

Imidazol-Verbindungen des Eisen-II-phthalocyanins

VON HEINZ GIESEMANN

Mit 1 Abbildung

Inhaltsübersicht

Es wurden die als Phthalochromogene bezeichneten Komplexverbindungen des Eisen-II-phthalocyanins mit Imidazol und einigen Imidazolderivaten dargestellt. Die Imidazol-Phthalochromogene wurden auf ihre Beständigkeit untersucht.

Hämin und Häm besitzen als koordinativ ungesättigte Systeme die Eigenschaft, an das Eisen als Zentralatom zwei Moleküle einer organischen Base anzulagern. Dabei entstehen die Parahämatine und Hämochromogene. Von allen bisher untersuchten organischen Basen zeigen das Imidazol und einige seiner Derivate die größte Affinität zum Hämin¹⁾.

Das analog gebaute Eisen-II-phthalocyanin ist ebenfalls in der Lage, zwei Moleküle einer organischen Base anzulagern. Erstmals wurde die Pyridin-Verbindung von R. P. LINSTEAD²⁾ isoliert. Imidazolderivate als organische Basen wurden von W. LANGENBECK und Mitarbeitern³⁾ bei der Untersuchung der Systematik der Komplexbildung beim Hämin, Häm und Eisen-II-phthalocyanin durch Messung der Absorptionsspektren verwendet. Dabei zeigten alle in 4(5)- und 1-Stellung substituierten Imidazolderivate beim Eisen-II-phthalocyanin eine Verschiebung der Absorptionsmaxima nach kürzeren Wellenlängen und eine Erhöhung der Extinktion. Substitution in 2- oder 4-Stellung mit geradkettigen aliphatischen Resten ergab eine „relative“ sterische Hinderung bei der Komplexbildung, während bei verzweigten aliphatischen und bei aromatischen Resten in diesen Stellungen die sterische Hinderung absolut war.

Für die Basenverbindungen des Eisen-II-phthalocyanins wurde der Name Phthalochromogene vorgeschlagen.

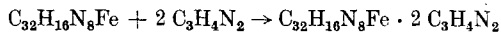
¹⁾ W. LANGENBECK, Naturwiss. **20**, 124 (1932); Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 842 (1932).

²⁾ R. P. LINSTEAD, J. chem. Soc. (London) **1938**, 1162.

³⁾ W. LANGENBECK, H. SCHUBERT u. H. GIESEMANN, Liebigs Ann. Chem. **585**, 68 (1954).

In Fortsetzung dieser Untersuchung interessierte uns die Isolierung der Imidazol-Phthalochromogene. Wir verwendeten dazu stark wasserlösliche Imidazolderivate, um eventuell die Komplexe wasserlöslich und somit für katalytische Messungen geeignet zu machen. Es zeigte sich jedoch, daß die vollkommene Wasserunlöslichkeit des Eisen-II-phthalocyanins auch durch Komplexbildung mit stark wasserlöslichen Imidazolderivaten nicht geändert werden konnte.

Die Bildung eines Phthalochromogens aus dem Eisen-II-phthalocyanin mit einem Imidazolderivat nach der Gleichung:



ist eine Zeitreaktion¹⁾, deren Geschwindigkeit von den Konzentrationen und der Temperatur abhängig ist. Dies zeigt sich beim Versetzen einer Lösung von Eisen-II-phthalocyanin in 1-Chlornaphthalin mit einem Imidazolderivat in der Kälte. Die Farbe schlägt dabei von moosgrün nach blau um, geht dann aber langsam, beim Erhitzen schneller, in eine malachitgrüne Färbung über. Wir deuteten dieses Verhalten als die primäre, instabile Anlagerung des Imidazolderivates, die dann in die stabile Form des Komplexes mit 2 Molekülen der Base übergeht. Beim Schmelzen eines Imidazolderivates mit Eisen-II-phthalocyanin erhielten wir sofort eine malachitgrüne Schmelze. Wir nahmen an, daß sich hierbei gleich die stabile Form des Komplexes mit 2 Molekülen Imidazol bildet.

Wir versuchten deshalb nicht die Imidazol-Phthalochromogene aus Lösungen zu isolieren, sondern sie direkt aus der Schmelze darzustellen. Zu dieser Überlegung verleitete uns neben der völligen Unlöslichkeit des Eisen-II-phthalocyanins in niedrig siedenden organischen Lösungsmitteln noch die Tatsache, daß das Pyridin-Phthalochromogen ebenfalls ohne Verwendung von Lösungsmitteln hergestellt wurde.

Folgende Imidazolderivate wurden mit Eisen-II-phthalocyanin umgesetzt:

Imidazol,
 4(5)-Methylimidazol,
 4(5)-Oxymethylimidazol,
 1,5-Dimethylimidazol,
 1,4-Dimethylimidazol
 1-Methylimidazol,
 1-Äthylimidazol,
 1-Propylimidazol,
 1-(β -Oxyäthyl)-imidazol,
 1-Methyl-5-chlorimidazol.

Die Imidazolderivate wurden mit reinem Eisen-II-phthalocyanin im molaren Verhältnis 50:1 unter Stickstoff bei Temperaturen, die kurz unter dem Siedepunkt der betreffenden Base lagen, 3 Stunden geschmolzen bzw. erhitzt. Aus den Lösungen kristallisierten beim Abkühlen unter Stickstoff stets Kristalle mit purpur-metallischem Oberflächenglanz aus. Um die Kristalle von dem Überschuß von Base zu befreien, saugten wir die flüssigen Imidazolderivate auf einer G4-Fritte ab. Die kristallinen Imidazolderivate und das Imidazol selbst lösten wir mit wäßrigem Alkohol heraus.

Die auf diesem Wege gewonnenen Kristalle erwiesen sich bei der Analyse als zum Teil sehr reine Phthalochromogene, so daß ein Umkristallisieren, soweit dies überhaupt möglich ist, nicht nötig war. Die Reinheit der Komplexe wurde an Hand des Eisengehaltes überprüft. Phthalocyanine liefern bei der Verbrennung, auch bei reinen Präparaten, sehr schlechte Werte. Die Eisenbestimmung geht dagegen sehr leicht, da sowohl Eisen-II-phthalocyanin als auch die Phthalochromogene durch kurzes Erwärmen mit konz. HNO_3 zerstört werden. Aus den erhaltenen Lösungen kann das Eisen gravimetrisch als Fe_2O_3 bestimmt werden.

Auffällig ist die große Kristallisationstendenz aller nur in 1-Stellung substituierter Imidazol-Phthalochromogene. Für diesen Effekt konnten wir jedoch keine befriedigende Erklärung finden.

Die von W. LANGENBECK¹⁾ erstmalig isolierten Imidazol-Parahämatine zeigten gegenüber dem von H. FISCHER und Mitarbeitern⁴⁾ dargestellten Pyridin-Parahämatin eine wesentlich größere Beständigkeit. Während das Pyridin-Parahämatin schon bei 40° das gesamte Pyridin abgibt, kann man die Imidazol-Parahämatine beliebig lang im Vakuum auf 100° erwärmen, ohne daß eine Zersetzung eintritt. Das Pyridin-Hämochromogen ist im Vergleich zu den Pyridin-Parahämatin stabiler. Es gibt jedoch bei 55° schon die Hälfte der Base ab⁵⁾. Das Pyridin-Phthalochromogen erwies sich als wesentlich beständigerer Komplex. Beim Erhitzen auf 100° wurde keine Gewichtsabnahme festgestellt. Erst nach vierstündigem Erhitzen auf 200° gibt der Komplex im CO_2 -Strom das Pyridin restlos ab²⁾.

Die gleiche Stabilität besitzen die Imidazol-Phthalochromogene. Wir erhitzen eingewogene Mengen der Imidazol-Phthalochromogene in einem konstanten CO_2 -Strom ($10 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2/\text{min}$) auf die Siedetemperatur der betreffenden Base. Als Maß für die Beständigkeit nahmen

⁴⁾ H. FISCHER, A. TREIBS u. K. ZEILE, Z. physiol. Chem. **193**, 138 (1930).

⁵⁾ H. FISCHER, A. TREIBS u. K. ZEILE, Z. physiol. Chem. **195**, 23 (1931).

wir die Zeit an, die der Komplex zur restlosen Abgabe des Imidazol-derivates benötigt. Diese Betrachtung hat den Vorteil, daß der Dampfdruck der Imidazol-derivate bei allen Verbindungen gleich groß ist, jedoch ist die thermische Dissoziation der Komplexe verschieden groß (Abb. 1).

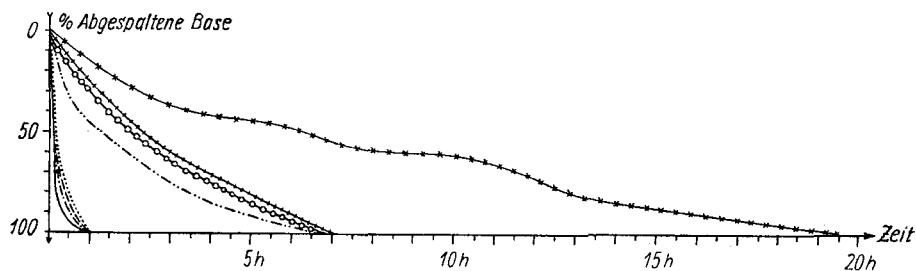


Abb. 1 Zersetzungskurven der Imidazol-Phthalochromogene (Imid.-Phthchr.). Angegebene Temperatur = Kp. der betreffenden Base.

—————	Imidazol-Phthchr. (255° C)
- - - - -	4(5)-Methylimid.-Phthchr. (263° C)
•••••	1,5-Dimethylimid.-Phthchr. (220° C)
.....	1,4-Dimethylimid.-Phthchr. (198° C)
—•—•—	1-Methylimid.-Phthchr. (198° C)
—••••	1-Äthylimid.-Phthchr. (206° C)
—••••	1-Propylimid.-Phthchr. (219° C)
○-○-○-○	1-Methyl-5-Chlorimid.-Phthchr. (204° C)

Die größte Beständigkeit zeigte das 1,5-Dimethylimidazol-Phthalochromogen. Die Base wurde erst nach 19,5 Stunden bei einer Temperatur von 220° restlos abgespalten. Diese Tatsache steht in guter Übereinstimmung mit der großen Affinität, die das 1,5-Dimethylimidazol zum Eisen-II-phthalocyanin bei der Messung der Absorptionsspektren zeigte³⁾.

1-Methylimidazol-, 1-Äthylimidazol- und 1-Methyl-5-chlorimidazol-Phthalochromogen benötigten zur restlosen Abgabe der Basen bei den entsprechenden Siedetemperaturen (1-Methylimidazol 198°, 1-Äthylimidazol 206°, 1-Methyl-5-chlorimidazol 204°) jeweils 7 Stunden.

Wesentlich kürzere Zeiten zur Abgabe der Base benötigten das Imidazol-, 4(5)-Methylimidazol-, 1,4-Dimethylimidazol- und 1-Propylimidazol-Phthalochromogen (Imidazol Kp. 255°, 4(5)-Methylimidazol Kp. 263°, 1,4-Dimethylimidazol Kp. 198°, 1-Propylimidazol Kp. 219°). Die Komplexe waren nach einer Stunde restlos zersetzt.

Die kurze Zersetzungszeit des 1,4-Dimethylimidazol-Phthalochromogens bei der relativ niedrigen Temperatur im Gegensatz zur 1,5-Dimethylimidazol-Verbindung, ist ein schöner Beweis für die schwache Bindung dieser Base an das Eisen-II-phthalocyanin, die durch die rela-

tive sterische Hinderung auf Grund der Methylgruppe in Nachbarstellung zum tert. Stickstoffatom hervorgerufen wird.

Die kurzen Zersetzungszeiten der Imidazol- und 4(5)-Methylimidazol-Verbindung erklären wir durch die sich bei diesen Temperaturen schon stark bemerkbar machende thermische Dissoziation.

Die 1-Propylimidazol-Verbindung fällt in ihrem Verhalten aus der Reihe. Eine Erklärung hierfür ist nicht leicht möglich.

Das 4(5)-Oxymethylimidazol- und das 1-(β -Oxyäthyl)-imidazol-Phthalochromogen konnten wir auf diesem Wege nicht untersuchen, da die Basen sich bei stärkerem Erhitzen unter Wasserabspaltung zersetzen. Die Zersetzungsprodukte könnten dann bei geringerer Flüchtigkeit eine größere Stabilität vortäuschen.

Beschreibung der Versuche

1. Darstellung der Basen

Imidazol nach F. L. PYMAN⁶⁾,

4(5)-Methylimidazol nach A. WINDAUS und F. KNOOP⁷⁾,

1,4- und 1,5-Dimethylimidazol nach F. L. PYMAN⁸⁾,

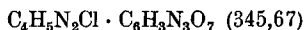
1-Methylimidazol analog dem Verfahren von F. L. PYMAN⁸⁾,

1-Äthylimidazol nach G. DEDICHEN⁹⁾,

1-Propylimidazol nach O. WALLACH¹⁰⁾,

1-Methyl-5-chlorimidazol nach O. WALLACH¹¹⁾.

Pikrat aus Wasser gelbe Nadeln, Fp. 168–168,5° (korr.)



Ber.: C 34,74

Gef.: C 34,62

Ber.: H 2,32

Gef.: H 2,15

Ber.: N 20,26

Gef.: N 20,74.

4(5)-Oxymethylimidazolhydrochlorid nach Org. Synth.¹²⁾ 4(5)-Oxymethylimidazol aus dem Hydrochlorid mit Ag_2SO_4 und $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in wäßriger Lösung. Nach dem Abfiltrieren der Niederschläge und Einengen im Vakuum schwach gelbgefärbter Sirup.

1-(β -Oxyäthyl)-imidazol: 20 g Imidazol wurden mit 25 g Äthylenchlorhydrin in 100 ml abs. Äthanol 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach dem Abdestillieren des Äthanol wurde der Rückstand 5 Stunden bei 160° erhitzt. Die dicke braune Masse wurde mit wäßriger KOH alkalisch gemacht und mit CHCl_3 extrahiert. Die wäßrige Schicht wurde

⁶⁾ F. L. PYMAN u. R. G. FARGHER, J. chem. Soc. (London) **115**, 227 (1919).

⁷⁾ A. WINDAUS u. F. KNOOP, Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 1167 (1905).

⁸⁾ F. L. PYMAN, J. chem. Soc. (London) **121**, 2621 (1922).

⁹⁾ G. DEDICHEN, Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 1841 (1906).

¹⁰⁾ O. WALLACH, Ber. dtsh. chem. Ges. **15**, 650 (1882); Liebigs Ann. Chem. **214**, 321 (1882).

¹¹⁾ O. WALLACH u. A. BOEHRINGER, Liebigs Ann. Chem. **184**, 51 (1877); O. WALLACH, Liebigs Ann. Chem. **214**, 307 (1882).

¹²⁾ Org. Synth., Vol. **24**, 64 (1944).

mit HCl neutralisiert, im Vakuum eingeengt und der Rückstand 3mal mit je 100 ml absolutem Äthanol ausgezogen. Äthanol- und CHCl_3 -Extrakt wurden vereinigt, getrocknet und die Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde im Vakuum fraktioniert. Hauptlauf 13,5 g (41% d. Th.) eines gelblichen Öls, das nach längerem Stehen zu einer weißen Kristallmasse erstarrte.

Kp._{0,01} 119°; Fp. 34–36°

$\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$ (112,13)

Ber.: N 25,00

Gef.: N 25,25.

Die Substanz ergab beim Mischschmelzpunkt mit nach P. T. EASSON und F. L. PYMAN¹³⁾ hergestelltem 1-(β -Oxyäthyl)-imidazol keine Depression.

2. Darstellung von reinem Eisen-II-phthalocyanin

Das rohe Eisen-II-phthalocyanin wurde nach dem Verfahren des italienischen Patentes 393 127¹⁴⁾ dargestellt. Zur Reinigung wurde es mit siedendem 1-Chlornaphthalin extrahiert⁹⁾.

3. Darstellung der Imidazol-Phthalochromogene

Imidazol-Phthalochromogen(I): 2 g Eisen-II-phthalocyanin (Fe-phthc.) wurden mit 12 g Imidazol 3 Stunden unter N_2 auf 250° erhitzt. Die grüne Schmelze wurde in 50 ml Äthanol gelöst. Als Rückstand blieben nach dem Absaugen, Waschen mit 2 · 150 ml Äthanol und Trocknen im Vakuum 2,31 g (93,3% d. Th.) große metallglänzende Prismen; leicht löslich in Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Nitrobenzol und Pyridin.

$\text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{N}_{12}\text{Fe}$ (704,52)

Ber.: Fe 7,93

Gef.: Fe 7,92.

4(5)-Methylimidazol-Phthalochromogen(II): 2 g Fe-phthc. wurden mit 14,5 g 4(5)-Methylimidazol 3 Stunden unter N_2 auf 260° erwärmt. Die Schmelze wurde mit 100 ml H_2O dest. aufgelöst. Als Rückstand blieben nach dem Absaugen, Waschen mit 3 · 150 ml H_2O dest. und Trocknen im Vakuum 2,24 g (86,8% d. Th.) eines dunklen violetten Pulvers, unter dem Mikroskop kleine metallglänzende Kristallschuppen, leicht löslich in Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Chlorbenzol und Pyridin.

$\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_{12}\text{Fe}$ (732,57)

Ber.: Fe 7,62

Gef.: Fe 7,68.

4(5)-Oxymethylimidazol-Phthalochromogen(III): 2 g Fe-phthc. wurden mit 17,3 g 4(5)-Oxymethylimidazol 3 Stunden unter N_2 auf 180° erwärmt. Nach dem Abkühlen dicke, geleeartige Masse, aus der das Imidazol mit 200ml Äthanol herausgelöst wurde. Der Rückstand wurde 10mal mit je 150 ml 50proz. Äthanol gewaschen. Ausbeute 2,0 g (74,5 d. Th.) dunkel violettes Pulver, unter dem Mikroskop kleine metallglänzende Nadeln; leicht löslich in Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Chloroform, Nitrobenzol, Chlorbenzol und Pyridin.

$\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_{12}\text{O}_2\text{Fe}$ (764,58)

Ber.: Fe 7,31

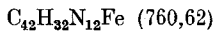
Gef.: Fe 6,94.

1,5-Dimethylimidazol-Phthalochromogen(IV): 1 g Fe-phthc. wurde mit 8,5 g 1,5-Dimethylimidazol 3 Stunden unter N_2 auf 215° erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde

¹³⁾ P. T. EASSON u. F. L. PYMAN, J. chem. Soc. (London) **1932**, 1806.

¹⁴⁾ A. C. N. A., Mailand, Chem. Zbl. **1943**, II, 2109.

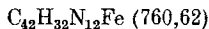
von den ausgeschiedenen Kristallen abgesaugt und 2mal mit je 50 ml 50proz. Äthanol gewaschen. Ausbeute 1,3 g (96,4% d. Th.) dunkel violettes Pulver, unter dem Mikroskop kleine metallglänzende Schuppen; leicht löslich in Aceton, Dioxan, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Chloroform, Benzol, Nitrobenzol, Chlorbenzol, Pyridin.



Ber.: Fe 7,34

Gef.: Fe 7,71.

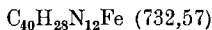
1,4-Dimethylimidazol-Phthalochromogen(V): 1 g Fe-phthc. wurde mit 8,5 g 1,4-Dimethylimidazol 3 Stunden unter N_2 auf 195° erwärmt. Nach dem Aufarbeiten wie bei IV 1,27 g (94,2% d. Th.) dunkel violettes Pulver, unter dem Mikroskop kleine metallglänzende Schuppen; leicht löslich in Dioxan, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Chloroform, Benzol, Nitrobenzol, Chlorbenzol, Pyridin.



Ber.: Fe 7,34

Gef.: Fe 7,66.

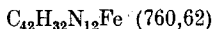
1-Methylimidazol-Phthalochromogen(VI): 2 g Fe-phthc. wurden mit 14,5 g 1-Methylimidazol 3 Stunden unter N_2 auf 195° erwärmt. Nach dem Aufarbeiten wie bei IV 2,1 g (81,4% d. Th.) große metallglänzende Prismen; leicht löslich in Aceton, Dioxan, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Chloroform, Benzol, Nitrobenzol, Chlorbenzol, Pyridin.



Ber.: Fe 7,62

Gef.: Fe 7,75.

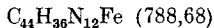
1-Äthylimidazol-Phthalochromogen(VII): 1 g Fe-phthc. wurde mit 8,5 g 1-Äthylimidazol 3 Stunden unter N_2 auf 200° erwärmt. Nach dem Aufarbeiten wie bei IV 1,31 g (97,0% d. Th.) große metallglänzende Plättchen; löslich wie bei VI.



Ber.: Fe 7,34

Gef.: Fe 7,35.

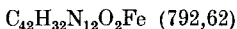
1-Propylimidazol-Phthalochromogen(VIII): 1 g Fe-phthc. wurde mit 10 g 1-Propylimidazol 3 Stunden unter N_2 auf 215° erwärmt. Nach dem Aufarbeiten wie bei IV 1,34 g (97,0% d. Th.) große derbe metallglänzende Prismen; löslich wie bei VI.



Ber.: Fe 7,08

Gef.: Fe 7,17.

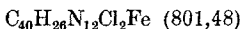
1-(β -Oxyäthyl)-imidazol-Phthalochromogen(IX): 1 g Fe-phthc. wurde mit 10 g 1-(β -Oxyäthyl)-imidazol 3 Stunden unter N_2 auf 180° erwärmt. Nach dem Abkühlen dicker, dunkelgrün gefärbter Sirup. Das überschüssige Imidazol wurde mit 100 ml Äthanol herausgelöst, der Rückstand 10mal mit je 50 ml 50proz. Äthanol gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum 1,15 g (82,9% d. Th.) große metallglänzende Säulen; leicht löslich in Dimethylformamid, Nitrobenzol, Pyridin.



Ber.: Fe 7,05

Gef.: Fe 6,87.

1-Methyl-5-chlorimidazol-Phthalochromogen(X): 1 g Fe-phthc. wurde mit 10 g 1-Methyl-5-chlorimidazol 3 Stunden unter N_2 auf 200° erwärmt. Nach dem Aufarbeiten wie bei IV 1,27 g (90,5% d. Th.) dunkel violettes Pulver, unter dem Mikroskop sehr kleine metallglänzende Plättchen; leicht löslich in Aceton, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Chloroform, Benzol, Nitrobenzol, Chlorbenzol, Pyridin.



Ber.: Fe 6,97

Gef.: Fe 6,96.

4. Untersuchungen über die Beständigkeit der Imidazol-Phthalochromogene

Die gleichmäßig verriebenen Imidazol-Phthalochromogene wurden in einem Pyrolanschiffchen eingewogen. Dieses wurde in einen Supremaxrohr mit Hilfe eines Röhrenofens im konstanten CO₂-Strom auf die jeweiligen Temperaturen erhitzt. Die Temperaturen konnten auf $\pm 1^\circ$ konstant gehalten werden. Je nach 30 Minuten Erhitzungszeit wurde das Rohr mit dem Schiffchen aus dem Ofen gezogen und im CO₂-Strom abgekühlt. Dann wurde der Gewichtsverlust durch Wägung auf einer Halbmikro-Waage bestimmt.

Herrn Prof. Dr. W. LANGENBECK möchte ich an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Untersuchung, sowie für die Anleitung und Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit danken.

Halle, Justus-v.-Liebig-Institute der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Organische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Juli 1956.

Berichtigung zur Arbeit: „Über zwei aliphatische Aminosulfan-säuren“

J. prakt. Chem. [4] 1, 2 (1954)

VON B. HELFERICH UND G. OTTEN

Auf Seite 6, Zeile 4, muß es heißen: . . . die im Rührchen bei 303 bis 305° korr. (Kupferblock) unter Zersetzung schmilzt, die in Wasser . . .

Bonn, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. November 1956.