

OKTASUBSTITUIERTE PHTHALOCYANINE AUS 1,2,4,5-TETRACYANBENZOL

Dieter Wöhrle\*

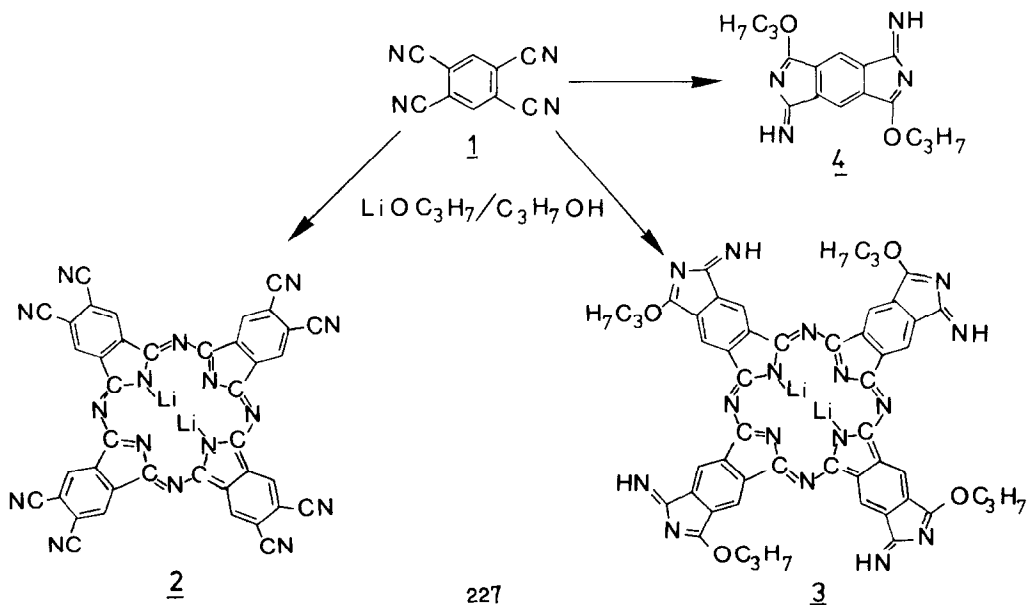
Studiengang Chemie der Universität Bremen, Bibliothekstr. NW 2,  
D - 2800 Bremen

Bernd Wahl

Fachbereich Chemie der Freien Universität Berlin, Takustr. 3,  
D - 1000 Berlin 33

Phthalocyanine<sup>1)</sup>, die strukturell den natürlich vorkommenden Porphinsystemen verwandt sind, interessieren als Farbstoffe<sup>2)</sup>, org. Halbleiter<sup>3,4)</sup> und Katalysatoren<sup>3-5)</sup>. Zur Variation der Eigenschaften ist die Synthese substituierter Phthalocyanine notwendig. Wir berichten über eine einfache Synthese substituierter Phthalocyanine ausgehend von 1,2,4,5-Tetracyanbenzol (1).

Ausgehend von dem leicht synthetisierbaren 1 erhält man durch Umsetzung mit Salzen der Metalle Mg, Cu, Co, Ni, Fe bei der Reaktion in Substanz oder hochsiedenden Lösungsmitteln oligomere oder polymere Phthalocyanine. Führt man die Reaktion jedoch mit Lithium-1-propanolat in 1-Propanol durch, so resultieren die niedermolekularen Phthalocyanine 2 und 3 in quantitativer Ausbeute.



2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Tetracyanphthalocyanindilithium (2) wird durch Reaktion von 1 mit Lithium-1-propanolat im Molverhältnis 1:0,45 erhalten. Zu einer siedenden Lösung von 1 in Propanol wird nach dem Verdünnungsprinzip langsam verdünnte Alkoholatlösung getropft. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird das in DMF und DMSO lösliche 2 mit  $\text{CCl}_4$  im Soxhlet-Apparat behandelt. Im IR(KBr) beobachtet man für das blau gefärbte 1 eine intensive Absorption bei  $2230 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenz). Der  $\lambda_{\text{max}}$ -Wert (VIS in DMSO) liegt bei 700 nm und ist damit deutlich bathochromer als das unsubstituierte Phthalocyanindilithium ( $\lambda_{\text{max}} = 663 \text{ nm}$ ). Die Verseifung der Nitrilgruppen von 2 in Triethylenglycol/KOH führt zur entsprechenden metallfreien Oktacarbonsäure. Auch die Reduktion der Nitrilgruppen mit  $\text{Zn}/\text{H}_2\text{SO}_4$  zu den Aldehydgruppen ist möglich. Aus 2 und der entsprechenden Oktacarbonsäure werden mit  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  die erwarteten Metallchelate gebildet.

Setzt man 1 mit Lithiumpropanolat im Molverhältnis 1:1 um, so erhält man Tetra-(1-imino-3-propoxy-isoindolo)-porphyrzindilithium (3). Dazu wird 1 in 1-Propanol/DMF (4:1) gelöst. Nach Zugabe der Alkoholatlösung erwärmt man 36 std. auf 338 K. Zur Reinigung wird 3 im Soxhlet-Apparat mit Aceton behandelt. Das IR(KBr) des blaugefärbten 3 weist Absorptionen bei  $2960\text{-}2870 \text{ cm}^{-1}$  (C-H-Valenz),  $1630 \text{ cm}^{-1}$  (C = N-Valenz) und  $1565 \text{ cm}^{-1}$  (NH-Deformation) auf.  $\lambda_{\text{max}}$  (VIS in DMSO) liegt bei 708 nm. Die Durchführung der Reaktion analog zur Synthese von 3 bei 293 K und nicht 338 K führt dagegen zum 3,7-Dihydro-3,7-diimino-benzo[1,2-c : 4,5-c']dipyrrol-1,5-propoxid (4).

Auch aus Tetracyanthiophen und Tetracyanpyrazin können - allerdings in geringerer Ausbeute wegen zusätzlicher Ringspaltungsreaktionen - oktasubstituierte Phthalocyanianaloga dargestellt werden.

Für alle neuen Verbindungen liegen zutreffende Elementaranalysen vor.

#### References

- 1) F.H. Moser, A.L. Thomas, "Phthalocyanine Compounds", Reinhold Publishing Cooperation, N. Y. 1963.
- 2) Verschiedene Artikel in: "The Chemistry of Synthetic Dyes" (Hrsg. K. Venkataraman), Band 1 - 5, Academic Press, N. Y.
- 3) D. Wöhrle, Adv. Polymer Sci. 10, 35 (1972).
- 4) A.A. Berlin, A.I. Sherle, Inorg. Macromol. Rev. 1, 235 (1971).
- 5) H. Kropf, F. Steinbach (Hrsg.), "Katalyse an Phthalocyaninen" Thieme-Verlag, Stuttgart, 1973.

(Received in Germany 25 September 1978)