

Karl Dimroth und Peter Hoffmann

Phosphamethincyanine, eine neue Klasse organischer Phosphorverbindungen

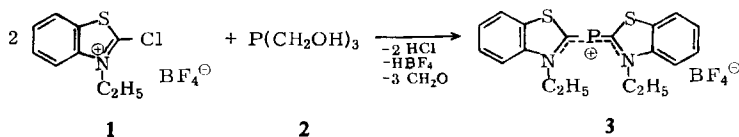
Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

(Eingegangen am 30. September 1965)

Phosphamethincyanine sind Cyaninfarbstoffe, bei denen eine =CH-Gruppe der ungesättigten Kette durch ein =P-Atom, einen dreibindigen Phosphor mit der Koordinationszahl 2, ersetzt ist. Darstellung und Eigenschaften solcher Verbindungen werden beschrieben.

Während organische Phosphorverbindungen mit Phosphor der Koordinationszahl 4 und einer >P=O , >P=N oder >P=C $p\pi$ - $d\pi$ -Doppelbindung seit langem bekannt sind, wurden solche mit der Koordinationszahl 1 bzw. 2 erst vor kurzem beschrieben¹⁾. So hat Gier²⁾ die dem Cyanwasserstoff analoge Verbindung HCP synthetisiert, die möglicherweise dem $\text{H-C}\equiv\text{N}$ isoster ist; sie ist nur unterhalb -124° beständig. Eine von Burg und Mahler³⁾ hergestellte Verbindung $(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}=\text{P}-\text{CF}_3$ enthält die Gruppierung $=\text{P}-\text{CF}_3$, die formal einem doppelgebundenen $=\text{O}$, $=\text{N}-\text{R}$ oder $=\text{CR}_2$ -Rest entspricht. In beiden Fällen ist nicht sicher, ob tatsächlich eine Mehrfachbindung des Phosphors unter Beteiligung seiner 3p-Elektronen vorliegt, da noch keine Strukturuntersuchungen durchgeführt wurden.

Wir berichten hier über eine neuartige Klasse von Phosphorverbindungen mit dreibändigem Phosphor der Koordinationszahl 2⁴⁾. Die erste Verbindung (3) dieser Art erhielten wir aus 2-Chlor-N-äthyl-benzthiazolium-fluorborat (1) und Tris-hydroxymethyl-phosphin (2) in Dimethylformamid (DMF) durch Zutropfen von Äthyl-diisopropylamin mit 45% Ausb.



Analog wurden die weiteren in der Tab. aufgeführten symmetrischen und unsymmetrischen Phosphamethincyanine 4–10 dargestellt.

Die Synthese der symmetrischen Cyanine 3–7 verläuft in einer Stufe: Zu einem Gemisch von 20 mmol des 2-Chlor-Quartärsalzes und 10 mmol von Tris-hydroxymethyl-phosphin in DMF oder Acetonitril läßt man unter Stickstoff bei 0° 30–40 mmol des tertiären Amins (Äthyl-diisopropylamin oder Tributylamin) tropfen. Auch Eisessig eignet sich als Lösungsmittel, wenn man Natriumacetat als Base verwendet.

1) Übersicht siehe: E. Fluck, Chemiker-Ztg. **88**, 951 (1964).

2) T. E. Gier, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1769 (1961).

3) A. Burg und W. Mahler, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2388 (1961).

4) K. Dimroth und P. Hoffmann, Angew. Chem. **76**, 433 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 384 (1964).

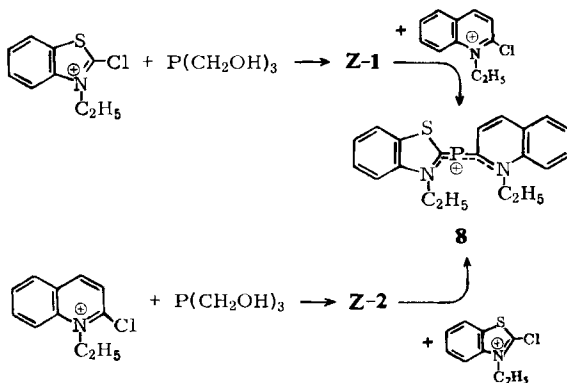
Dargestellte symmetrische und unsymmetrische Phosphamethincyanine 3–10

Nr.	X	Y	% Ausb.	Schmp.	λ_{\max} (nm)		$\epsilon \cdot 10^{-4}$		
					(a)	(b)	(a)	(b)	
	3	H	—	45	224–226°	478	472	5.14	4.81
	4	OCH ₃	—	41	213–215°	494	486	3.88	4.85
	5	Br	—	38	224–227°	489	480	4.83	5.14
	6	H	—	53	197–200°	605	594	5.15	4.47
	7	CH ₃	—	48	187–189°	595	587	3.64	4.11
	8	H	H	35	163–167°	562	554	3.45	3.35
	9	CH ₃	H	33	204–210°	557	549	3.51	3.43
	10	H	OCH ₃	36	162–168°	565	558	3.60	3.48

(a) In Äthylchlorid.

(b) In Methanol.

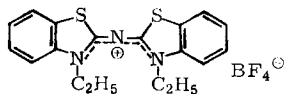
Die unsymmetrischen Verbindungen **8**, **9** und **10** werden in zwei Stufen hergestellt: Man läßt zunächst 10 mMol des 2-Chlor-benzthiazolium-Salzes mit 10 mMol Trihydroxymethyl-phosphin in DMF oder Eisessig reagieren. Anschließend setzt man 10 mMol des 2-Chlor-quinolinium-Salzes zu und spaltet mit Äthylidiisopropylamin (oder Na-Acetat) den Formaldehyd ab. Die nach diesem Verfahren hergestellten Produkte sind noch mit geringen Mengen der symmetrischen Cyaninfarbstoffe verunreinigt, die sich durch Umkristallisieren entfernen lassen. Da das unsymmetrische Cyanin **8** auf zwei verschiedenen Wegen synthetisiert werden konnte, muß man an-



nehmen, daß während der Reaktion ein stabiles Zwischenprodukt **Z-1** bzw. **Z-2** gebildet wird, aus dem dann mit dem anschließend zugesetzten Chlor-Quartärsalz das unsymmetrische Cyanin entsteht. Setzt man nämlich beide Quartärsalze gleichzeitig mit dem Phosphin um, so erhält man ein Gemisch aus etwa gleichen Teilen der zwei symmetrischen Cyanine **3** und **6** und dem unsymmetrischen Cyanin **8**.

Die Farbsalze, deren BF_4^- -Anion gegen ClO_4^- , PF_6^- und J^- ausgetauscht werden kann, sind sehr beständige Verbindungen, die erst über 200° unter teilweiser Zersetzung schmelzen. Im festen, kristallisierten Zustand scheinen sie unbegrenzt haltbar zu sein.

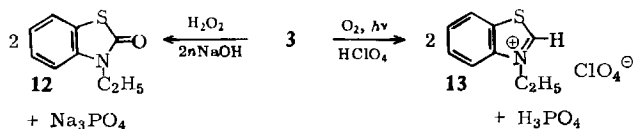
Die Ermittlung des Molekulargewichtes von **3** (mit BF_4^- als Anion) wurde mit Hilfe eines Dampfdruck-Osmometers vorgenommen. Als Vergleich diente das analoge Azamethincyanin **11**.



Aus der Messung einer 0.0151 m Lösung von **11** in Acetonitril ergibt sich ein Dissoziationsgrad von $\alpha = 0.931$. Nimmt man an, daß das Phosphamethincyanin **3** im gleichen Maße dissoziiert ist, so ergibt dessen 0.0157 m Lösung in Acetonitril mit $\alpha = 0.931$ ein Molekulargewicht von 438 ± 6 . Dieses stimmt mit dem berechneten Wert von 444.2 befriedigend überein. Das Phosphamethincyanin **3** liegt demnach als monomere Verbindung vor.

Die von *Allmann*⁵⁾ vorgenommene röntgenographische Strukturbestimmung von Bis-[*N*-äthyl-benzthiazol-(2)]-phosphamethincyanin-perchlorat (**3**) bestätigt die von uns angenommene Konstitution. Zusätzlich ergab sich, daß die Ebenen der beiden Benzthiazolringe, die in der *cis*-Form mit dem Phosphor verknüpft sind, nur um 6° gegeneinander verdreht sind. Der C—P—C-Winkel beträgt 104.6° und die beiden C—P-Abstände sind mit 1.76 \AA deutlich kleiner als bei C—P-Einfachbindungen. Wegen der ebenen Anordnung der heterocyclischen Endgruppen und des typischen Cyaninspektrums muß man annehmen, daß der Phosphor als Bestandteil der konjugierten Kette ein $3p$ -Elektron zum mesomeren Farbsystem beisteuert.

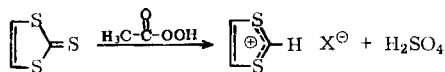
Oxydationsmittel zerstören die Phosphamethincyanine, wobei die Vertreter mit dem Chinolin-Heterocyclus wesentlich empfindlicher als die mit den Benzthiazolringen sind. Mit 30-proz. Wasserstoffperoxid in alkalischer Lösung werden die Phosphamethincyanine glatt zu den entsprechenden Benzthiazolon-(2)- bzw. Chinolon-(2)-Derivaten und Phosphat oxydiert. So entstehen z. B. aus **3** 2 Äquivalente *N*-Äthyl-benzthiazolon-(2) (**12**) und ein Äquivalent Natriumphosphat.



Eine bemerkenswerte Reaktion zeigt **3** bei der Luft-Oxydation in Eisessig/Acetanhydrid unter UV-Strahlung. Hierbei erhält man nach Ansäuern mit Perchlorsäure 2 Äquivalente *N*-Äthyl-benzthiazolium-perchlorat (**13**) und Phosphorsäure. Die Reaktion ähnelt der Oxydation des 1,3-Dithiol-thions-(2) und anderer Thioverbindungen mit Peressigsäure⁶⁾:

⁵⁾ R. Allmann, Chem. Ber. **99**, 1332 (1966), nachstehend; siehe auch Angew. Chem. **77**, 134 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 150 (1965).

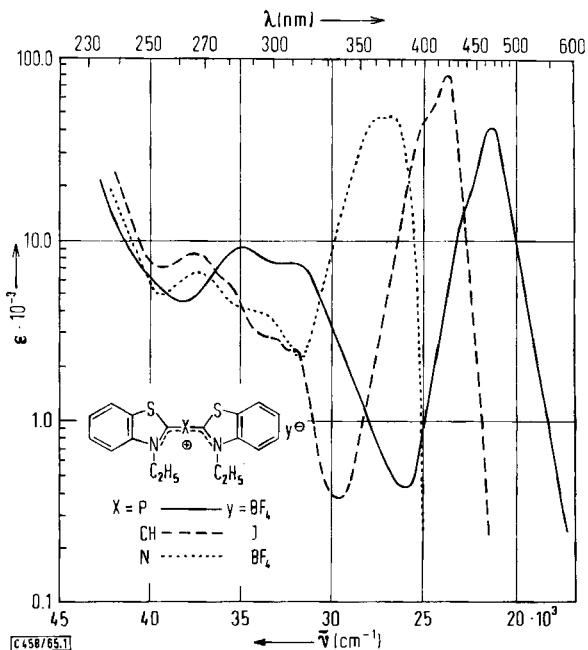
⁶⁾ E. Klingsberg, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2934 (1961), hier weitere Literaturangaben.



Schließlich ließ sich aus dem Oxydationsansatz bei der papierchromatographischen Reinigung noch eine sehr geringe Menge (weniger als 1%) an Bis-[*N*-äthyl-benzthiazol-(2)]-methincyanin-perchlorat nachweisen, dessen Bildung noch unklar ist.

Versuche, die Cyaninverbindungen katalytisch zu hydrieren, blieben erfolglos. Durch LiAlH_4 werden sie jedoch rasch zerstört. Aus der intensiv nach Phosphin riechenden Reaktionslösung konnten keine definierten Abbauprodukte isoliert werden.

Die Elektronenspektren der Phosphamethincyanine 3–10 ähneln sehr denen der entsprechenden Methin- und Azamethincyanine. Wie diese besitzen sie eine schmale langwellige Absorptionsbande hoher molarer Extinktion. Wie Abbild. 1 zeigt, ist das langwellige Maximum beim Bis-[*N*-äthyl-benzthiazol-(2)]-phosphamethincyanin (3) mit $\lambda_{\text{max}} = 472 \text{ nm}$, $\epsilon = 4.81 \cdot 10^4$, im Vergleich zu dem analogen Monomethin- ($\lambda_{\text{max}} = 423 \text{ nm}$, $\epsilon = 8.24 \cdot 10^4$) und Monoazamethincyanin ($\lambda_{\text{max}} = 376 \text{ nm}$, $\epsilon = 5.06 \cdot 10^4$) nach langen Wellen verschoben.



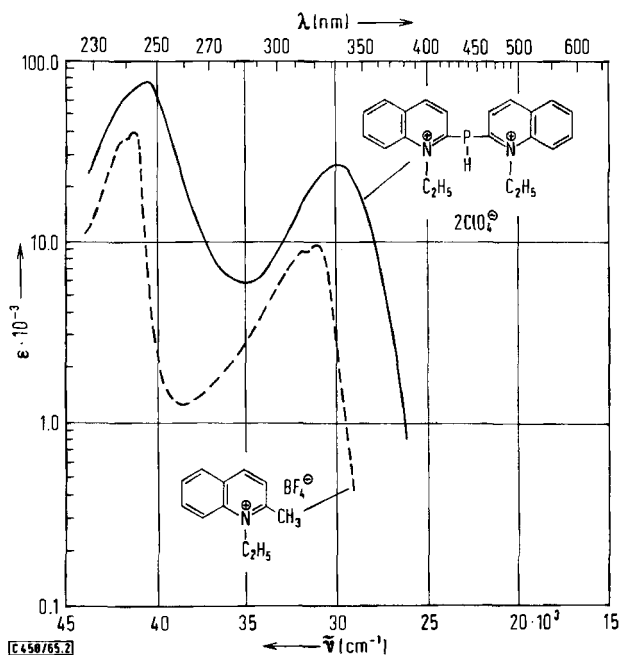
Abbild. 1. Absorptionsspektrum des Bis-[*N*-äthyl-benzthiazol-(2)]-phosphamethincyanins, -azamethincyanins und -methincyanins in Methanol

Dies war zu erwarten, da der Phosphor den kleinsten Elektronegativitätswert besitzt ($P = 2.15$, $C = 2.60$, $N = 3.05$)⁷⁾. Durch seinen vergleichsweise großen Bindungsradius wird zudem das farbgebende System verlängert. Die Lage der Ab-

⁷⁾ M. L. Huggins, J. Amer. chem. Soc. 75, 4123 (1953).

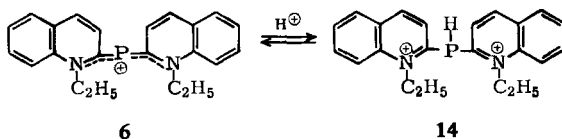
sorptionsbanden ist von der Natur des Lösungsmittels abhängig. Wie aus der Tab. hervorgeht, sind die Absorptionsmaxima in Äthylchlorid gegenüber denen in Methanol um 6–9 nm nach langen Wellen verschoben. Durch Zugabe starker Säuren werden die farbigen Lösungen der Phosphamethincyanine entfärbt; sie nehmen aber ihre ursprüngliche Farbe wieder an, wenn man basische Lösungsmittel wie Wasser, Äthanol oder Äther zugebt.

Da im UV-Spektrum (Abbild. 2) des protonierten Bis-[*N*-äthyl-chinolin-(2)]-phosphamethincyanins (**6**) die Absorptionsbanden des Chinolinium-Kations auftreten,



Abbild. 2. UV-Spektrum des protonierten Bis-[*N*-äthyl-chinolin-(2)]-phosphamethincyanins und des *N*-Äthyl-chinaldinium-tetrafluorborats in Eisessig

nehmen wir an, daß das Proton am Phosphoratom addiert wird. Dadurch wird das mesomere Farbsystem unterbrochen und das Dikation **14** gebildet:



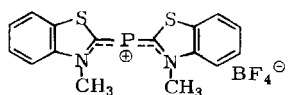
Dieses Ergebnis steht im Einklang mit dem Verhalten analoger Methin-⁸⁾ und Azamethincyanine gegenüber Säuren^{9,10)}.

⁸⁾ G. Scheibe, *Chimia* [Zürich] **15**, 10 (1961).

⁹⁾ F. Brühne, Dissertat., Univ. Marburg 1960.

¹⁰⁾ H. Quast, Dissertat., Univ. Marburg 1963.

Im Protonenresonanzspektrum des Bis-[*N*-methyl-benzthiazol-(2)]-phosphamethincyanins (**15**), das wegen seiner geringen Löslichkeit bei 90° in Dimethylformamid gemessen wurde, erscheint das Signal der symmetrischen Methylgruppe bei 4.22 ppm



15

(TMS als innerer Standard). Es ist durch den Phosphor mit einer Kopplungskonstanten von ca. 2 Hz in ein Dublett aufgespalten.

Während das ³¹P-Signal des Bis-[*N*-äthyl-benzthiazol-(2)]-phosphamethincyanins (**3**) bei -24.9 ppm (85-proz. Phosphorsäure als Standard) liegt, absorbiert der Phosphor des Bis-[*N*-äthyl-quinolin-(2)]-phosphamethincyanins (**6**) bei -48.8 ppm¹¹⁾. Die zu erwartende Aufspaltung des ³¹P-Signals durch die *N*-Äthylprotonen konnte jedoch nicht nachgewiesen werden, da wegen der relativ großen Linienbreite des ³¹P-Resonanzsignals keine Feinstruktur zu erkennen ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für ihre Unterstützung.

Beschreibung der Versuche

A) Symmetrische Phosphamethincyanine (Allgemeine Vorschrift)

1.25 g (10 mMol) *Tris-hydroxymethyl-phosphin* (**2**) werden in 10 ccm Dimethylformamid (DMF) gelöst und unter Stickstoff zu einer eiskalten Lösung von 20 mMol *2-Chlor-Quartärsalz* in 20 ccm DMF gegeben. Anschließend läßt man langsam 3.90 g (30 mMol) *Äthyl-diisopropylamin* zutropfen. Nach 30 Min. wird allmählich mit 70 ccm Wasser verdünnt und der ausgefallte Farbstoff mit 20 ccm *n*-Butanol und 20 ccm Äther gewaschen.

Umfällen mit NaClO₄: 0.5 g des *Phosphamethincyanin-tetrafluorborats* werden in 10 ccm DMF unter Stickstoff heiß gelöst und mit 10 ccm einer heiß gesätt. *NaClO₄-Lösung* in DMF versetzt. Man läßt erkalten und verdünnt mit 50 ccm Wasser. Anschließend wird aus DMF umkristallisiert.

1. *Bis-[N-äthyl-benzthiazol-(2)]-phosphamethincyanin-perchlorat* (**3**): Ausb. 2.0 g (45%), Schmp. 224–226° (Zers.).

C₁₈H₁₈N₂PS₂]ClO₄ (456.9) Ber. C 47.31 H 3.97 N 6.13 P 6.78 S 14.04
Gef. C 47.34 H 3.67 N 6.15 P 6.61 S 13.97

Bis-[N-methyl-benzthiazol-(2)]-phosphamethincyanin-tetrafluorborat (**15**): Ausb. 1.3 g (31%), Schmp. 224–227° (Zers.).

C₁₆H₁₄N₂PS₂]BF₄ (416.2) Ber. C 46.17 H 3.39 N 6.73 P 7.44 S 15.41
Gef. C 46.25 H 3.60 N 6.78 P 7.42 S 15.23

2. *Bis-[6-methoxy-N-äthyl-benzthiazol-(2)]-phosphamethincyanin-perchlorat* (**4**): Ausb. 2.1 g (41%), Schmp. 213–215° (Zers.).

C₂₀H₂₂N₂O₂PS₂]ClO₄ (517.0) Ber. C 46.46 H 4.29 N 5.42 P 5.98 S 12.40
Gef. C 45.28 H 4.15 N 5.46 P 6.07 S 12.56

3. *Bis-[6-brom-N-äthyl-benzthiazol-(2)]-phosphamethincyanin-perchlorat* (**5**): Ausb. 2.3 g (38%), Schmp. 224–227° (Zers.).

C₁₈H₁₆Br₂N₂PS₂]ClO₄ (614.7) Ber. C 35.17 H 2.62 Br 26.00 N 4.56 P 5.04
Gef. C 35.31 H 2.82 Br 25.96 N 4.72 P 4.91

¹¹⁾ Wir danken Herrn Dr. E. Fluck, Univ. Heidelberg, und Herrn Dr. E. A. C. Lucken, Cyanamid Research Lab., Genf, für die Anfertigung der ³¹P-NMR-Spektren.

4. *Bis-[N-äthyl-chinolin-(2)]-phosphamethincyanin-perchlorat* (6): Ausb. 2.4 g (53%), Schmp. 197–200° (Zers.).

$C_{22}H_{22}N_2P]ClO_4$ (444.9) Ber. C 59.39 H 4.99 N 6.30 P 6.96
Gef. C 59.29 H 4.79 N 6.09 P 7.22

5. *Bis-[4-methyl-N-äthyl-chinolin-(2)]-phosphamethincyanin-perchlorat* (7): Ausb. 2.3 g (48%), Schmp. 187–189° (Zers.).

$C_{24}H_{26}N_2P]ClO_4$ (472.9) Ber. C 60.95 H 5.54 N 5.93 P 6.57
Gef. C 60.49 H 5.43 N 5.98 P 6.66

B) Unsymmetrische Phosphamethincyanine (Allgemeine Vorschrift)

1.25 g (10 mMol) *Tris-hydroxymethyl-phosphin* (2) werden bei Raumtemperatur unter Zusatz von 5 Tropfen 70-proz. *Perchlorsäure* in 10 ccm Eisessig gelöst und nach Zusatz von 10 mMol *2-Chlor-benzthiazol-Quartärsalz* 30 Min. gerührt. Anschließend gibt man 10 mMol des *2-Chlor-chinolinium-Salzes* hinzu, kühlt mit Eiswasser und versetzt mit 8 g *Na-Acetat*. Nach weiteren 30 Min. wird mit 100 ccm Wasser verdünnt und das ausgefällte Produkt, wie unter A) beschrieben, mit $NaClO_4$ in DMF umgefällt.

1. *[N-Äthyl-chinolin-(2)]-[N-äthyl-benzthiazol-(2)]-phosphamethincyanin-perchlorat* (8): Ausb. 1.6 g (35%), Schmp. 163–167° (Zers.).

$C_{20}H_{20}N_2PS]ClO_4$ (450.9) Ber. C 53.27 H 4.47 N 6.22 P 6.87 S 7.11
Gef. C 53.25 H 4.18 N 6.18 P 6.88 S 7.19

2. *[4-Methyl-N-äthyl-chinolin-(2)]-[N-äthyl-benzthiazol-(2)]-phosphamethincyanin-perchlorat* (9): Ausb. 1.5 g (33%), Schmp. 204–210°.

$C_{21}H_{22}N_2PS]ClO_4$ (464.9) Ber. C 54.25 H 4.77 N 6.03 P 6.66 S 6.90
Gef. C 54.05 H 4.90 N 5.87 P 6.81 S 6.76

3. *[N-Äthyl-chinolin-(2)]-[6-methoxy-N-äthyl-benzthiazol-(2)]-phosphamethincyanin-perchlorat* (10): Ausb. 1.73 g (36%), Schmp. 162–168°.

$C_{21}H_{22}N_2OPS]ClO_4$ (480.9) Ber. C 52.44 H 4.61 N 5.83 P 6.44 S 6.67
Gef. C 52.32 H 4.59 N 5.77 P 6.36 S 6.57

Oxydation von Bis-[N-äthyl-benzthiazol-(2)]-phosphamethincyanin-perchlorat (3) mit *Wasserstoffperoxid*: 3 mMol 3 werden in 50 ccm Äthylenchlorid suspendiert und mit 40 ccm 2*n* NaOH versetzt. Anschließend werden unter heftigem Rühren 10 ccm 30-proz. *Wasserstoffperoxid* zugetropft. Nach 2 Stdn. wird die organische Phase abgetrennt und vollständig eingengt: Ausb. 5.94 mMol (99%) *N-Äthyl-benzthiazolon-(2)* (12). Aus der wäbr. Lösung werden 2.7 mMol PO_4^{3-} (90%) als $MgNH_4PO_4$ isoliert.

Oxydation von Bis-[N-äthyl-benzthiazol-(2)]-phosphamethincyanin-perchlorat (3) mit *Luft* unter *UV-Bestrahlung*: 3 mMol 3 werden in einem Gemisch aus 50 ccm Eisessig und 20 ccm Acetanhydrid suspendiert. Unter Bestrahlung mit einer Osram-Vitaluxlampe wird während 3 Stdn. *Luft* durch das Reaktionsgemisch gesaugt, dann die gelbe Lösung eingengt und der ölige Rückstand mit 15 ccm *n*-Butanol versetzt. Auf Zusatz von 1 ccm 70-proz. *Perchlorsäure* erhält man nach einigen Stdn. farblose Kristalle, die mit authent. Material als *N-Äthyl-benzthiazolium-perchlorat* (13) identifiziert wurden (Ausb. 5.4 mMol, 90%).

[458/65]