

Synthese von Metallkomplexen des Tetra-(2,3-anthra)-tetraazaporphins und Vergleich ihrer Elektronenabsorptionsspektren mit denen anderer anellierter Tetraazaporphinsysteme

Wolfgang Freyer* und Le quoc Minh

Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für Optik und Spektroskopie, DDR-1199 Berlin, Deutsche Demokratische Republik

(Eingegangen 28. August 1984. Angenommen 4. September 1985)

Synthesis of Metal Complexes of Tetra-(2,3-anthra)-tetraazaporphin and Comparison of their Electronic Absorption Spectra with other Linearly Annellated Tetraazaporphin Systems

Copper, nickel and aluminium derivatives of tetra-2,3-anthratetraazaporphin bearing different substituents in the anthracen part have been prepared. The absorption spectra of these substances in different solvents are given and compared with metal complexes of other linearly annellated tetraazaporphins. In the series of vanadyl complexes of tetraazaporphin (λ_{\max} 597 nm), tetra-[1,2-(4-*tert*-butyl)-benzo]-tetraazaporphin (λ_{\max} 698 nm), tetra-[2,3-(6-*tert*-butyl)-naphtho]-tetraazaporphin (λ_{\max} 807 nm), tetra-2,3-(anthra)-tetraazaporphin (λ_{\max} 932 nm), tetra-2,3-(tetraceno)-tetraazaporphin (λ_{\max} 1055 nm), the absorption maxima of the Q-band are shifted per annellated benzene ring about 100 nm to longer wave lengths.

(*Keywords*: Tetraazaporphins; Substituent effects; Annellation; Absorption spectroscopy; Metal complexes)

Einleitung

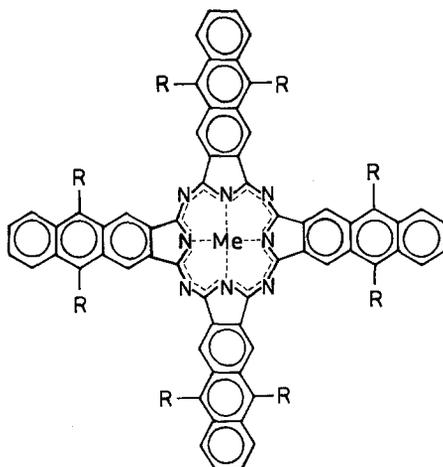
Metallkomplexe von Tetraazaporphinen haben auf Grund ihrer mannigfaltigen Eigenschaften auf vielen Gebieten eine praktische Anwendung gefunden. Neben dem bekannten Einsatz als Farbstoff und Katalysator¹ besteht in jüngster Zeit Interesse für die Anwendung in der Laserphysik², als Katalysator für Brennstoffzellen³, als Sonnenenergie-wandler⁴⁻⁶ sowie als organische Leiter⁷. Obwohl gerade Tetrabenzotetraazaporphine (Phthalocyanine) absorptionspektroskopisch gut untersucht sind⁸, ist die Frage nach der Beeinflussung der optischen

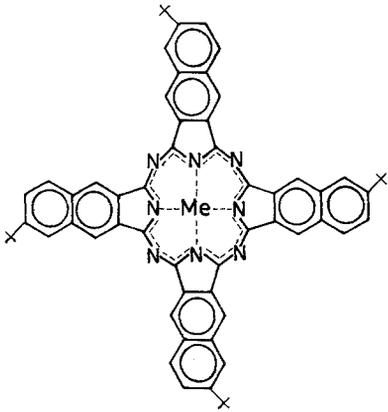
Eigenschaften bei Abwandlung der Struktur des Tetraazaporphingerüsts, z. B. durch Acenanellierung in den Positionen 2, 3; 7, 8; 12, 13; 17, 18 ungeklärt. Wir haben daher erstmalig Metallkomplexe in denen der Tetraazaporphinring mit vier Anthrazenringen bzw. mit vier Naphthaleneinheiten verknüpft ist, synthetisiert und absorptionspektroskopisch näher charakterisiert.

Ergebnisse und Diskussion

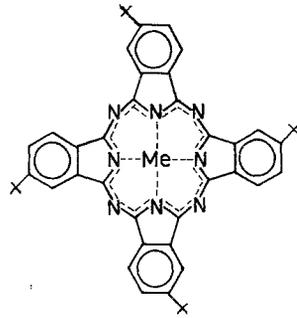
Synthese der Makrozyklen

Die Verbindungen **1 a—1 i** können analog zu den Metallphthalocyaninen aus den entsprechenden 2,3-Dicyanoanthrazenen oder aus ihren Anhydriden und den entsprechenden Metallsalzen in Gegenwart von Harnstoff und katalytischen Mengen Ammoniummolybdat gewonnen werden. Die Reaktionsführung hängt in entscheidendem Maße von dem zu synthetisierenden Komplex ab (vgl. exp. Teil). Die Reaktionstemperaturen liegen zwischen 250 °C und 300 °C. In den meisten Fällen kommt als Lösungsmittel 1-Chlor- oder 1-Bromnaphthalen zur Anwendung. Wegen der starken Neigung des 9,10-Diphenyl-2,3-dicyanoanthrazens zur Sublimation erfolgte die Synthese der Komplexe **1 g—1 i** in einer abgeschmolzenen Ampulle. Die Komplexbildung läuft hier im Gegensatz z. B. zu **1 a** ohne Anwesenheit eines Lösungsmittels ab. Die Ausbeuten der Metallkomplexe liegen in der Regel zwischen 40% und 50% d. Th. Lediglich bei

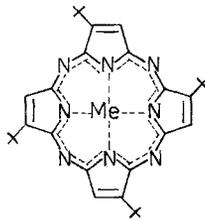




2



3



4

Verb.	<i>R</i>	<i>Me</i>
1a	H	AlOH
1b	H	VO
1c	H	Cu
1d	Br	AlCl
1e	Br	VO
1f	Br	Cu
1g	C ₆ H ₅	AlCl
1h	C ₆ H ₅	VO
1i	C ₆ H ₅	Cu
2a	—	AlCl
2b	—	VO
2c	—	Cu
3a	—	AlCl
3b	—	VO
3c	—	Cu

den Vanadinkomplexen konnten Ausbeuten $> 80\%$ d. Th. erzielt werden. Es ist interessant, daß die Löslichkeit der Verb. **1g—1i** im Vergleich zu den entsprechenden 9,10-unsubstituierten Tetraanthratetraazaporphinen oder zu Phthalocyaninen besser ist, wodurch insbesondere die Reinigungsoperationen erleichtert werden.

In der Reihe **1g, 1h, 1i** nimmt die Löslichkeit so zu, daß sich der Kupferkomplex **1i** bis zu einer Konzentration $\geq 10^{-3}$ mol/l in Nitrobenzen löst.

Für den absorptionspektroskopischen Vergleich wurden zusätzlich die Metallkomplexe des Tetra-[2,3-(6-*tert*-butyl)-naphtho]-tetraazaporphins **2a—2c**, des Tetra-[1,2-(4-*tert*-butyl)-benzo]-tetraazaporphins **3a—3c** mit analogem Zentralmetallatom sowie Tetra-*tert*-butyl-tetraazaporphinato-oxyvanadin **4** synthetisiert.

Die Einführung von vier *tert*-Butylgruppen in das Molekül bewirkt eine erhebliche Löslichkeitssteigerung, wobei die Absorptionsmaxima der Verbindungen im Vergleich zu den unsubstituierten Metallkomplexen nur um ca. 2—5 nm bathochrom verschoben werden.

Die Synthese der Verbindungen **2a—2c** und **3a—3c** erfolgte aus den entsprechenden *tert*-butylsubstituierten Dicyanoverbindungen und Metallhalogeniden unter Stickstoffatmosphäre. Dabei übt die *tert*-Butylgruppe einen entscheidenden Einfluß auf die Reaktionstemperatur, Reaktionsdauer und Ausbeute aus. Ähnlich wie bei der Synthese von **3a—3c** liegt z. B. die Reaktionstemperatur zur Bildung von **2a—2c** bei 210—230 °C und damit weit unter der, die zur Synthese der *tert*-butylunsubstituierten Verbindungen notwendig ist (270—280 °C).

In gleichem Maße verkürzt sich die Reaktionszeit von 4—6 Stunden (unsubstituierte Komplexe) auf 3 Stunden bei den *tert*-butylsubstituierten Verbindungen **2a—2c**, die Ausbeuten steigen von 60—68% d. Th. auf 70—80% d. Th. an. Infolge der ausgezeichneten Löslichkeit von **2a—2c** und **3a—3c** in einer Vielzahl organischer Lösungsmittel lassen sie sich säulenchromatographisch reinigen; **3a—3c** lassen sich darüber hinaus im Hochvakuum bei 10^{-5} — 10^{-6} Torr sublimieren.

Die Säulenchromatographie in Verbindung mit der Dünnschichtchromatographie hat ergeben, daß während der Reaktion Nebenprodukte entstanden sind, die die gleiche Farbe aufweisen, wie die gereinigten Verbindungen. Möglicherweise wird während der Reaktion unter dem Einfluß von Schwermetallsalzen die *tert*-Butylgruppe abgespalten, so daß Tetraazaporphine mit einer unterschiedlichen Anzahl von *tert*-Butylgruppen entstehen. Auf Grund der Stellung der *tert*-Butylgruppe im 4-*tert*-Butylphthalodinitril bzw. im 6-*tert*-Butyl-2,3-dicyanonaphthalen sind mehrere isomere Tetraazaporphinsysteme zu erwarten. Die säulenchromatographisch isolierte Hauptfraktion ist jedoch einheitlich. Mit Sicherheit dürften die absorptionspektroskopischen Unterschiede der vier

Stellungsisomeren für die nachfolgenden Betrachtungen vernachlässigbar sein.

Die Löslichkeit der Metallkomplexe in organischen Lösungsmitteln hängt in starkem Maße vom Zentralmetallatom ab. Sie sinkt in der Reihe $2c > 2b > 2a$ und $3c > 3b > 3a$ ab.

Die Reinheit der synthetisierten Verbindungen ist durch Elementaranalyse gesichert. Von den Verbindungen **3a**, **3b** und **3c** wurden die Elektronenstoß-Massenspektren aufgenommen. Bei allen untersuchten Verbindungen wird im Massenspektrum der Molekülionenpeak erhalten. Die für die Peaks unter Berücksichtigung der verschiedenen Isotope berechneten relativen Intensitäten sind in guter Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten. Von den Verbindungen **1** und **2** konnten selbst mit einem Massenspektrometer mit Fast Atom Bombardment-Einrichtung keine hochauflösenden Massenspektren erhalten werden.

Zusätzlich haben wir Verbindung **3a**, die gut in *DMSO* löslich ist, $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch vermessen. Neben dem Signal für die *tert*-Butylgruppe bei 1.73 ppm und den Protonen in 5-Stellung des Aromaten bei 8.33 ppm findet man für die Protonen in der 3 und 6 Position des Aromatenteils extrem Tieffeld-verschobene Signale bei 9.43 und 9.41 ppm, was mit Hilfe des Ringstromeffektes an analogen Systemen^{9,10} erklärt werden kann.

Absorptionsspektroskopische Eigenschaften der Makrozyklen

Die Substitution von vier Kohlenstoffatomen in Porphinmetallkomplexen führt zum Tetraazaporphinsystem **4**.

Das Absorptionsverhalten dieses einfachsten Vertreters wird durch die langwellige Q- und die im UV/VIS-Bereich auftretende B-Bande bestimmt. Im Falle von **4** liegt das langwelligste Maximum der Q-Bande bei 597 nm, das der B-Bande bei 345 nm (vgl. Abb. 1).

Durch Verknüpfung des Tetraazaporphins **4** mit vier Benzeneinheiten läßt sich das Phthalocyaninsystem (Tetrabenzotetraazaporphin) **3** ableiten. Diese Veränderung hat für die Lichtabsorption von **3** entscheidende Konsequenzen. Ein Vergleich des Tetra-(*tert*-butyl)-tetraazaporphinato-oxyvanadiums (**4**) mit dem Tetra-[1,2-(4-*tert*-butyl)-benzo]-tetraazaporphinato-oxyvanadium (**3b**) zeigt, daß das Hauptabsorptionsmaximum der Q-Bande (698 nm) beim letzteren bis fast an die Grenze des nahen IR-Bereiches verschoben ist, während die B-Bande (346 nm) nahezu lagekonstant ist (vgl. Abb. 1, Tab. 1 und Werte im experimentellen Teil). Beim Übergang zum Tetra-[2,3-(6-*tert*-butyl)-naphtho]-tetraazaporphinatooxyvanadium (**2b**) wird die Q-Bande (807 nm) im Vergleich zu **3b** um ca. 100 nm langwellig verschoben. Beim entsprechenden anthrazensubstituierten Tetraazaporphin **1b** liegt das langwelligste Maximum

der Q-Bande bereits bei 932 nm. Die Abb. 1 verdeutlicht den Zusammenhang zwischen Lichtabsorption und zunehmender linearer Anellierung des Tetraazaporphinsystems am Beispiel der Vanadiumkomplexe. Danach wird beim Übergang von **4** zu **1 b** λ_{\max} der Q-Bande um 335 nm nach Rot verschoben.

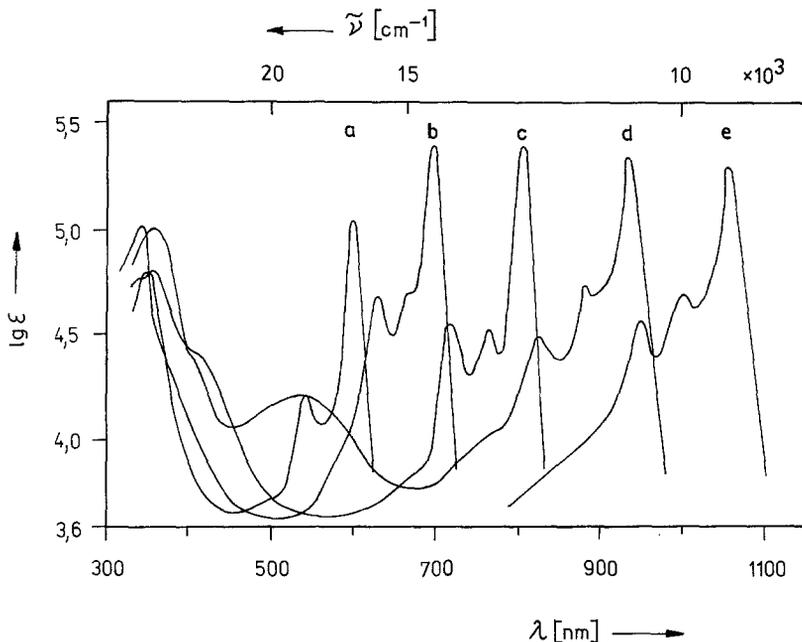


Abb. 1. Absorptionsspektren acenanellierter Tetraazaporphinatooxyvanadyl Komplexe in Toluol: **4 a**, **3 b b**, **2 b c**, **1 b d**, **5 e**, berechnetes Spektrum

Daraus folgt eine relativ starke Wechselwirkung des Tetraazaporphin-grundgerüsts mit den ankondensierten aromatischen Ringsystemen.

Die pro anelliertem Ring auftretende langwellige Verschiebung der Q-Bande in der Reihe **4**, **3 b**, **2 b**, **1 b** um ca. 100 nm ist dabei nahezu identisch mit der Verschiebung der p-Bande bei linear anellierten Aromaten. Auf Grund dieser anhand der experimentellen Daten von **1–4** abgeleiteten Beziehung läßt sich für ein entsprechendes Tetra-(2,3-tetraceno)-tetraazaporphinsystem **5** ein Absorptionsmaximum für die Q-Bande bei 1055 nm abschätzen (Abb. 1). Versuche zur Synthese dieser Verbindung sind bisher jedoch gescheitert.

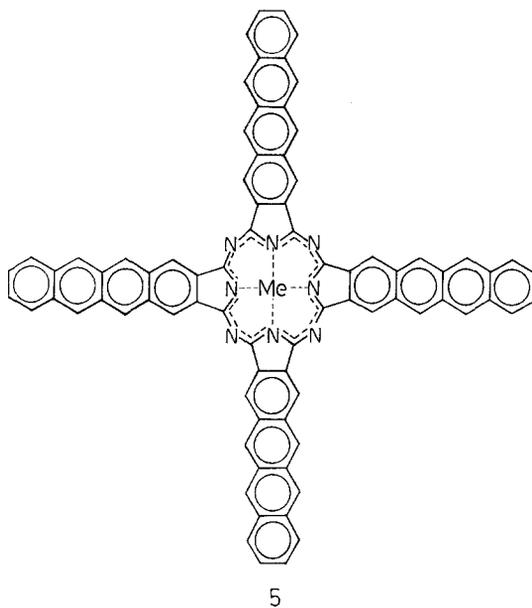


Tabelle 1. Hauptabsorptionsmaximum der Q-Bande ausgewählter Metalltetraazaporphine in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität, λ^{\max} in nm^a

Verbindung	Toluen	1-Chlor-naphthalen	Nitrobenzen	DMSO
1b	—	932	934	900
1e	—	932	—	900
1g	933	959	920	921
1h	935	955	956	918
1i	878	894	900	878
2a	779	818	792	783
2b	807	821	821	801
2c	770	781	781	769
3a	696	702	692	683
3b	698	707	705	692
3c	677	684	683	675
4	597	594 ^b	—	596

^a Zur Lage der drei Nebenmaxima der Q-Bande sowie zur Lage der Maxima der B-Bande und der lg ϵ -Werte siehe Angaben im experimentellen Teil.

^b Lösungsmittel: *n*-Hexan.

Die Lage des langwelligsten Maximum der Q-Bande wird durch die Natur der Substituenten R in den Verbindungen **1a**—**1i** nur wenig beeinflusst (vgl. Tab. 1). Einführung von Bromatomen in die 9,10-Position des Anthrazensystems führt zu keiner Verschiebung von λ_{\max} . Dagegen wird bei Substitution der 9,10-Position gegen Phenyl das Absorptionsmaximum um ca. 25 nm bathochrom verschoben.

Die Lage des Absorptionsmaximums der Q-Bande wird dagegen in wesentlich stärkerem Maße durch die Natur des Zentralmetallatoms bestimmt als durch Substituenten R. So absorbieren die Vanadiumkomplexe in der Verbindungsreihe **1**—**3** am langwelligsten, die der Kupferkomplexe am kurzwelligsten (vgl. Tab. 1). Zusätzlich wurden **1**—**3** in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität vermessen. Das Absorptionsmaximum der Q-Bande wird nur geringfügig beeinflusst, wobei die Verbindungen mit den Zentralmetallgruppierungen AlCl und VO die größte Verschiebungsdifferenz (20—40 nm) aufweisen.

Experimenteller Teil

Die Absorptionsspektren der Metallkomplexe wurden mit einem Spektrophotometer UV 5270 der Fa. Beckman aufgenommen. Die für die Messungen verwendeten Lösungsmittel waren entweder Uvasole der Fa. Merck oder wurden nach Spezialvorschriften gereinigt.

Die Massenspektren wurden einmal mit einem Elektronenstoß-Massenspektrometer HG 5985 B von Hewlett Packard aufgenommen. Die Elektronenenergie betrug 70 eV, die Temperatur der Ionenquelle 300 °C. Zum anderen kam ein Massenspektrometer mit Fast Atom Bombardment-Einrichtung MAT 212 der Fa. Finnigan mit Sattelfeld Ionenquelle der Fa. ION Tech zum Einsatz. Benutzt wurden Neutralatome von Argon mit einer Energie von 6 keV. Als Lösungsmittel wurden Glycerol und Polyethylenglykole verschiedener Molmasse sowie Nitrobenzen zum Anlösen verwendet. Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit einem 100-MHz-Gerät der Fa. Tesla, Typ BS 567 registriert.

Die Synthese der Verbindungen 2,3-Dicyanoanthrazen, Anthrazen-2,3-dicarbonsäureanhydrid sowie 9,10-Diphenyl-2,3-dicyanoanthrazen ist in¹¹ beschrieben, die Synthese von Tetra-*tert*-butyl-tetraazaporphinato-oxyvanadin (**4**) in Arbeit¹². Die synthetisierten Metallkomplexe der substituierten Tetraazaporphine wurden mittels Dünnschicht-Chromatographie an Kieselgel auf ihre Reinheit geprüft.

9,10-Dibromanthrazen-2,3-dicarbonsäureanhydrid (vgl.¹³)

Zu einer Lösung aus 0.5 g (2 mmol) Anthrazen-2,3-dicarbonsäure und 80 ml Eisessig werden 1.5 g (8 mmol) Brom in 20 ml Eisessig bei 100 °C zugetropft. Nach 2 h Erhitzen läßt man abkühlen und saugt die 9,10-Dibromanthrazen-2,3-dicarbonsäure (0.8 g) ab. Anschließend wird 30 min mit 25 ml Acetanhydrid unter Rückfluß erhitzt. Das 9,10-Dibromanthrazen-2,3-dicarbonsäureanhydrid fällt nach dem Erkalten in rötlichen Nadeln aus. Ausbeute: 0.73 g (95% d. Th.), F.p.: 269 °C.

$C_{16}H_6Br_2O_2$ (406.1). Ber. C 47.25 H 1.48 Br 39.40.
Gef. C 47.58 H 1.39 Br 39.30.

*Synthese der Metallkomplexe 1a—1i des Tetra-(2,3-anthra)-tetraazaporphins**Tetra-(2,3-anthra)-tetraazaporphinatohydroxyaluminium (1a)*

Eine Mischung von 250 mg (1 mmol) Anthrazen-2,3-dicarbonensäureanhydrid, 34 mg (0.25 mmol) wasserfreiem Aluminiumchlorid, 50 mg Harnstoff und eine katalytische Menge Ammoniummolybdat in 6.5 ml trockenem 1-Bromnaphthalin werden langsam auf 250—260 °C erhitzt und 4 h bei dieser Temperatur belassen. Anschließend wird der Inhalt mehrere Stunden nacheinander mit Benzen, Aceton und Ethanol extrahiert. Den Rückstand löst man in konz. Schwefelsäure, filtriert und tropft das Filtrat in Wasser ein. Der Niederschlag wird mit Wasser neutral gewaschen. Man erhält 200 mg (50% d. Th.) eines dunkelbraunen Pulvers, das mehrere Stunden im Vakuum von 10^{-4} Torr bei 200 °C erhitzt wird.

$C_{64}H_{33}N_8OAl$ (941.0). Ber. C 81.69 H 3.54 N 11.91.
Gef. C 80.13 H 3.70 N 10.30.

Tetra-(2,3-anthra)-tetraazaporphinatooxyvanadium (1b)

Man erhält **1b** analog **1a** aus 496 mg (2 mmol) Anthrazen-2,3-dicarbonensäureanhydrid, 300 mg (5 mmol) trockenem Harnstoff, 78 mg (0.5 mmol) wasserfreiem Vanadium-III-chlorid, 1 mg Ammoniummolybdat und 1 ml trockenem 1-Chlornaphthalen bei 235 °C (führt man den Ansatz unter gleichen Reaktionsbedingungen, jedoch ohne Lösungsmittel durch, wird kein Komplex erhalten). Die anschließende Reinigung erfolgt analog **1a**. Nach dem Umfällen aus konz. Schwefelsäure wird das Produkt erst mit Benzen, dann mit Dioxan und Ethanol extrahiert. Nach dem Erhitzen des Extraktionsrückstandes im Hochvakuum bei 250 °C erhält man 420 mg (84% d. Th.) eines blauen Pulvers, das in 1-Chlornaphthalen, DMF, DMSO und Chinolin löslich ist.

$C_{64}H_{32}N_8OV$ (979.9). Ber. C 78.40 H 3.29 N 11.40.
Gef. C 77.32 H 3.10 N 11.50.

UV/VIS/NIR in 1-Chlornaphthalen, λ^{max} (log ϵ): 932 (5.32), 874 (4.83), 836 (4.78), 780 sh (4.43), 580–630 sh (4.39), 536 (4.46), 405 (4.67), 380 (5.13); in Nitrobenzen: 934 (5.36), 870 (4.86); in DMSO: 900, 844.

Tetra-(2,3-anthra)-tetraazaporphinato-Kupfer (1c)

Der Komplex wird analog **1b** aus 250 mg (1 mmol) Anthrazen-2,3-dicarbonensäure, 25 mg (0.25 mmol) Kupfer-I-chlorid, 130 mg (2.2 mmol) trockenem Harnstoff, 1 mg Ammoniummolybdat und 1 ml 1-Chlornaphthalen bei 230 °C erhalten. Ausbeute: 190 mg (42% d. Th.).

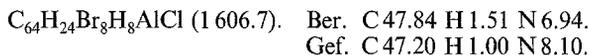
$C_{64}H_{32}N_8Cu$ (976.5). Ber. C 78.72 H 3.30 N 11.48.
Gef. C 76.96 H 3.20 N 10.97.

Tetra-[2,3-(9,10-dibromo)-anthra]-tetraazaporphinatochloraluminium (1d)

Eine Mischung von 812 mg (2 mmol) 9,10-Dibromanthrazen-2,3-dicarbonensäureanhydrid, 65 mg (0.5 mmol) wasserfreies Aluminiumchlorid, 400 mg (8 mmol) Harnstoff und 1 mg Ammoniummolybdat in 4 ml 1-Bromnaphthalen wird langsam auf 290 °C erhitzt und 4 h bei dieser Temperatur gehalten. Das Reaktionsprodukt wird nacheinander mit Chlorbenzen, *n*-Butanol, Ethanol und Aceton extrahiert. Der Aluminiumkomplex ist von dunkelblauer Farbe und löst sich in Nitrobenzen, Chinolin und ähnlichen Lösungsmitteln.

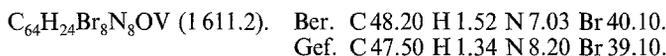
Zur Darstellung der Hydroxyaluminiumverbindung fällt man den Komplex aus konz. Schwefelsäure um.

Ausbeute: 380 mg (43% d. Th.).



Tetra-[2,3-(9,10-dibromo)-anthra]-tetraazaporphinatooxyvanadium (1 e)

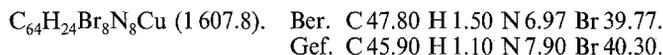
Eine Mischung aus 812 mg (2 mmol) 9,10-Dibromanthrazen-2,3-dicarbonsäureanhydrid, 60 mg (0.45 mmol) wasserfreiem Vanadium-III-chlorid, 150 mg (2.5 mmol) trockenem Harnstoff und 2 mg Ammoniummolybdat wird im Bombenrohr auf 300–310 °C erhitzt und 5 h bei dieser Temperatur gehalten. Der Ampulleninhalt wird für 10 min mit 50 ml 10proz. Salzsäure auf 70 °C erwärmt, filtriert und mit Wasser gewaschen. Der Rückstand wird mit 50 ml 10proz. Ammoniak auf 60° erhitzt. Nach dem Filtrieren wird mit Wasser neutral gewaschen. Der so vorgereinigte Komplex wird in der Reihenfolge mit Ethanol, Benzen und Chlorbenzen extrahiert. Der Extraktionsrückstand wird im Vakuum von 10⁻⁴ Torr zwei h bei 200 °C erhitzt. **1 e** ist in *DMF*, *DMSO*, 1-Chlornaphthalen löslich. Ausbeute: 710 mg (86% d. Th.).



UV/VIS/NIR in 1-Chlornaphthalen, λ^{max} : 932; in *DMSO*: 900.

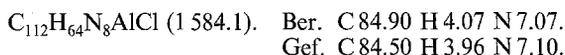
Tetra-[2,3-(9,10-dibromo)-anthra]-tetraazaporphinatokupfer (1 f)

Der Komplex wird analog **1 e** aus 812 mg (2 mmol) 9,10-Dibromanthrazen-2,3-dicarbonsäureanhydrid, 50 mg (0.5 mmol) Kupfer-I-chlorid, 250 mg (4 mmol) trockenem Harnstoff und 2 mg Ammoniummolybdat bei 280 °C erhalten. Die Reinigung erfolgt analog **1 e**. Vor der Extraktion mit organischen Lösungsmitteln wird **1 f** noch aus konzentrierter Schwefelsäure umgefällt. **1 f** ist in *DMF*, *DMSO* und Nitrobenzen löslich. Ausbeute: 650 mg (51% d. Th.).



Tetra-[2,3-(9,10-diphenyl)-anthra]-tetraazaporphinatochloraluminium (1 g)

100 mg (0.26 mmol) 9,10-Diphenyl-2,3-dicyanoanthrazen, 10.9 mg (0.08 mmol) wasserfreies Aluminiumtrichlorid, 63.6 mg (1.06 mmol) trockener Harnstoff und 0.5 mg Ammoniummolybdat werden gut vermischt und in einem dickwandigen Röhrchen unter Stickstoff abgeschmolzen. Man erhitzt die Ampulle für 2 h auf 200 °C, danach für 4 h auf 290 °C. Der Ampulleninhalt wird fein zerrieben und in der Reihenfolge mit trockenem Benzen, trockenem Aceton und absol. Ethanol extrahiert. Ausbeute des Rohprodukts (48% d. Th.). Der Komplex wird in Nitrobenzen gelöst, von ungelösten Anteilen filtriert und aus der Nitrobenzenlösung zurückgewonnen. Die von Lösungsmittelresten befreite Verbindung **1 g** wird zwei h im Hochvakuum von 10⁻⁴ Torr bei 230 °C erhitzt. Der Komplex ist in *DMF*, *DMSO*, Nitrobenzen und *o*-Dichlorbenzen löslich.



UV/VIS/NIR in Toluol, λ^{max} ($\lg \epsilon$): 933 (5.29), 900 (5.26), 870 (5.21), 725 sh, 600 sh, 540, 415 sh, 365; in 1-Chlornaphthalen: 959 (5.31), 919 (5.09), 868 (4.94),

700—750 sh (4.57), 590—630 (4.53), 560 (4.67), 415 sh (4.83), 365 (5.19); in Nitrobenzen: 920 (5.35), 872 (4.84), 816 (4.69), 710—750 sh (4.26), 590—630 sh (4.36), 540 (4.49); in *DMSO*: 921 (5.31), 872 (4.69), 808 (4.62), 700—750 sh (4.26), 590—630 sh (4.27), 550 (4.46), 410 sh (4.82), 365 (5.20).

Tetra-[2,3-(9,10-diphenyl)-anthra]-tetraazaporphinatooxyvanadium (1h)

Die Synthese erfolgt analog **1g** aus 100 mg (0.26 mmol) 9,10-Diphenyl-2,3-dicyanoanthrazen, 12.8 mg (0.08 mmol) wasserfreiem Vanadium-III-chlorid, 63.6 mg (1.06 mmol) trockenem Harnstoff. Nach der Extraktion mit organischen Lösungsmitteln erfolgt die Behandlung mit Salzsäure und Ammoniak gemäß **1e**, gefolgt von erneuter Extraktion mit Ethanol. Nach Erhitzen des Extraktionsrückstandes im Hochvakuum von 10^{-4} Torr bei 200 °C erhält man 10 mg (52% d. Th.) von **1h**. Der Komplex ist in 1-Chlornaphthalen, Chinolin, *DMF*, *DMSO* u. a. Lösungsmitteln löslich.

$C_{112}H_{64}N_8OV$ (1 588.6). Ber. C 84.60 H 4.06 N 7.05.
Gef. C 84.20 H 3.91 N 7.30.

UV/VIS/NIR in Toluol, λ^{max} (lg ϵ): 935 (5.34), 882 (4.73), 824 (4.50), 725—810 sh (4.31), 600 (4.09), 540 (4.34), 415 (4.43), 375 sh (4.90), 358 (5.02); in 1-Chlornaphthalen: 955 (5.30), 895 (4.86), 840 (4.65), 780—810 sh (4.38), 600—640 sh (4.35), 555 (4.52), 410 sh (4.65), 360 (5.12); in Nitrobenzen: 956 (5.33), 898 (4.90), 842 (4.64), 796 (4.35), 600—640 sh (4.21), 565 (4.48); in *DMSO*: 918 (5.29), 880 sh (4.83), 808 (4.67), 700—775 sh (4.17), 590 (4.17), 540 (4.41), 410 sh (4.66), 367 (5.13).

Tetra-[2,3-(9,10-diphenyl)-anthra]-tetraazaporphinatokupfer (1i)

1i wird analog **1g** erhalten. Ansatz: 100 mg (0.26 mmol) 9,10-Diphenyl-2,3-dicyanoanthrazen, 63.6 mg (1.06 mmol) trockener Harnstoff, 8 mg (0.08 mmol) Kupfer-I-chlorid, katalytische Mengen Ammoniummolybdat; Reaktionstemperatur 280 °C. Zur Reinigung wird aus konz. Schwefelsäure umgefällt. Nach dem Erhitzen im Vakuum von 10^{-4} Torr bei 220 °C erhält man 49 mg (45% d. Th.) **1i**.

$C_{112}H_{64}N_8Cu$ (1 585.2). Ber. C 84.80 H 4.06 N 7.06.
Gef. C 84.56 H 4.01 N 7.10.

UV/VIS/NIR in Toluol, λ^{max} (lg ϵ): 878 (5.28), 834 (4.74), 775 (4.65), 745 (4.16), 590 (4.12), 500 sh (4.37), 405 sh (4.72), 340 (5.12); in 1-Chlornaphthalen: 894 (5.30), 840 (4.69), 789 (4.65), 700—750 sh (4.06), 598 (4.42), 520 (4.52), 405 sh (4.70), 362 (5.10); in Nitrobenzen: 900 (5.22), 850 (4.53), 794 (4.50), 710—750 (4.00), 570—630 sh (4.01), 530 (4.27); in *DMSO*: 878 (5.30), 832 sh (4.60), 776 (4.57), 690—735 sh (4.16), 590 (4.15), 510 (4.40), 400 (4.87), 350 sh (5.16).

Synthese der Metallkomplexe 2a—2c des Tetra-[2,3-(6-tert-butyl)naphtho]-tetraazaporphins

Tetra-[2,3-(6-tert-butyl)naphtho]-tetraazaporphinatochloraluminium (2a)

300 mg (1.3 mmol) 6-*tert*-Butyl-2,3-dicyanonaphthalen¹⁴, 46 mg (0.33 mmol) wasserfreies Aluminiumchlorid und 1 mg Ammoniummolybdat werden innerhalb von 1.5 h unter Stickstoff auf 210 °C erhitzt. Die Temperatur wird für weitere 2 h beibehalten. Die Reaktionsmischung verfärbt sich erst ab 210° und wird im Verlaufe der Reaktion immer dunkler. Nach dem Abkühlen wird die Reaktions-

masse zerkleinert und solange mit Cyclohexan extrahiert, bis sich im Filtrat kein Ausgangsprodukt mehr nachweisen läßt. Der Rückstand wird danach mit Chloroform extrahiert. Der Extrakt wird im Vakuum bis zur Trockene eingengt, wobei 250 mg (78% d. Th.) Rohprodukt erhalten werden.

Dieses wird zwei h im Vakuum von $2 \cdot 10^{-5}$ Torr bei 150° erhitzt. Danach wird das vorgereinigte **2a** in Chloroform gelöst und an Aluminiumoxid chromatographiert. Der Komplex besitzt eine dunkelgrüne Farbe und ist in Chloroform, Benzen und Acetonitril und weiteren organischen Lösungsmitteln löslich.



UV/VIS/NIR in Toluol, λ^{max} (lg ϵ): 779 (5.25), 739 (4.97), 702 (4.99), 590—660 sh (4.58), 385 sh (4.83), 335 (5.16); in 1-Chlornaphthalen: 817 (5.22), 790 (5.00), 725 (4.87), 600—670 sh (4.02), 450 sh (4.58), 410 sh (4.75), 365 sh (5.09); in Nitrobenzen: 792 (5.21), 751 (4.80), 711 (4.75), 610—670 sh (3.96); in DMSO: 783 (5.21), 748 (4.53), 697 (4.50), 610—660 sh (3.90), 440 sh (4.30), 380 sh (4.66), 366 sh (4.82), 340 (4.85).

Tetra-[2,3-(6-tert-butyl)naphtho]-tetraazaporphinatooxyvanadium (2b)

Eine Mischung aus 130 mg (0.55 mmol) 6-tert-Butyl-2,3-dicyanonaphthalin, 25 mg (0.15 mmol) wasserfreiem Vanadium(III)chlorid, 200 mg trockenem Harnstoff und ca. 1 mg Ammoniummolybdat wird innerhalb von 30 min unter Stickstoff auf ca. $220\text{--}230^\circ\text{C}$ erhitzt und 3 h bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmasse fein gepulvert und mit Cyclohexan solange extrahiert, bis sich kein Ausgangsprodukt mehr im Extrakt nachweisen läßt. Anschließend wird mit trockenem Chloroform extrahiert. Der Extrakt wird im schwachen Vakuum bis zur Trockene eingengt, wobei ca. 125 mg (79% d. Th.) Rohprodukt erhalten werden. Dieses wird mit 50 ml verdünnter Natronlauge 10 min bei 60°C behandelt. Man filtriert, wäscht mit Wasser und mit verdünnter Salzsäure, filtriert erneut und wäscht den Rückstand mit Wasser chloridfrei. Der getrocknete Rückstand wird in Chloroform gelöst und an Al_2O_3 (Aktivitätsstufe III) mit Chloroform chromatographiert. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels erhält man 110 mg (70% d. Th.) Produkt, das zuerst eine Stunde im Vakuum von 10^{-2} Torr und dann 3 h bei 10^{-4} Torr bei $150\text{--}200^\circ\text{C}$ gereinigt wird.



UV/VIS/NIR in Toluol, λ^{max} (lg ϵ): 807 (5.40), 764 (4.53), 717 (4.56), 640—690 sh (3.85), 444 (4.35), 400—420 sh (4.38); in 1-Chlornaphthalen: 821 (5.29), 777 (4.55), 727 (4.68), 640—700 sh (4.02), 450 (4.43), 400—435 sh (4.64); in Nitrobenzen: 821 (5.46), 777 (4.65), 727 (4.68), 640—690 sh (4.12), 452 (4.35); in DMSO: 801 (5.38), 760 (4.61), 712 (4.65), 620—680 sh (4.06), 440 (4.43), 390 sh (4.65).

Tetra-[2,3-(6-tert-butyl)naphtho]-tetraazaporphinatokupfer (2c)

120 mg (0.5 mmol) 6-tert-Butyl-2,3-dicyanonaphthalen, 10 mg (0.1 mmol) wasserfreies Kupfermonochlorid und 1 mg Ammoniummolybdat werden in einer abgeschmolzenen Ampulle langsam auf $230\text{--}240^\circ$ erhitzt, wobei sich die Reaktionsmasse ab 180°C stark blau verfärbt. Man hält die Ampulle 3 h bei dieser Temperatur. Die Reaktionsmasse wird in einem Mörser fein zerrieben und zweimal mit 50 ml 5%iger Salzsäure für 10 min bei 60° behandelt. Es wird filtriert

und der Rückstand mit 10proz. Ammoniak gekocht, filtriert und mit Wasser neutral gewaschen. Das in einer Mischung aus Benzen/Pyridin (20:1) gelöste Rohprodukt wird an Al_2O_3 chromatographiert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man 100 mg eines tiefblauen Pulvers. Zur weiteren Reinigung wird das Produkt zuerst im Vakuum von 10^{-2} Torr auf 120°C und danach bei 10^{-4} – 10^{-5} Torr auf 250° erhitzt. Ausbeute: 85 mg (65% d. Th.).



UV/VIS/NIR in Toluol, λ^{max} (lg ϵ): 770 (5.25), 730 (4.80), 687 (4.72), 610–650 sh (4.26), 410 sh (4.62), 380 sh (4.68), 330 (5.01); in 1-Chlornaphthalen: 781 (5.18), 740 (4.82), 693 (4.67), 610–660 sh (4.23), 420 sh (4.68), 400–435 sh (4.32), 360 sh (4.75); in Nitrobenzen: 781 (5.27), 743 (4.80), 696 (4.75), 610–660 sh (4.22); in *DMSO*: 769 (5.18), 740 sh (4.78), 694 (4.66), 610–650 sh (4.18), 410 sh (4.25), 360 sh (4.56), 330 (5.05).

Synthese der Metallkomplexe 3a–3c des Tetra-[1,2-(4-tert-butyl)-benzo]-tetraazaporphins

Tetra-[1,2-(4-tert-butyl)-benzo]-tetraazaporphinatochloraluminium (3a)

Eine Mischung von 92 mg (0.5 mmol) 4-*tert*-Butylphthalodinitril¹⁵, 17 mg (0.125 mmol) wasserfreiem Aluminiumchlorid und Ammoniummolybdat als Katalysator wird innerhalb von 30 min unter Stickstoff auf 170 – 180°C erhitzt und bei dieser Temperatur 3 h gehalten. Die Reaktionsmischung verfärbt sich und wird fest. Nach Beendigung der Reaktion läßt sich das Ausgangsprodukt im Vakuum bei 10^{-2} Torr und 150°C vom gebildeten Phthalocyanin absublimieren. Das fein gepulverte Rohprodukt extrahiert man zuerst mit *n*-Heptan, dann mit Benzen. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels erhält man 70 mg (75% d. Th.) **3a**. Zur weiteren Reinigung sublimiert man im Vakuum von $2 \cdot 10^{-5}$ Torr 3 h bei 280 – 290°C . Dabei werden weitere Nebenprodukte abgetrennt. Ab 350°C sublimiert ein sehr reines Produkt.



UV/VIS in Toluol, λ^{max} (lg ϵ): 696 (5.11), 660 (4.34), 623 (4.44), 550–595 sh (3.63), 355 sh (4.36), 340 (4.72); in 1-Chlornaphthalen: 702 (5.10), 671 (4.26), 631 (4.33), 560–610 sh (3.69), 362 sh (4.51); in Nitrobenzen: 692 (5.10), 659 (4.33), 623 (4.33), 560–595 sh (3.50); in *DMSO*: 683 (5.09), 655 (4.27), 616 (4.35), 560–590 sh (3.69), 360 (4.67), 348 (4.62).

¹H-NMR in *DMSO*-*d*₆, δ (ppm): 9.43 (4 arom. H, s), 9.41 (4 arom. H, d, $J = 8$ Hz), 8.33 (4 arom. H, d, $J = 8$ Hz), 1.73 (36 H, s, CH_3). MS (m/e): 798 (M^+ ; 100%), 799 [$(M+3)^+$; 60.5%; ber. 57.4%], 800 [$(M+2)^+$; 49.1%; ber. 32.4%], 801 [$(M+3)^+$; 24%; ber. 18.6%], 783 (M^+ - CH_3 , 22), 772 (37), 747 (19), 731 (19), 717 (13), 701 (10), 685 (11%).

Tetra-[1,2-(4-tert-butyl)-benzo]-tetraazaporphinatooxyvanadium (3b)

Eine Mischung von 180 mg (1 mmol) 4-*tert*-Butylphthalodinitril, 30 mg (0.25 mmol) wasserfreiem Vanadium-III-chlorid, 300 mg wasserfreiem Harnstoff und 1 mg Ammoniummolybdat wird in einem Röhrchen unter Stickstoff langsam auf 200 – 210°C (30 min) erhitzt und für zwei h bei dieser Temperatur gehalten.

Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmasse in einem Mörser fein zerrieben, mit 100 ml 5proz. Salzsäure bei 60 °C behandelt, abfiltriert und mehrmals mit Wasser gewaschen. Anschließend wird kurz mit 100 ml 5proz. Natronlauge gekocht, filtriert und mit Wasser neutral gewaschen. Das getrocknete Produkt wird in 3.5 ml Chloroform gelöst und an Aluminiumoxid (Merck, Aktivstufe III) mit Chloroform als Eluierungsmittel chromatographiert. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels erhält man ca. 90 mg (45% d. Th.) **3b**. Dieses wird im Vakuum von 10^{-4} — 10^{-5} Torr bei 220—230 °C erhitzt, wobei störende Beiprodukte entfernt werden. Das Phthalocyanin selbst sublimiert erst bei einer Temperatur oberhalb von 350 °C.

$C_{48}H_{48}N_8OV$ (803.9). Ber. C 71.17 H 6.01 N 13.94.
Gef. C 71.30 H 6.25 N 14.00.

UV/VIS in Toluol, λ^{max} (lg ϵ): 698 (5.39), 670 (4.69), 628 (4.69), 560—600 sh (3.81), 365 sh (4.52), 346 (5.04); in 1-Chlornaphthalen: 707 (5.36), 678 (4.31), 634 (4.34), 570—610 sh (3.68), 365 sh (4.48); in Nitrobenzen: 705 (5.37), 678 (4.63), 635 (4.60), 560—605 sh (3.79); in DMSO: 692 (5.36), 660 (4.66), 624 (4.68), 560—600 sh (3.98), 362 (4.97), 350 (5.01).

MS (m/e): 803 (M^+ , 100%), 804 [$(M+1)^+$, 54.5%; ber. 57.4%], 805 [$(M+2)^+$, 14.9%; ber. 7.1%], 807 [$(M+3)^+$, 2.5%], 788 (M^+-CH_3 , 14), 773 (M^+-2CH_3 , 11), 758 (M^+-3CH_3 , 7), 743 (M^+-4CH_3 , 6), 727 (5%).

Tetra-[1,2-(4-tert-butyl)-benzo]-tetraazaporphinatokupfer (3c) (vgl.¹⁵)

320 mg (1.5 mmol) 4-tert-Butyl-phthalsäureanhydrid werden mit 50 mg (0.5 mmol) Kupfer-(I)-chlorid, 160 mg wasserfreiem Harnstoff und ca. 1 mg Ammoniummolybdat gut vermischt und auf dem Metallbad unter Stickstoff innerhalb von 30 min auf 200—210 °C erhitzt. Die Mischung wird noch 1 h bei dieser Temperatur gehalten. Nach beendeter Reaktion wird die Reaktionsmasse zerkleinert, 20 min in 3proz. Natronlauge bei 70 °C erwärmt und noch heiß filtriert. Den Rückstand wäscht man mit Wasser, verdünnter Salzsäure und wieder mit Wasser bis $pH = 7$. Man löst das getrocknete Produkt in 4 ml Benzen, filtriert und chromatographiert das Filtrat an Al_2O_3 (Eluierungsmittel: Benzen). Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels erhält man 180 mg (60% d. Th.) eines blauen Pulvers von **3c**, das für 2 h im Vakuum von 10^{-4} Torr bei 230—240 °C zur zusätzlichen Reinigung erhitzt wird. Der Komplex selbst sublimiert erst ab 360 °C.

$C_{48}H_{48}N_8Cu$ (800.5). Ber. C 72.01 H 6.04 N 13.99.
Gef. C 71.80 H 6.12 N 14.05.

UV/VIS in Toluol, λ^{max} (lg ϵ): 677 (5.40), 646 (4.58), 609 (4.65), 520—580 sh (3.82), 346 (4.89), 338 sh (4.55); in 1-Chlornaphthalen: 684 (5.37), 653 (4.57), 614 (4.63), 540—590 sh (4.07); in Nitrobenzen: 683 (5.34), 654 (4.56), 614 (4.59), 550—590 sh (3.84); in DMSO: 675 (5.35), 648 (4.63), 608 (4.63), 540—580 sh (4.15), 346 (4.81), 336 (4.80).

MS (m/e): 799 (M^+ , 100%), 800 [$(M+1)^+$, 57.4%; ber. 57.4%], 801 [$(M+2)^+$, 46.7%; ber. 46.7%], 802 [$(M+3)^+$, 28.6%; ber. 25.7%], 803 [$(M+4)^+$, 0.8%; ber. 0.9%], 784 (M^+-CH_3 , 21), 769 (M^+-2CH_3 , 15), 754 (M^+-3CH_3 , 10), 743 (11), 723 (7), 707 (5%).

Dank

Den Herren Dr. D. Habisch und Dr. G. Dube danken wir herzlich für die Aufnahme der Massenspektren.

Literatur

- ¹ Moser F. H., Thomas A. L., Phthalocyanine Compounds, Monograph No. 157. Washington, D.C.: American Chemical Society. 1963.
- ² Kugel R., Svirmickas A., Katz J. J., Hindman J. C., Optics Commun. **23**, 189 (1977).
- ³ Behret H., Sandsteda G., Scheren G. G., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **84**, 1031 (1980).
- ⁴ Tanno T., Woehrle D., Kaneko M., Yamada A., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **84**, 1032 (1980).
- ⁵ Rieke P. C., Linkous C. L., Armstrong N. R., J. Phys. Chem. **88**, 1351 (1984).
- ⁶ Armstrong N. R., in: Chemically Modified Surfaces in Catalysis and Electrocatalysis (Miller J. S., ed.), Washington, D.C.: American Chemical Society. 1982; ACS Symp. Ser., No. 192, S. 205—221.
- ⁷ Hanack M., Seelig F. F., Strähle J., Z. Naturforsch. A **34**, 983 (1979).
- ⁸ Gouterman M., in: The Porphyrins (Dolphin D., ed.), Vol. III, S. 1. New York: Academic Press. 1978.
- ⁹ Marks T. J., Stojakovic D. R., J. Amer. Chem. Soc. **100**, 1695 (1978).
- ¹⁰ Davison J. B., Wynne K. J., Macromolecules **11**, 186 (1978).
- ¹¹ Freyer W., Minh le quoc, J. Prakt. Chem., im Druck.
- ¹² Kopranečkov V. N., Gonsarova L. S., Lukjanec E. A., Ž. obšč. Chim. **47**, 2143 (1975).
- ¹³ Gundermann K.-D., Klockenbring G., Röker C., Brinkmeyer H., Liebigs Ann. Chem. **1976**, 1873.
- ¹⁴ Kovšev E. J., Pucnova V. A., Lukjanec E. A., Ž. org. Chim. **7**, 369 (1971).
- ¹⁵ Michalenko S. A., Barkanova S. V., Lebedev O. L., Lukjanec E. A., Ž. obšč. Chim. **41**, 2735 (1971).