

Phthalocyaninartige Bor-Komplexe

15c-Halogeno-triisindolo[1,2,3—*cd*:1',2',3'—*gh*:1'',2'',3''—*kl*]-
[2,3a,5,6a,8,9a,9b]-hexaazaboraphenalene

Von

A. Meller und A. Ossko

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 23. April 1971)

Triisindolo[1,2,3—*cd*:1',2',3'—*gh*:1'',2'',3''—*kl*][2,3a,5,6a,8,9a,9b]-
hexa-azaboraphenalene

Triisindolo[1,2,3—*cd*:1',2',3'—*gh*:1'',2'',3''—*kl*][2,3a,5,6a,8,9a,9b]-hexaazaboraphenalenes are obtained from the reactions of haloboranes and organohaloboranes (R BX_2 : $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, Cl, Br; $\text{X} = \text{F}$, Cl, Br) as well as from organoboranes or thio-boranes with phthalodinitrile. The B—Cl and B—F compound have been characterized by analyses, i.r., u.v.- and mass-spectrometry.

Diborane(6), dekaborane(14) and amine—boranes, however, upon reaction with phthalodinitrile lead to high yields of metal free phthalocyanine.

Aus Halogenboranen und Organohalogenboranen (R BX_2 : $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, Cl, Br; $\text{X} = \text{F}$, Cl, Br) sowie aus Organoboranen oder Thioboranen entstehen mit Phthalodinitril Triisindolo-[1,2,3—*cd*:1',2',3'—*gh*:1'',2'',3''—*kl*][2,3a,5,6a,8,9a,9b]-hexaazaboraphenalene von denen die B—Cl- und B—F-Verbindungen näher charakterisiert werden.

Dekaboran(14), Diboran(6) oder Boranaddukte von Stickstoffbasen liefern hingegen mit Phthalodinitril metallfreies Phthalocyanin.

Phthalocyaninderivate sind von vielen Elementen bekannt¹. Bor-Phthalocyaninderivate sind hingegen bisher nicht charakterisiert worden. Man kann die Schwierigkeiten bei der Bildung solcher Verbindungen mit der tetraedrischen Struktur tetrakoordinierter Borverbindungen erklären, die sich nur unter bedeutender Deformation der durch die sp^3 -Hybridisierung gegebenen Bindungswinkel in das ebene System des Phthalocyanins einbauen lassen. Daß andererseits die hohe aromatische Stabilisierungsenergie des Phthalocyanins auch ungewöhnliche Strukturen an

* Herrn Prof. Dr. M. Pailer zum 60. Geburtstag gewidmet.

den zentralen Metallatomen erzwingen kann, zeigt die Existenz von Beryllium-Phthalocyanin², das als einzige bisher bekannte Verbindung das Beryllium quadratisch planar koordiniert enthält.

Versuche, die wir im Zusammenhang mit Arbeiten über die 1,2-Addition von Halogenboranen an Nitrile ausführten³, zeigten jedoch, daß aus Halogenboranen, Organohalogenboranen, Organothioboranen und Organoboranen mit Phthalodinitril neuartige, tiefgefärbte Verbindungen in z. T. guter Ausbeute entstehen.

Von diesen Verbindungen haben wir vorerst jene näher untersucht, die aus Fluor- bzw. Chlorboranderivaten erhalten wurden. Diese Verbindungen sind thermisch und chemisch — wie die meisten Phthalocyaninderivate — äußerst stabil. Im Sublimierfinger sublimieren sie im Hochvakuum bei 350° unzersetzt und Lösungen in kalter konz. Schwefelsäure sind kurze Zeit beständig. Während Wasser, Aceton und Alkohol auch beim Siedepunkt nicht angreifen, werden die Verbindungen durch alkohol. Lösungen von Alkalihydroxiden zersetzt.

Während die blaue oder grüne Farbe der meisten Phthalocyanine durch sehr intensive Absorptionsbanden im Bereich zwischen 800 und 650 nm bedingt ist, liegen die entsprechenden Absorptionen in den Borverbindungen bei 565 (Cl-haltige) bzw. 570 nm (F-haltige Verbindungen), also bei kürzeren Wellenlängen, woraus hervorgeht, daß die Anregung der entsprechenden $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge hier größere Energie erfordert als in Phthalocyaninen.

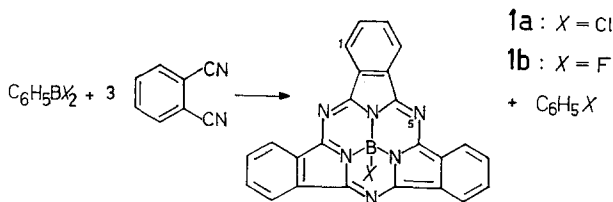
Die Massenspektren* der Verbindungen zeigen im höheren Massenbereich Peak-Gruppen bei folgenden m/e (die Zuordnungen sind durch die Isotopenverteilung der Intensitäten der Spitzen gesichert):

m/e	Cl-haltige Verbindung Zuordnung	m/e	F-haltige Verbindung Zuordnung
430	$(C_8H_4N_2)_3BCl^+$	414	$(C_8H_4N_2)_3BF^+$
395	$(C_8H_4N_2)_3B^+$	395	$(C_8H_4N_2)_3B^+$
		286	$(C_8H_4N_2)_2BF^+$
267	$(C_8H_4N_2)_2B^+$	267	$(C_8H_4N_2)_2B^+$
215	$(C_8H_4N_2)_3BCl^{++}$	207	$(C_8H_4N_2)_3BF^{++}$
197,5	$(C_8H_4N_2)_3B^{++}$	197,5	$(C_8H_4N_2)_3B^{++}$
		184	$(C_8H_4N_2)BCFN^+$
		158	$(C_8H_4N_2)BF^+$
		143	$(C_8H_4N_2)_2BF^{++}$
139	$(C_8H_4N_2)B^+$	139	$(C_8H_4N_2)B^+$
128	$(C_8H_4N_2)^+$	128	$(C_8H_4N_2)^+$

* Die Massenspektren wurden auf einem doppelt fokussierenden Massenspektrometer Varian SM-1 registriert und die Isotopenverteilung der Ionen nach einem von Herrn Dr. K. Varmuza (Institut für Allgemeine Chemie der Techn. Hochschule, Wien) erstellten Programm berechnet.

Wohl finden sich sehr schwache Peak-Gruppen auch bei höheren Massenzahlen, etwa in der Cl-Verbindung bei m/e 532 $[(C_8H_4N_2)_3BCl_4-3H]$, m/e 499 $[(C_8H_4N_2)_3BCl_3-2H]$ und m/e 465 $[(C_8H_4N_2)BCl_2-H]$; der Mindergehalt an H weist diese Ionen jedoch einwandfrei als kernchlorierte Derivate aus, die offenbar als Verunreinigungen vorliegen. Das Bor-freie Grundskelett tritt in den Massenspektren von **1a** und **1b** nicht in Erscheinung. Es treten jedoch wesentlich mehr Fragment-ionen auf als in den Massenspektren von Phthalocyaninderivaten^{4, 5}. Während im Spektrum der chlorhaltigen Verbindung **1a** die Peak-Gruppe bei m/e 395 $(M-Cl)^+$ noch intensiver auftritt als die dem Molekülion zugehörige Peak-Gruppe, ist in **1b**, dem fluorhaltigen Analogen, die Intensität der Spitze bei m/e 395 $(M-F)^+$ nur 1–2% jener des Molekülions (m/e 414). Dies zeigt — zusammen mit dem zahlreicheren Auftreten von B—F-haltigen Fragmenten im MS-Spektrum der fluorhaltigen Verbindung — die größere Beständigkeit dieser Ionen im Vergleich zu entsprechenden Ionen mit der B—Cl-Gruppierung.

Wir schlagen daher als Struktur der Verbindungen Formel **1** vor, auf die auch die Analysen passen:



Demnach handelt es sich um ein System, in dem, im Gegensatz zu den Phthalocyaninen, das Zentralatom von nur drei über Azareste verknüpften und durchkondensierten Isoindolylgruppen umgeben ist. Entsprechend dieser Auffassung gelang es uns auch nicht, die Verbindungen durch Umsetzung von Lithium- oder Natrium-Phthalocyanin mit Trihalogenboranen darzustellen, noch konnten wir aus ihnen metallfreies Phthalocyanin erhalten. Im Gegensatz zu den Phthalocyaninen, die Ähnlichkeit zu den natürlich vorkommenden Farbstoffen der Porphyrinreihe zeigen, sind für die hier erstmals isolierten Farbstoffe mit nur drei $[C_8H_4N_2]$ -Gruppen bisher keine natürlich vorkommenden Analogen bekannt.

Durch die ungewöhnliche Schwerlöslichkeit dieser Verbindungen in nicht reagierenden Lösungsmitteln konnten weder 1H - noch ^{11}B -Kernresonanzspektren registriert werden. Eine Röntgenstrukturanalyse ist in Arbeit. Ob die B—N-Abstände im Zentrum von **1a** bzw. **1b** alle gleich sind und ob das C2-Atom tatsächlich entsprechend einer dreizähligen Symmetrieachse zentriert ist, wird erst durch die Strukturanalyse endgültig zu bestätigen sein.

Infrarotspektren wurden als Emulsionen in Poly(chlortrifluor-äthylen)-Öl bzw. Nujol registriert. Sie zeigen weder Banden, die N—H- oder O—H-Gruppen entsprechen könnten, noch Banden im Gebiet der Nitrilgruppenfrequenz. Eine gewisse Ähnlichkeit mit IR-Spektren von Phthalocyaninderivaten ist vorhanden. Die IR-Spektren der Fluor- und der Chlorverbindung ähneln einander sehr stark, wie die folgende Tabelle der stärkeren Banden zeigt, jede der Verbindungen enthält jedoch für sich ein Bandendoublett bei $960 + 950\text{ cm}^{-1}$ (Chlorverbindung) bzw. bei $1082 + 1061\text{ cm}^{-1}$ (Fluorverbindung), die man daher vielleicht einer B—F- bzw. B—Cl-Valenzschwingung zuschreiben kann.

Tabelle 1. Stärkere Banden in der Fingerprintregion der IR-Spektren ($1350\text{--}650\text{ cm}^{-1}$) von **1a** und von **1b**

1a	1b
1320 w	1321 w
1280 s	1282 s
1231 m	1230 m
1195 s	1195 s
1130 ss	1131 ss
960 m	1082 m
950 s	1061 s
770 sh	765 m
750 s	755 m
735 m	742 s
697 m	699 m

ss = sehr stark; s = stark; m = mittel; w = schwach; sh = Schulter.

Grundsätzlich anders reagieren Borwasserstoffverbindungen mit Phthalodinitril. In Chinolin erhielten wir bei Verwendung von Diboran(6) (rein oder als Addukt mit Et_3N oder Tetrahydrofuran) oder von Dekaboran(14) in fast quantitativer Ausbeute metallfreies Phthalocyanin in hoher Reinheit. Borhältige Reinsubstanzen konnten hierbei nicht isoliert werden.

Die Autoren danken der Firma Owens-Illinois Inc., Toledo/Ohio, für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Ausgangsverbindungen

Handelsübliches Phthalodinitril (Fluka AG, Buchs) wurde in einem Rundkolben geschmolzen, mit 5 Gew% P_4O_{10} versetzt und nach 10 Stdn. im Vak. destilliert. Nach einer zweiten Vakuumdestillation wurde aus absol. Benzol umgelöst. BCl_3 und BF_3 wurden aus den handelsüblichen Bomben (British Drug Houses bzw. Fluka AG) in die Reaktionen eingeführt. Phenyl-

dichlorboran⁶ und Phenyldifluorboran⁷ wurden nach Literaturangaben hergestellt.

15c-Chlor-triisoidolo[1,2,3—cd:1',2',3'—gh:1'',2'',3''—kl][2,3a,5,6a,8,9a,9b]-hexaazaboraphenalen (1a)

In einem 1-l-Vierhalskolben mit Rührer, Rückflußkühler, Einleitrohr und Thermometer werden zur Suspension von 128 g Phthalodinitril in 125 ml absol. 1-Chlornaphthalin 60 g Trichlorboran unter Rühren einkondensiert. Nach Abklingen der exothermen Adduktbildung wird die Mischung bis zum Einsetzen der ebenfalls exothermen Bildung des Farbstoffes aufgeheizt (150—180°) und nach Abklingen der Reaktion etwa 10 Min. zum Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten der Reaktionsmischung kann man nach 6—10 Stdn. **1a** (bronzefarbene Kristalle) abfiltrieren. Bei wiederholter Ausführung der Reaktion ist es vorteilhaft, die heiße Reaktionsmischung mit bereits vorhandenen Kristallen anzupfropfen; Ausb. etwa 40%. Wenn noch Phthalodinitril mit ausfällt, wird die Reinigung sehr erschwert. Berücksichtigt man das nicht umgesetzte Phthalodinitril in der Mutterlauge, liegt die Ausb., bez. auf diese Substanz, bei über 80%. Durch Umlösen aus 1-Chlornaphthalin werden gut kristallisierte Produkte gewonnen. Die Löslichkeit von **1a** in 1-Chlornaphthalin ist beim Siedepunkt etwa 50 g/l, während sich bei Zimmertemp. nur etwa 1 g löst. Reine Produkte lassen sich im Sublimierfinger unter geringen Verlusten bei 10⁻⁴ Torr kurzwegsublimieren. Badtemp. etwa 350°, Temp. der Kondensationsfläche etwa 100°. Von etwa 8 cm² Fläche können so in 12 Stdn. 2 g umsublimiert werden.

C₂₄H₁₂BClN₆ (430,67). Ber. C 66,93, H 2,80, B 2,51, Cl 8,23.
Gef. C 66,32, H 2,99, B 2,74, Cl 9,88.
MG: Massenspektr. 430,66.

Der etwas zu hohe Cl-Wert ist auf Grund der massenspektrometrischen Untersuchung wahrscheinlich auf geringe Verunreinigung mit kernchlorierten Derivaten zurückzuführen.

Werden anstatt des BCl₃ 80 g C₆H₅BCl₂ analog mit Phthalodinitril umgesetzt, entsteht ebenfalls **1a** in guter Ausbeute, wobei C₆H₅Cl abgespalten wird. Statt BCl₃ bzw. C₆H₅BCl₂ können auch ihre Additionsverbindungen, etwa mit Chinolin, verwendet werden, das auch als Lösungsmittel dienen kann (siehe Darstellung von **1b**).

15c-Fluor-triisoidolo[1,2,3—cd:1',2',3'—gh:1'',2'',3''—kl][2,3a,5,6a,8,9a,9b]-hexaazaboraphenalen (1b)

In der bei **1a** beschriebenen Apparatur werden in 300 ml reinstem Chinolin⁸ 128 g Phthalodinitril und 63 g C₆H₅BF₂ allmählich bis zum Rückfluß erhitzt und 4 Stdn. gekocht. Es muß peinlich auf Sauerstofffreiheit geachtet werden. Die Reaktion und alle Handhabungen mit dem Lösungsmittel sind unter N₂ vorzunehmen. Nach dem Erkalten können nach mehreren Stdn. bronzefarbene Kristalle (**1b**) von der Mutterlauge getrennt werden; Ausb. unter 20%. Reinigung wie bei **1a** beschrieben.

C₂₄H₁₂BFN₆ (414,2). Ber. C 69,59, H 2,92, N 20,29.
Gef. C 69,53, H 3,31, N 19,53.
MG: Massenspektr. 414,2.

Literatur

¹ Vgl.: *A. B. P. Lever*, The Phthalocyanines, in: *Adv. in Inorg. Chem and Radiochem.* (*H. J. Emeléus* and *A. G. Sharpe*, ed.), Vol. **7**, p. 27 ff. New York: Academic Press. 1965.

² *P. A. Barrett, C. E. Dent* und *R. P. Linstead*, *J. Chem. Soc. [London]* **1936**, 1719.

³ *A. Meller* und *W. Maringgele*, *Mh. Chem.* **101**, 753 (1970).

⁴ *H. C. Hill* und *R. A. Reed*, *Tetrahedron* **20**, 1259 (1964).

⁵ *H. A. O. Hill* und *M. M. Norgett*, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1476.

⁶ *K. Niedenzu* und *J. W. Dawson*, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 4223 (1960).

⁷ *P. A. McCusker* und *H. S. Makowski*, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 5185 (1957).

⁸ *Z. H. Skraup*, *Mh. Chem.* **2**, 144 (1881).