

Hans Edmund Nikolajewski¹⁾, Siegfried Dähne und Bodo Hirsch

Neue Polymethinsynthesen²⁾, II³⁾

Vilsmeier-Formylierung von Polyenaldehyden

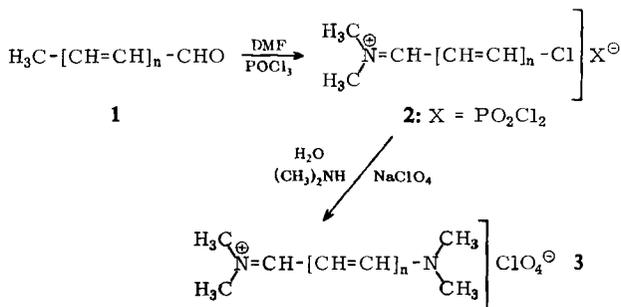
Aus dem Institut für Optik und Spektroskopie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin und dem Institut für Farbenchemie der Technischen Universität Dresden

(Eingegangen am 20. Februar 1967)

Mittels Vilsmeier-Formylierung von Polyenaldehyden **1** lassen sich vinyloge Vilsmeier-Reagentien **2** darstellen, deren Struktur bewiesen wird. Die Verbindungen **2** werden durch Umsetzung mit Dimethylamin in die Polymethincyanine **3** übergeführt.

Die bekannten Methoden zur Darstellung langkettiger Polymethincyanine **3**^{3–5)} sind teilweise unbefriedigend. Einigen Fortschritt brachte die von *Arnold* und *Holý*⁶⁾ beschriebene Vilsmeier-Formylierung von 1.1.3-Trialkoxy-hexen-(4) und 1.1.3-Trialkoxy-octadien-(4.6) mittels Dimethyl-chlormethylen-ammoniumchlorid zu Hepta- und Nonamethinen. Diese Methode kann bei Verwendung von Phosphoroxychlorid und Dimethylformamid^{*)} noch vereinfacht werden^{1,2)}.

Im Rahmen der experimentellen und theoretischen Untersuchungen über den Polymethinzustand⁷⁾ haben wir gefunden, daß sich Polymethincyanine **3** in einfacher Weise



*) Bei dieser Reaktion können neben DMF auch andere *N,N'*-disubstituierte Formamide verwendet werden¹⁾.

1) Aus einer an der Technischen Universität Dresden einzureichenden Dissertat.

2) *H. E. Nikolajewski, B. Hirsch* und *S. Dähne*, zum Patent angemeldet 6. 6. 1966.

3) I. Mitteil.: *H. E. Nikolajewski, S. Dähne, B. Hirsch* und *E. A. Jauer*, *Chimia* [Aarau, Schweiz] **20**, 176 (1966).

4) *W. König* und *W. Regner*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **63**, 2823 (1930).

5) *S. S. Malhotra* und *M. C. Whiting*, *J. chem. Soc. [London]* **1960**, 3812.

6) *Z. Arnold* und *A. Holý*, *Collect. czechoslov. chem. Commun.* **30**, 47 (1965).

7) *S. Dähne* und *D. Leupold*, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **70**, 618 (1966).

durch Vilsmeier-Formylierung von Polyenaldehyden **1** und Umsetzung der Formylierungsprodukte **2** mit Dimethylamin darstellen lassen.

Nach unseren Erfahrungen^{1,8)} nimmt allgemein die Reaktivität der Polyenaldehyde **1** gegenüber elektrophilen Reagentien mit steigender Kettenlänge ab. Demgegenüber lieferte die unter üblichen Bedingungen durchgeführte Vilsmeier-Formylierung der Polyenaldehyde **1** mit steigender Kettenlänge zunehmend bessere Ausbeuten, so daß auf diese Weise zunächst nur das Nonamethincyanin **3** ($n = 4$) aus dem Octatrienal **1** ($n = 3$) in guter Ausbeute dargestellt werden konnte.

Dieser scheinbare Widerspruch ließ vermuten, daß die Umsetzung der niedrigen Homologen der Polyenaldehyde **1** mit dem stark elektrophilen Vilsmeier-Reagens nicht auf der Stufe einer Formylierung der endständigen CH_3 -Gruppe stehenbleibt, sondern daß die entstandenen Reaktionsprodukte **2** unter Substitution der Methinketten in unübersichtlicher Weise weiterreagieren. Zum Beispiel sind von Arnold^{9,10)} Formylierungen von Methinketten, begleitet von verschiedenen Folgereaktionen, beschrieben worden.

Durch Zusatz von Wasser oder Alkoholen zum Vilsmeier-Reagens konnten wir dessen Reaktivität so abschwächen, daß die Kettenformylierungen weitgehend unterdrückt wurden. Unter diesen Bedingungen ließen sich auch Crotonaldehyd (**1**, $n = 1$) und Sorbinaldehyd (**1**, $n = 2$) in befriedigenden Ausbeuten zu den Polymethincyaninen **3** ($n = 2$) und **3** ($n = 3$) umsetzen.

Die bei der Formylierung entstehenden Zwischenprodukte **2** ($n = 3, 4$) haben Salzcharakter. Sie sind in Wasser gut löslich und können aus dieser Lösung durch Natriumperchlorat als Perchlorate **2** ($\text{X} = \text{ClO}_4^-$) gefällt werden. Ihre Beständigkeit gegenüber Wasser nimmt mit abnehmender Kettenlänge ab. So wird **2** ($n = 4$) von Wasser überhaupt nicht angegriffen, während **2** ($n = 3$) bereits von Eiswasser allmählich zersetzt wird. **2** ($n = 2$) konnte wegen seiner noch größeren Empfindlichkeit gegenüber Wasser nicht mehr als Perchlorat gewonnen werden.

Bei Versuchen zur Darstellung des Undecamethincyanins **3** ($n = 5$) wurde in guter Ausbeute **2** ($n = 5$) als Perchlorat isoliert. Eine Reinigung scheiterte jedoch an seiner Zersetzlichkeit. Bei der Umsetzung von **2** ($n = 5$) mit stark basischen sekundären Aminen erhält man neben geringen Mengen Undecamethin die kürzerkettigen Polymethincyanine **3** ($n = 4$) und **3** ($n = 3$), die infolge der bereits beschriebenen¹¹⁾ aminolytischen C—C-Spaltung bereits bei Raumtemperatur gebildet werden. Durch Umsetzung von **2** ($n = 5$, $\text{X} = \text{ClO}_4$) mit dem schwächer basischen Methylanilin fiel ein Polymethincyanin an, das anhand seines UV/S-Spektrums*) ($\lambda_{\text{max}} = 769 \text{ nm}$) als *N*-Methyl-[11-methylanilino-undecapentaen-(2.4.6.8.10)-yliden]-aniliniumperchlorat identifiziert werden konnte.

*) In der Literatur sind die Cyanine dieses Typs nur bis $n = 4$ beschrieben⁵⁾. Auf Grund des Vinylensprungs sollte das vinyloge Cyanin mit $n = 5$ etwa bei 775 nm absorbieren.

8) H. E. Nikolajewski, S. Dähne und B. Hirsch, in Vorbereitung.

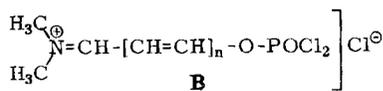
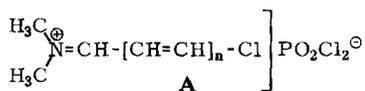
9) Z. Arnold und J. Žemlička, Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 1318 (1960).

10) A. Holý und Z. Arnold, Collect. czechoslov. chem. Commun. **30**, 53 (1965).

11) H. E. Nikolajewski, S. Dähne, B. Hirsch und E. A. Jauer, Angew. Chem. **78**, 1063(1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 1044 (1966).

Die Struktur der Verbindungen 2

Für das eigentliche Vilsmeier-Addukt **2** ($n = 0$) werden die beiden Strukturen **A** und **B** diskutiert¹²⁻¹⁴. Nach neueren Untersuchungen¹⁴) ist der Struktur **A** der Vorzug zu geben.



Wie ersichtlich, sind die bei den vorliegenden Synthesen anfallenden Zwischenprodukte **2** ($n = 2-5$) als vinyloge Vilsmeier-Reagentien aufzufassen. Die Werte der Elementaranalyse für die Perchlorate **2** ($n = 3, 4$, $\text{X} = \text{ClO}_4^\ominus$) stimmen gut mit den berechneten Werten für Struktur **A** mit einer C—Cl-Bindung überein und schließen die Möglichkeit der Struktur **B** mit einer C—O—P-Bindung aus. Demzufolge kann auch bei den vinylogenen Vilsmeier-Verbindungen **2** die Struktur **A** als bewiesen gelten.

Beschreibung der Versuche

Die Absorptionsspektren in Methylenchlorid wurden mit dem Registrier-Spektralphotometer DK-2A, Beckman, aufgenommen.

Dimethyl-[5-dimethylamino-pentadien-(2.4)-yliden]-ammoniumperchlorat (**3**, $n = 2$): 76.5 g (0.5 Mol) *Phosphoroxchlorid* werden bei 15° zu 100 ccm DMF und 16 g (0.5 Mol) Methanol getropft. Dazu gibt man bei 75° 17.5 g (0.25 Mol) *Crotonaldehyd* (**1**, $n = 1$), rührt noch 4 Stdn. bei der gleichen Temp. und gießt anschließend auf ca. 500 g Eis. 50 g *Dimethylammoniumchlorid* werden hinzugefügt und mit 10-proz. wäbr. Natronlauge alkalisch gemacht. Nach Zugabe von gesätt. wäbr. *Natriumperchlorat*-Lösung fällt **3** ($n = 2$) aus. Aus Äthanol (mit Aktivkohle) orangegelbe Kristalle. Ausb. 18 g (28%), Schmp. 169–170° (Lit.⁵): 167°), λ_{max} 414 nm ($\log \epsilon = 5.08$).

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_2\text{ClO}_4$ (252.7) Ber. C 43.09 H 6.79 N 11.04 Gef. C 43.16 H 7.05 N 11.18

Dimethyl-[7-chlor-heptatrien-(2.4.6)-yliden]-ammoniumperchlorat (**2**, $n = 3$, $\text{X} = \text{ClO}_4$): Zu 40 ccm DMF und 3.2 g (0.1 Mol) Methanol werden bei 10–15° 31 g (0.2 Mol) *Phosphoroxchlorid* getropft. Dazu gibt man bei 65–70° innerhalb von 5 Min. 9.6 g (0.1 Mol) *Sorbinaldehyd* (**1**, $n = 2$), rührt noch 3 Stdn. bei 80° und gießt anschließend auf ca. 300 g Eis. Nach Zugabe von gesätt. wäbr. *Natriumperchlorat*-Lösung scheidet sich ein zähes Öl aus, das mit heißem Äthanol behandelt wird. Die nicht gelösten Anteile werden verworfen. Nach Stehenlassen bei 0° fallen braune Kristalle aus. Ausb. 5.0 g (18%), Schmp. 146–147° (aus Äthanol). λ_{max} 368 nm ($\log \epsilon = 4.66$).

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{ClNClO}_4$ (270.2) Ber. C 40.02 H 4.85 Cl 26.24 N 5.18
Gef. C 40.38 H 4.91 Cl 25.40 N 5.41

Dimethyl-[7-dimethylamino-heptatrien-(2.4.6)-yliden]-ammoniumperchlorat (**3**, $n = 3$): 9.6 g (0.1 Mol) *Sorbinaldehyd* (**1**, $n = 2$) werden wie vorstehend mit DMF und *Phosphoroxchlorid* umgesetzt. Man gibt anschließend auf ca. 300 g Eis, versetzt mit 25 g *Dimethylammoniumchlorid* und macht die Lösung mit 10-proz. wäbr. Natronlauge alkalisch. Nach Zugabe von gesätt. wäbr. *Natriumperchlorat*-Lösung fallen grüne Kristalle aus. Man läßt noch 20 Min.

¹²) H. Lorenz und R. Wizinger, Helv. chim. Acta **28**, 600 (1945).

¹³) H. Bredereck, R. Gompper, K. Klemm und H. Rempfer, Chem. Ber. **92**, 837 (1959).

¹⁴) Z. Arnold und A. Holý, Collect. czechoslov. chem. Commun. **27**, 2886 (1962).

stehen, saugt dann ab und wäscht mit Wasser und anschließend 50 ccm Äthanol. Ausb. 17.2 g (62%), Schmp. 179–180° (aus Äthanol) (Lit.⁵⁾: 180°). λ_{\max} 515.5 nm ($\log \epsilon = 5.32$).

$C_{11}H_{19}N_2ClO_4$ (278.2) Ber. C 47.39 H 6.87 N 10.05 Gef. C 47.41 H 6.86 N 10.11

Dimethyl-[9-chlor-nonatetraen-(2.4.6.8)-yliden]-ammoniumperchlorat (2, n = 4, X = ClO₄): Zu 80 ccm DMF werden bei 0° 46 g (0.3 Mol) *Phosphoroxchlorid* getropft. Dazu gibt man innerhalb von 30 Min. bei 45° 12.2 g (0.1 Mol) kristallines *Octatrien-(2.4.6)-al-(1)**) (1, n = 3) in 20 ccm DMF. Es wird noch 2 Stdn. bei 50° gerührt und auf ca. 500 g Eis gegossen. Nach Zugabe von gesätt. wäbr. *Natriumperchlorat*-Lösung fallen gelbbraune Kristalle aus. Ausb. 22 g (74%), Schmp. 179–180° (aus Äthanol). λ_{\max} 417.5 nm ($\log \epsilon = 4.77$).

$C_{11}H_{15}ClNClO_4$ (296.2) Ber. C 44.61 H 5.11 Cl 23.93 N 4.73
Gef. C 44.67 H 5.40 Cl 22.10 N 4.62

Dimethyl-[9-dimethylamino-nonatetraen-(2.4.6.8)-yliden]-ammoniumperchlorat (3, n = 4): 5.0 g 2 (n = 4, X = ClO₄) werden in 150 ccm Äthanol zum Sieden erhitzt. Dann gibt man 18 ccm 30-proz. äthanol. *Dimethylamin*-Lösung und 2 g *Dimethylammoniumperchlorat* hinzu, läßt innerhalb von 5–10 Min. auf Raumtemp. abkühlen (Vorsicht Aminolyse¹¹!) und noch 30 Min. bei 0° stehen. Die blaugrünen Kristalle werden abgesaugt und mit Äthanol gewaschen. Ausb. 4.1 g (80%), Schmp. 143–145° (aus Äthanol) (Lit.⁵⁾: 145°). λ_{\max} 619 nm ($\log \epsilon = 5.46$).

$C_{13}H_{21}N_2ClO_4$ (304.8) Ber. C 51.23 H 6.93 N 9.19 Gef. C 51.26 H 6.87 N 9.25

Dimethyl-[11-chlor-undecapentaen-(2.4.6.8.10)-yliden]-ammoniumperchlorat (2, n = 5, X = ClO₄): 7.3 g (0.05 Mol) *Decatetraen-(2.4.6.8)-al-(1)* (1, n = 4) werden wie bei 2 (n = 4, X = ClO₄) mit *Phosphoroxchlorid* und DMF bei 50° umgesetzt. Danach wird auf ca. 250 g Eis gegeben. Nach Zugabe von gesätt. wäbr. *Natriumperchlorat*-Lösung fallen rotbraune Kristalle aus. Ausb. 9.3 g (58%). Die Verbindung zersetzt sich beim Aufbewahren und ebenso beim Umkristallisieren, so daß auf eine Reinigung verzichtet wurde.

N-Methyl-[11-methylanilino-undecapentaen-(2.4.6.8.10)-yliden]-ammoniumperchlorat: 1.0 g 2 (n = 5, X = ClO₄) wird in 60 ccm Äthanol mit 4 g *Methylanilin* 20 Min. auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Die Lösung nimmt eine reine grünblaue Farbe an. In der Kälte fällt das *Cyanin* in grünen Kristallen aus, die mit harzigen Nebenprodukten verunreinigt sind. Trotz mehrfachen Umkristallisierens konnte das *Cyanin* nicht in reiner Form isoliert werden. Ausb. 0.8 g (57%), λ_{\max} 769 nm.

*) Bei Verwendung von rohem Octatrien¹⁵, Fraktion 52–65°/0.1 Torr, wird eine geringere Ausb. erhalten, ohne daß störende Nebenprodukte auftreten.

¹⁵) R. Kuhn und Chr. Grundmann, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 1318 (1937).