg, 34%). Purpurglänzendes, tiefblaues Kristallpulver. Schmp. > 300°. UV/VIS (CH₂Cl₂): 229 (52000), 252 (44000), 285 (26000), 342 (57000), 608 (31000), 643 (sh, 30000), 676 (126000). IR (KBr): 3050w (arom. C–H), 2990m, 2970m, 2880m (aliph. C–H), 1605m, 1500m (C=C), 1250s (P=O), 1050s (P–O–C). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 1,63 (m, 8 MeCH₂O); 4,50 (m, 8 MeCH₂O); 9,0–11,7 (m, 12 arom. H). ³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CDCl₃): 20–80 (br.). Anal. ber. für C₄₈H₅₂CuN₈O₁₂P₄ (1119,8): C 51,43, H 4,64, N 10,0; gef.: C 51,06, H 4,80, N 9,27.

((Phthalocyanin-2,9,16,23-tetrayl)tetrakis(diethyl-phosphonato)nickel(2+)³) ([Ni(7)] und Dimeres [Ni(7)]₂).

Wie für [Zn(7)] beschrieben, mit 1,90 g (7,20 mmol) **5**, 1,07 ml (7,20 mmol) DBU, 50,0 ml EtOH und 233 mg (1,80 mmol) NiCl₂ (20 h). SC liefert [Ni(7)] (680 mg, 34%). Tiefblaue, purpurglänzende Kristalle. Schmp. > 300°. FAB-MS (CH₂Cl₂/NOBA): 1115,4 (15, M⁺, C₄₈H₅₂N₈NiO₁₂P₄⁺), 1059,4 (100, [MH – Ni + 2 H]⁺), 2175,0 (10, [M₂H – Ni + 2 H]⁺), 2118,9 (20, [M₂H – 2 Ni + 4 H]⁺).

Trennung von [Ni(7)]/[Ni(7)]₂ durch Gelpermeationschromatographie (Polystyrol, Toluol): laufende Phase von [Ni(7)]₂ und langsam laufende von [Ni(7)].

Daten von [Ni(7)]: UV/VIS und FAB-MS: Tab. 6 und 7. Anal. ber. für C₄₈H₅₂N₈NiO₁₂P₄ (1115,5): C 51,63, H 4,70, N 10,0; gef.: C 51,48, H 5,34, N 9,07.

Daten von [Ni(7)]₂: s. Allgem. Teil. Anal. ber. für C₉₆H₁₀₄N₁₆Ni₂O₂₄P₈ (2231,0): C 51,63, H 4,70, N 10,0; gef.: C 52,11, H 5,26, N 9,18.

Ethyl-(3,4-dicyanophenyl)phenylphosphinat (**8**). Entsprechend der Herstellung von **5**, mit 4,14 g (20,0 mmol) **4**, 380 mg (3,00 mmol) NiCl₂ und 4,85 ml (25,0 mmol) Diethyl-phenylphosphonit. Abtrennen des NiCl₂, SC (Kieselgel, CH₂Cl₂/Aceton 1:1) und Kugelrohrdestillation ergeben **8** (4,05 g, 68%). Farbloses Öl. Sdp. 202–204°/0,05 Torr. IR (Film): 3090m, 3040m, 3010m (arom. C–H), 2970s, 2920s, 2890s (aliph. C–H), 2220s (C≡N), 1575m, 1540m (C=C), 1430s (P–Ph), 1220s (P=O), 1020s (P–O–C). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 1,42 (X₃ von ABX₃Y, ³J = 7,1, MeCH₂O); 4,12–4,24 (AB von ABX₃Y, ³J = 7,1, ³J(P,H) = 2,2, MeCH₂O); 7,50–7,55 (m, H–C(5')); 7,60–7,65 (m, H–C(4')); 7,78–7,82 (m, H–C(2'), H–C(6')); 7,84 (ddd, ³J = 7,7, ⁵J = 0,6, ⁴J(P,H) = 2,1, H–C(5)); 8,15 (ddd, ³J = 7,7, ⁴J = 1,4, ³J(P,H) = 11,5, H–C(6)); 8,22 (ddd, ⁴J = 1,4, ⁵J = 0,6, ³J(P,H) = 13,3, H–C(2)). ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃; J(P,C)): 16,46 (d, ³J = 6,4, MeCH₂O); 62,29 (d, ²J = 5,8, MeCH₂O); 114,63 (d, ⁴J = 1,1, C(4)); 116,25 (d, ¹J = 14,4, C(1)); 118,47 (d, ³J = 3,2, C(3)); 128,98 (d, ¹J = 140,6, C(1')); 129,16 (d, ³J = 13,5, C(3')); 131,77 (d, ²J = 10,4, C(2)); 133,43 (d, ²J = 0,6, C(2)); 133,43 (d, ²J = 14,6, C(6)); 135,56 (d, ³J = 9,6, C(5)); 135,97 (d, ⁴J = 10,8, C(4')); 138,60 (s, CN–C(3)); 139,92 (s, CN–C(4)). EI-MS (70 eV): 296 (23, M⁺), 267 (70, [M – Et]⁺), 252 (26, [M – OEt]⁺), 77 (100, C₆H₅⁺). Anal. ber. für C₁₆H₁₃N₂O₂P (296,0): C 64,86, H 4,39, N 9,45; gef.: C 64,37, H 4,72, N 9,31.

(Phthalocyanin-2,9,16,23-tetrayl)tetrakis(ethyl-phenylphosphinat) (**9**). Wie für **7/6** beschrieben, mit 890 mg (3,00 mmol) **8**, 0,46 ml (3,00 mmol) DBU und 30 ml EtOH (50 h). SC (Kieselgel, CHCl₃/MeOH 9:1) liefert **9** (250 mg, 28%). Türkisfarbendes Kristallpulver. Schmp. > 300°. UV/VIS (CH₂Cl₂): 225 (59000), 278 (sh, 25000), 291 (27000), 346 (63000), 600 (27000), 636 (42000), 663 (120000), 699 (132000). IR (KBr): 3300w (NH), 3070w (arom. C–H), 2990w, 2940w, 2910w (aliph. C–H), 1615m, 1505m (C=C), 1440s (P–Ph), 1030s (P–O–C). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): –2,0, –1,06 (2 br. s, 2 NH); 1,67 (m, 4 MeCH₂O); 4,48 (m, 4 MeCH₂O); 7,64–7,87

³) Die Namen der Ni-Komplexe sind provisorisch; vgl. dazu die Angaben zu ihrer Struktur im Allgem. Teil.

(*m*, 12 H, H–C(4), H–C(3')); 8,24–8,66 (*m*, 12 H, H–C(1), H–C(2')); 8,80–9,42 (*m*, 4 H, H–C(3)); 9,75–9,92 (*m*, 4 H, H–C(4')). ³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CDCl₃): 31,55 (br. s). FAB-MS (CH₂Cl₂/NOBA): 1187 (100, *M*⁺), 2374 (23, *M*₂⁺). Anal. ber. für C₆₄H₅₂N₈O₈P₄ (1186,5): C 64,73, H 4,55, N 9,44; gef.: C 64,40, H 4,87, N 9,12.

{(Phthalocyanin-2,9,16,23-tetrayl-κN²⁹,κN³⁰,κN³¹,κN³²)tetrakis[ethyl-phenylphosphinato](2-)}kupfer ([Cu(9)]). Wie für [Zn(7)] beschrieben, mit 890 mg (3,00 mmol) **8**, 0,46 ml (3,00 mmol) DBU, 40,0 ml EtOH und 135 mg (1,00 mmol) CuCl₂ (20 h). SC (Kieselgel, CHCl₃/MeOH 9:1) liefert [Cu(9)] (450 mg, 48%). Blaue, purpurglänzende Kristalle. Schmp. > 300°. IR (KBr): 3060w (arom. C–H), 2980w, 2930w, 2910w (aliph. C–H), 1610m, 1505m (C=C), 1445s (P–Ph), 1235s (P=O), 1035s (P–O–C). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 1,61 (*m*, 4 MeCH₂O); 4,13 (*m*, 4 MeCH₂O); 7,48–11,9 (*m*, 32 arom. H). ³¹P-NMR: Tab. 3. Anal. ber. für C₆₄H₅₂N₈O₈P₄ (1248,0): C 61,54, H 4,17, N 8,97; gef.: C 60,37, H 4,90, N 8,20.

{(Phthalocyanin-2,9,16,23-tetrayl-κN²⁹,κN³⁰,κN³¹,κN³²)tetrakis[ethyl-phenylphosphinato](2-)}zink ([Zn(9)]). Wie für [Zn(7)] beschrieben, mit 890 mg (3,00 mmol) **8**, 0,46 ml (3,00 mmol) DBU, 40,0 ml EtOH und 136 mg (1,00 mmol) ZnCl₂ (20 h). SC (Kieselgel, CHCl₃/MeOH 9:1) liefert [Zn(9)] (490 mg, 53%). Tiefblaue, purpurglänzende Kristalle. Schmp. > 300°. IR (KBr): 3070w, 3060w (arom. C–H), 2990w, 2940w, 2910w (aliph. C–H), 1610m, 1490m (C=C), 1440s (P–Ph), 1240s (P=O), 1030s (P–O–C). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 1,38 (*m*, 4 MeCH₂O); 4,11 (*m*, 4 MeCH₂O); 7,44–10,0 (*m*, 32 arom. H). Anal. ber. für C₆₄H₅₂N₈O₈P₄Zn (1249,9): C 61,44, H 4,16, N 8,96; gef.: C 60,94, H 4,66, N 8,46.

{(Phthalocyanin-2,9,16,23-tetrayl)tetrakis[ethyl-phenylphosphinat]}nickel(2+)³ ([Ni(9)]). Wie für [Zn(7)] beschrieben, mit 800 mg (2,70 mmol) **8**, 0,46 ml (3,00 mmol) DBU, 40,0 ml EtOH und 130 mg (1,00 mmol) NiCl₂ (40 h). SC (Kieselgel, CHCl₃/MeOH 9:1) liefert [Ni(9)] (250 mg, 30%). Tiefblaue, glänzende Kristalle. Schmp. > 300°. IR (KBr): 3290w (NH), 3050w (arom. C–H), 2990w, 2930w, 2900w (aliph. C–H), 1605m, 1520m (C=C), 1435s (P–Ph), 1225s (P=O), 1020s (P–O–C). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): –1,00, –1,90 (br. s, 2 NH); 1,67 (*m*, 4 MeCH₂O); 4,49 (*m*, 4 MeCH₂O); 7,43–9,91 (*m*, 32 arom. H).

4-(Diphenylphosphinyl)benzol-1,2-dicarbonitril (**10**). Entsprechend der Herstellung von **5**, mit 5,17 g (25,0 mmol) **4**, 390 mg (3,00 mmol) NiCl₂ und 9,20 g (40,0 mmol, 8,60 ml) Ethyl-diphenylphosphinit (bei 150°, dann noch 30 min bei 150°). Abfiltrieren von NiCl₂, SC (Al₂O₃/CHCl₃) und Digerieren mit Et₂O ergeben **10** (4,92 g, 60%). Farblose Nadeln (aus Et₂O). Schmp. 128–128,5°. UV (CH₂Cl₂): 274 (1800), 289 (1500), 298 (1600). IR (KBr): 3100w, 3080w, 3060w, 3030w (arom. C–H), 2240m (C≡N), 1590w, 1480w (C=C), 1435s (P–Ph), 1200s (P=O). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,52–7,57 (*m*, 4 H, H–C(3')); 7,62–7,69 (*m*, 6 H, H–C(2'), H–C(4')); 7,92 (*ddd*, ³J = 7,46, ⁵J = 1,4, ⁴J(P,H) = 2,1, H–C(5)); 8,07 (*dd*, ⁴J = 1,4, ³J(P,H) = 11,8, H–C(2)); 8,09 (*ddd*, ³J = 7,46, ⁴J = 1,4, ³J(P,H) = 10,9, H–C(6)). ³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃): 26,87. ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃; J(C,P)): 114,6 (*d*, ⁴J = 1,5, C(4)); 116,2 (*d*, ¹J = 13,1, C(1)); 118,4 (*d*, ³J = 3,0, C(3)); 129,1 (*d*, ³J = 12,5, C(3')); 129,9 (*d*, ¹J = 107, C(1')); 131,9 (*d*, ²J = 10,1, C(2')); 133,1 (*d*, ⁴J = 2,8, C(4')); 133,3 (*d*, ²J = 11,4, C(6)); 136,2 (*d*, ²J = 24,5, C(2)); 136,3 (*d*, ³J = 26,2, C(5)); 140,0 (*s*, CN–C(3)); 140,9 (*s*, CN–C(4)). EIMS (70 eV): 327 (100, *M*⁺), 249 (47, [M–Ph]⁺), 201 (34, Ph₂PO⁺), 185 (23, Ph₂P⁺). Anal. ber. für C₂₀H₁₅N₂O₂P (328,3): C 73,16, H 3,99, N 8,53; gef.: C 73,18, H 3,98, N 8,58.

2,9,16,23-Tetrakis(diphenylphosphinyl)phthalocyanin (**11**). Wie für **7/6** beschrieben, mit 657 mg (2,00 mmol) **10**, 330 mg (2,00 mmol, 0,30 ml) DBU und 40,0 ml EtOH (20 h). SC (Kieselgel, CHCl₃/MeOH 9:1) liefert **11** (236 mg, 36%). Türkisfarbener Kristalle. Schmp. > 300°. UV/VIS (CH₂Cl₂): 251 (sh, 47000), 274 (35000), 293 (39000), 344 (93000), 606 (35000), 636 (62000), 645 (sh, 59000), 664 (148000), 700 (156000). IR (KBr): 3280w (NH), 3050w (arom. C–H), 1600m, 1495m (C=C), 1430s (P–Ph), 1180s (P=O). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): –4,04, –1,0 (2s, 2 NH); 7,50–9,92 (*m*, arom. H). ³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CDCl₃): 29,02; 29,84; 29,95; 30,11; 30,17. FAB-MS (CH₂Cl₂/NOBA): 1315 (100, *M*⁺), 1316 (78, [M+H]⁺). Anal. ber. für C₈₀H₅₄N₈O₄P₄ (1315,2): C 72,99, H 4,10, N 8,51; gef.: C 71,41, H 4,60, N 8,42.

[2,9,16,23-Tetrakis(diphenylphosphinyl)phthalocyaninato(2-)-κN²⁹,κN³⁰,κN³¹,κN³²]kupfer ([Cu(11)]). Wie für [Zn(7)] beschrieben, mit 148 mg (1,10 mmol) CuCl₂, 1,31 g (4,00 mmol) **10**, 80 ml EtOH und 660 mg (4,00 mmol, 0,60 ml) DBU (40 h). Übliche SC liefert [Cu(11)] (665 mg, 48%). Türkisfarbener Kristallpulver. Schmp. > 300°. UV/VIS (CH₂Cl₂): 223 (126000), 257 (72000), 287 (33000), 344 (95000), 611 (47000), 651 (46000), 680 (204000). IR (KBr): 3050w (arom. C–H), 1600m, 1495m (C=C), 1435s (P–Ph), 1185s (P=O). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,60, 7,87 (*m*, 8 Ph); 8,25, 10,0–12,0 (*m*, 12 arom. H). FAB-MS (CH₂Cl₂/NOBA): 1376 (100, *M*⁺). Anal. ber. für C₈₀H₅₂CuN₈O₄P₄ (1376,7): C 69,73, H 3,77, N 8,13; gef.: C 69,75, H 4,08, N 8,08.

[2,9,16,23-Tetrakis(diphenylphosphinyl)phthalocyaninato(2-)-κN²⁹,κN³⁰,κN³¹,κN³²]zink ([Zn(11)]). Wie für [Zn(7)] beschrieben, mit 1,30 g (4,00 mmol) **10**, 660 mg (4,00 mmol) DBU, 150 mg (1,10 mmol) ZnCl₂ und 80 ml EtOH (40 h). SC liefert [Zn(11)] (453 mg, 33%). Purpurglänzende, blaue Kristalle. Schmp. > 300°. UV/VIS (CH₂Cl₂): 225 (117000), 248 (56000), 271 (sh, 34000), 349 (64000), 369 (sh, 55000), 619 (34000), 683 (150000). IR (KBr): 3060w (arom. C–H), 1600m, 1490m (C=C), 1440s (P–Ph), 1180s (P=O). ¹H-NMR

(400 MHz, CDCl_3): 7,45–7,90 (*m*, 8 Ph); 8,35, 9,50 (2 br. *s*, 12 arom. H). FAB-MS ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NOBA}$): 1378 (100, M^+). Anal. ber. für $\text{C}_{80}\text{H}_{52}\text{N}_8\text{O}_4\text{P}_4\text{Zn}$ (1378,6): C 69,63, H 3,77, N 8,12; gef.: C 68,57, H 4,04, N 7,70.

[2,9,16,23-Tetrakis(diphenylphosphinyl)phthalocyanin]nickel(2+) ($[\text{Ni}(\mathbf{11})]$). Wie für $[\text{Zn}(\mathbf{7})]$ beschrieben, mit 0,98 g (3,00 mmol) **10**, 500 mg (3,00 mmol) DBU, 107 mg (1,10 mmol) NiCl_2 und 40 ml EtOH (24 h). Übliche Aufarbeitung liefert $[\text{Ni}(\mathbf{11})]$ (319 mg, 31%). Tiefblaues, purpurglänzendes Kristallpulver. Schmp. $> 300^\circ$. UV/VIS (CH_2Cl_2): 224 (115000), 251 (sh, 48000), 273 (42000), 293 (45000), 341 (75000), 604 (31000), 637 (51000), 665 (130000), 700 (113000). IR (KBr): 3290w (NH), 3060w (arom. C–H), 1600m, 1505m (C=C), 1440s (P–Ph), 1195s (P=O). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): –4,03 (*s*, NH); –1,20 (br. *s*, NH); 7,51–10,97 (*m*, 52 arom. H). FAB-MS ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NOBA}$): Monomer: 1371 (23, M^+), 1315 (100, $[\text{M} - \text{Ni} + 2 \text{H}]^+$); Dimer: 2686 (8, $[\text{M}_2 - \text{Ni} + 2 \text{H}]^+$), 2629 (12, $[\text{M}_2 - 2 \text{Ni} + 4 \text{H}]^+$, metallfreies Dimer).

Octahydrogen-*l*-(phthalocyanin-2,9,16,23-tetrayl- $\kappa\text{N}^{29}, \kappa\text{N}^{30}, \kappa\text{N}^{31}, \kappa\text{N}^{32}$)tetrakis[phosphonato](10–)zink ($[\text{Zn}(\mathbf{12})]$). Die Lsg. von 225 mg (0,20 mmol) $[\text{Zn}(\mathbf{7})]$ in 60 ml MeOH wird mit 0,40 g (10,0 mmol) NaOH 20 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Eindampfen wird mit halbkonz. HCl-Lsg. angesäuert und der blaue Niederschlag abfiltriert und aus wenig DMF/ H_2O umkristallisiert: $[\text{Zn}(\mathbf{12})]$ (160 mg, 88%). Blaues Kristallpulver. Schmp. $> 300^\circ$. UV/VIS (H_2O): 215 (38000), 291 (23000), 333 (42000), 637 (61000), 670 (sh, 21000). IR (KBr): 3040w (arom. C–H), 2780m (P–OH), 1610m, 1480m (C=C), 1140s (P=O). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): 7,77–9,30 (*m*). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, D_2O): 13,57–14,50 (*m*). ESI-MS (50% MeCN, 0,1 mM NH_4Ac): 597,4 (89, $[\text{M}_2]^{3+}$, ($\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{P}_4\text{Zn}$) $^{3+}$), 447,4 (100, $[\text{M}_2]^{4+}$), 575,9 (76, $[\text{M}_2 - \text{Zn}]^{3+}$), 432,4 (62, $[\text{M}_2 - \text{Zn}]^{4+}$), 555,4 (17, $[\text{M}_2 - 2 \text{Zn}]^{3+}$), 416,2 (18, $[\text{M}_2 - 2 \text{Zn}]^{4+}$). Anal. ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{P}_4\text{Zn}$ (993,8): C 48,33, H 2,03; gef.: C 49,06, H 2,89.

Tetrahydrogen-*l*-(phthalocyanin-2,9,16,23-tetrayl- $\kappa\text{N}^{29}, \kappa\text{N}^{30}, \kappa\text{N}^{31}, \kappa\text{N}^{32}$)tetrakis[phenylphosphinato](6–)zink ($[\text{Zn}(\mathbf{13})]$). Wie für $[\text{Zn}(\mathbf{12})]$ beschrieben, mit 440 mg (0,35 mol) $[\text{Zn}(\mathbf{9})]$, 35,0 ml MeOH und 0,30 g (7,50 mmol) NaOH. Der blaue Niederschlag wird mit H_2O und MeOH gewaschen und getrocknet: $[\text{Zn}(\mathbf{13})]$ (320 mg, 80%). Tiefblaues Kristallpulver. Schmp. $> 300^\circ$. UV/VIS (DMSO): 255 (40000), 273 (36000), 346 (67000), 590 (sh, 20000), 639 (87000), 677 (79000). IR (KBr): 3040w (arom. C–H), 2800m (P–OH), 1600m, 1490m (C=C), 1435s (P–Ph), 1140s (P=O). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, (D_6)DMSO): 4,88 (*s*, 4 P–OH); 7,73–9,34 (arom. H). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, (D_6)DMSO): 25,74 (br.); 33,68 (br.). FAB-MS (DMSO/Glycerin): 1137,5 (100, M^+). Anal. ber. für $\text{C}_{56}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{O}_8\text{P}_4\text{Zn}$ (1137,9): C 59,06, H 3,16, N 9,84; gef.: C 58,15, H 3,91, N 9,50.

Tetrahydrogen-*l*-(phthalocyanin-2,9,16,23-tetrayl- $\kappa\text{N}^{29}, \kappa\text{N}^{30}, \kappa\text{N}^{31}, \kappa\text{N}^{32}$)tetrakis[phenylphosphinato](6–)kupfer ($[\text{Cu}(\mathbf{13})]$). Wie für $[\text{Zn}(\mathbf{12})]$ beschrieben, mit 420 mg (0,34 mmol) $[\text{Cu}(\mathbf{9})]$, 35,0 ml MeOH und 0,30 g (7,50 mmol) NaOH (40 h). Die Aufarbeitung wie bei $[\text{Zn}(\mathbf{13})]$ liefert $[\text{Cu}(\mathbf{13})]$ (302 mg, 78%). Purpurfarbenedes, blaues Kristallpulver. Schmp. $> 300^\circ$. UV/VIS (DMSO): 258 (47000), 337 (46000), 631 (52000), 672 (35000). IR (KBr): 3040w (arom. C–H), 2790m (P–OH), 1605m, 1500m (C=C), 1440s (P–Ph), 1135s (P=O). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, (D_6)DMSO): 4,58 (br. *s*, 4 P–OH); 7,51–8,14 (*m*, 32 arom. H). $^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, (D_6)DMSO): 30–60 (br.). FAB-MS (DMSO/Glycerin): 1136 (100, M^+). Anal. ber. für $\text{C}_{56}\text{H}_{36}\text{CuN}_8\text{O}_8\text{P}_4$ (1136,0): C 59,15, H 3,17, N 9,86; gef.: C 58,69, H 3,54, N 9,54.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Pawlowski, M. Hanack, *Synthesis* **1987**, 287; T. W. Hall, S. Greenberg, C. R. McArthur, B. Khouw, C. C. Leznoff, *Nouv. J. Chim.* **1982**, 6, 653; H. Shirai, K. Hanabusa, M. Kitamura, E. Masuda, O. Hirabaru, N. Hojo, *Makromol. Chem.* **1984**, 185, 2537; D. Wöhrle, G. Krawczyk, *Polym. Bull.* **1986**, 15, 193.
- [2] J. H. Weber, D. H. Busch, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 469; R. P. Linstead, F. T. Weiss, *J. Chem. Soc.* **1950**, 2975.
- [3] N. E. Koval'skaja, N. A. Kuznetsova, O. L. Kaliya, N. S. Gretsova, I. V. Sokolova, *Opt. Spectrosc.* **2000**, 89, 724.
- [4] N. Kobayashi, Y. Nishiyama, *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 1167; N. Kobayashi, H. Shirai, N. Hojo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2107; D. R. Boston Jr., J. C. Bailor, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 1578.
- [5] B. N. Achar, G. M. Fohlen, J. A. Parker, J. Keshavayya, *Polyhedron* **1987**, 6, 1463; V. M. Derkacheva, N. I. Bundina, N. G. Mekhryakova, O. L. Kaliya, T. Y. Gulinat, E. A. Luk'yanets, *Russ. J. Inorg. Chem., Engl. Ed.* **1981**, 26, 911.
- [6] F. Fernandez-Lázaro, A. Sastre, T. Torres, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 419; H. J. Xu, G. X. Xiong, *J. Photochem.* **1995**, 92, 35; V. Ashen, E. Yilmazer, M. Ertas, Ö. Bekaroglu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 401; N. Kobayashi, A. B. P. Lever, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7433; O. E. Sielecken, M. M. von Tilborg, M. F. M. Rocks, R. Hendriks, W. Drenth, R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4261; A. R.

- Koray, V. Ahsen, Ö. Bekaroglu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 932; R. Hendriks, O. E. Sielcken, W. Drenth, R. J. M. Nolte, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1664.
- [7] J. A. Duro, T. Torres, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 269; R. P. Seiders, J. R. Ward, *Anal. Lett.* **1984**, 17, 1763; L. C. Gruen, R. J. Blagrove, *Aust. J. Chem.* **1973**, 26, 319.
- [8] B. Görlach, M. T. Dachtler, A. K. Glaser, M. Hanack, *Chem.–Eur. J.* **2001**, 7, 2459.
- [9] M. Kimura, Y. Yamaguchi, T. Muto, K. Hanabusa, H. Shirai, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2000**, 4, 123.
- [10] E. W. Abel, J. M. Pratt, R. Whelan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 509 und dort zit. Lit.; L. C. Gruen, R. J. Blagrove, *Aust. J. Chem.* **1973**, 26, 319.
- [11] E. T. Sabourin, A. Onopchenko, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 5135; C. Nourrisson, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1987**, 20, 1017.
- [12] O. Aschan, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1886**, 19, 1398.
- [13] C. Ley, Diplomarbeit, Universität Regensburg, 1992.
- [14] W. M. Sharman, S. V. Kudrevich, J. E. van Lier, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 5831.
- [15] C. C. Leznoff, A. B. P. Lever, 'Phthalocyanines, Properties and Applications', VCH Publishers, 1989, S. 1.
- [16] H. Tomoda, E. Hibiya, T. Nakamura, H. Ito, S. Saito, *Chem. Lett.* **1976**, 1003; P. J. Brach, S. J. Grammatica, O. A. Ossanna, L. Weinberger, *J. Heterocycl. Chem.* **1970**, 7, 1403.
- [17] P. A. Barrett, C. E. Denk, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1936**, 1719; R. P. Linstead, A. R. Lowe, *J. Chem. Soc.* **1934**, 1022.
- [18] A. W. Snow, J. R. Griffith, N. P. Marullo, *Macromolecules* **1984**, 17, 1614.
- [19] D. Wöhrle, J. Gitzel, I. Okuro, S. Aono, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1985**, 1171.
- [20] H. Tomoda, S. Saito, S. Ogawa, S. Shiraishi, *Chem. Lett.* **1980**, 1277.
- [21] F. Baumann, B. Bienert, G. Rösch, H. Vollmann, W. Wolf, *Angew. Chem.* **1956**, 68, 133.
- [22] M. J. Stillmann, A. J. Johnson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1974**, 70, 790; A. B. P. Lever, *Adv. Inorg. Radiochem.* **1965**, 7, 27.
- [23] L. Edwards, M. Goutermann, *J. Mol. Spectrosc.* **1970**, 33, 292.
- [24] A. B. P. Lever, S. R. Pickens, P. C. Minor, S. Licocchia, B. S. Ramaswamy, K. Magnell, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 6800; B. W. Dale, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1969**, 331; R. Taube, *Pure Appl. Chem.* **1974**, 38, 427.
- [25] S. M. Marcuccio, P. I. Svirskaya, S. Greenberg, A. B. P. Lever, C. C. Leznoff, *Can. J. Chem.* **1985**, 63, 3057.
- [26] D. Wöhrle, J. Gitzel, I. Okura, S. Aono, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1985**, 1171.
- [27] M. Sommerauer, C. Rager, M. Hanack, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 10085.
- [28] C. Rager, G. Schmid, M. Hanack, *Chem.–Eur. J.* **1999**, 5, 280.
- [29] K. Issleib, *Z. Anorg. Chem.* **1960**, 304, 73; F. A. Cotton, E. Bannister, *J. Chem. Soc.* **1960**, 1873; J. A. Walmsley, S. Y. Tyree, *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 312.
- [30] N. Kobayashi, F. Ojima, T. Osa, S. Vigh, C. C. Leznoff, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, 62, 3469.
- [31] J. A. Elvidge, J. H. Golden, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1957**, 2466.

Eingegangen am 20. Oktober 2003