

Helmut Quast und Siegfried Hünig

Zur Darstellung heterocyclischer Triazatrimethincyanine

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 25. Juli 1967)

Es wird eine Synthese von heterocyclischen Triazatrimethincyaninen beschrieben, die sich auch für unsymmetrische Farbstoffe eignet.

Die vor beinahe 20 Jahren von Kiprianow¹⁾ entdeckten Triazatrimethincyanine **6** fanden bald Beachtung wegen ihrer günstigen färberischen Eigenschaften²⁾. Darüber hinaus sind sie für Untersuchungen über den Einfluß der Azasubstitution in der Kette von Methincyaninen interessant.

Vor einigen Jahren fanden wir einen neuen Zugang zu dieser Farbstoffklasse und berichteten kürzlich darüber in anderem Zusammenhang³⁾. In dieser Mitteilung wird die Darstellung einiger Farbstoffe vom Typ **6** beschrieben. Die Grenzen der neuen Methode werden aufgezeigt.

Bisher sind zwei Aufbauprinzipien für Triazatrimethincyanine **6** bekannt geworden. Der erste Weg führt über die nicht faßbare Zwischenstufe eines Ylids **2**, das mit Azidiniumsalzen **5** zum Farbstoff **6** reagiert. Die Ylide **2** entstehen durch Stickstoffabspaltung aus „2-Diazoazo-heterocyclen“⁴⁾, durch Deprotonierung quartärer Heterocyclen **4**⁵⁾ oder durch Decarboxylierung geeigneter Betaine vom Typ **3**⁶⁾. Die Grenzen der Synthesen über Ylide liegen in der Reaktivität oder Stabilität der Azidiniumsalze begründet. Abnahme der Reaktivität führt zu Ausbeuteverminderung^{7,8)} oder zur Konkurrenzreaktion von **2** mit **4**, wobei durch Folgereaktionen Gemische von **6** und Monoazamonomethincyaninen gebildet werden⁵⁾. Schließlich übersteigt in manchen Fällen die Decarboxylierungstemperatur der Betaine **3** den Stabilitätsbereich der Azidiniumsalze.

1) A. I. Kiprianow, W. J. A. Potschinok und A. I. Tolmatschew, Ukrain. chem. J. **15**, 460 (1949), C. **1955**, 8153.

2) J. Voltz, Chimia [Zürich] **15**, 168 (1961); Angew. Chem. **74**, 680 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 532 (1962).

3) S. Hünig, H. Geiger, G. Kaupp und W. Kniese, Liebigs Ann. Chem. **697**, 116 (1966).

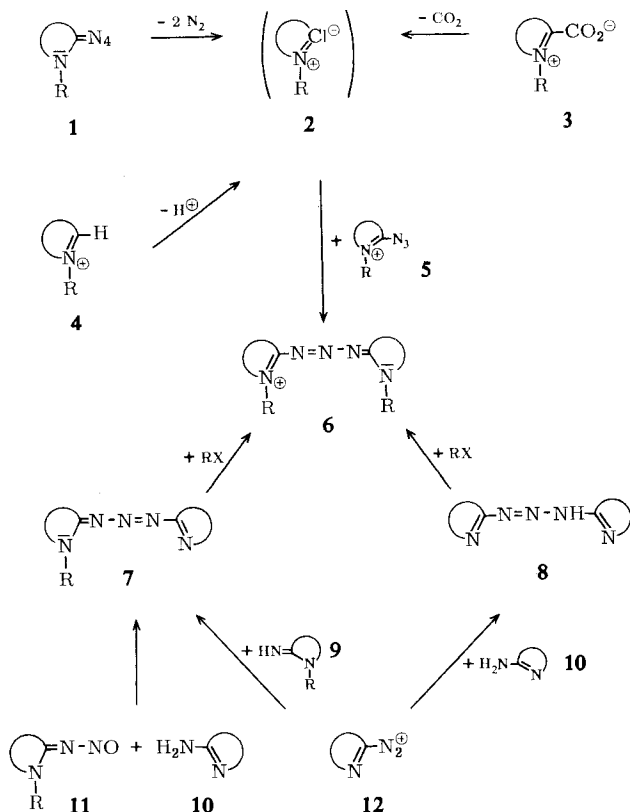
4) H. Balli, Angew. Chem. **76**, 995 (1964).

5) H. Quast und S. Hünig, Chem. Ber. **99**, 2017 (1966); Angew. Chem. **76**, 989 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 800 (1964).

6) H. Quast und E. Frankenfeld, Angew. Chem. **77**, 680, 876 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 691 (1965).

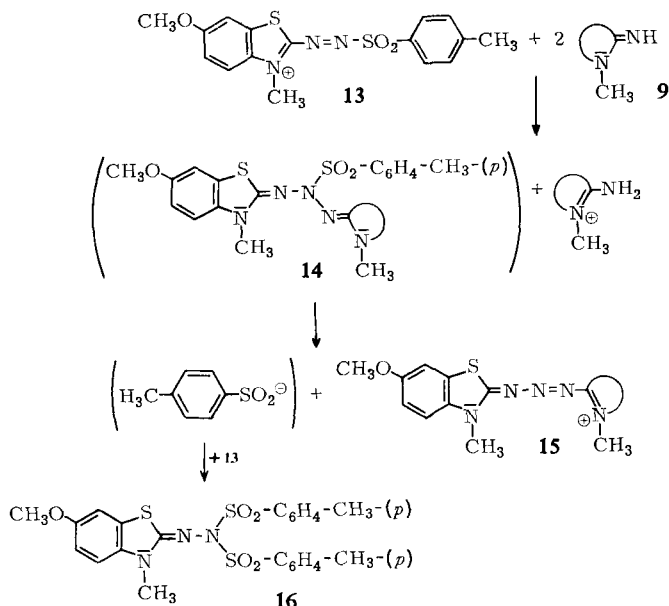
7) H. Balli und F. Kersting, Liebigs Ann. Chem. **663**, 96, 103 (1963).

8) So läßt sich z. B. das Bis-[1-methyl-chinolin-(4)]-triazatrimethincyanin nur mit 2% Ausbeute aus dem entsprechenden Azidiniumsalz und Azid erhalten, H. Quast, Dissertat., Univ. Marburg 1963.



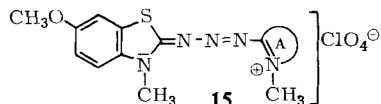
Eine grundsätzlich andere Darstellungsmethode beruht auf der Alkylierung heterocyclischer Triazene **7** bzw. **8**, die über die Diazoniumsalze **12** oder die Nitrosimine **11** gewonnen werden. Außer der durch die Stabilität heterocyclischer Diazoniumsalze bzw. Nitrosimine begrenzten, geringen Anwendungsbreite⁷⁾ besitzt dieses Verfahren den Nachteil, daß die Alkylierung nicht eindeutig verläuft: Es entstehen schwer trennbare Gemische von **6** und Verbindungen, die in der Kette alkyliert sind²⁾.

Diese Schwierigkeiten vermeidet die Triazacyanin-Synthese aus heterocyclischen Iminen und 2-Arylsulfonylazo-3-methyl-benzthiazoliumsalzen. Die sehr reaktiven Verbindungen (z. B. **13**) zeigen ein ambidenten Verhalten gegenüber Nucleophilen³⁾. Heterocyclische Imine **9** greifen die Sulfonylazo-Verbindung **13** jedoch ausschließlich am β -Stickstoff an. Das Addukt **14** zerfällt in Triazacyanin **15** und *p*-Toluolsulfonat, das mit **13** in die schwerlösliche Bis-sulfonyl-Verbindung **16** übergeht. Es werden bei der Reaktion also 2 Mol Sulfonylazo-Verbindung **13** und, da 1 Mol H^+ freigesetzt wird, 2 Mol Imin **9** verbraucht. Die Reaktion läuft in Acetonitril bei Raumtemperatur augenblicklich und praktisch quantitativ ab. Die Bis-sulfonyl-Verbindung **16** läßt sich von dem Triazacyanin bequem durch Extraktion mit heißem Toluol abtrennen. Monoazacyanine, die durch Angriff des Imins **9** am C-2-Atom von **13** oder durch nachträgliche Zersetzung der Triazacyanine unter dem Einfluß des Imins⁹⁾ entstanden



sein könnten, ließen sich nur spurenweise in den Mutterlaugen papierchromatographisch nachweisen (Ausnahme s. unten). Die Anwendungsbreite der Reaktion bezüglich der Imine **9** haben wir am Beispiel **13** untersucht (s. Tab.).

Triazatrimethincyanin-perchlorate der allgemeinen Formel entspr. **15** aus heterocyclischen Iminen **9** und 2-[*p*-Toluolsulfonylazo]-6-methoxy-3-methyl-benzthiazolium-tetrafluoroborat (entspr. **13**) in Acetonitril bei Raumtemperatur



Nr.	Heterocyclische Komponente A im Triazatrimethincyanin-Typ 15	% Ausb. an 15 -Typ	Schmp. (Zers.)	λ_{max} (nm) (ϵ) in Acetonitril	% Ausb. ^{a)} an Bis-sulfon 16
17	1-Methyl-pyridin-(2)	74	296–298°	462.5 (36200)	b)
18	1-Methyl-chinolin-(2)	97	291–292°	488 (49600)	44
19	1.3-Dimethyl-benzimidazol-(2)	96	313–315°	464 (39000)	68
20	3-Methyl-benzthiazol-(2) ³⁾	97	304–309°	499 (40000)	76
21	3-Methyl-benzselenaazol-(2)	86	262–263°	507 (37200)	70

^{a)} Ausbeuten nach Umkristallisieren.

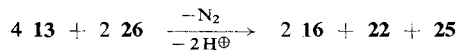
^{b)} Nicht bestimmt.

Wie die Ausbeuten der Tab. zeigen, spielt die Basizität der Imine offenbar keine entscheidende Rolle. Umso merkwürdiger erscheint das Verhalten des 3-Methyl-

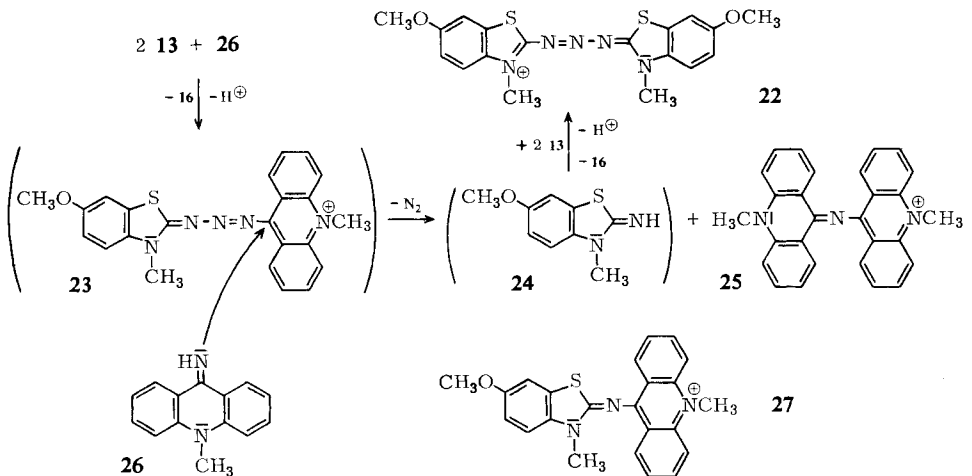
⁹⁾ H. Balli und F. Kersting, *Chimia* [Zürich] **20**, 318 (1966).

benzoxazolone(2)-imins. Die Lösung dieser Verbindung in Acetonitril entwickelt auf Zusatz von **13** Stickstoff und bleibt praktisch farblos. Es kristallisiert lediglich die Bis-sulfonyl-Verbindung **16** aus.

Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Reaktion zur Darstellung der Triazacyanine ist u. a. die Stabilität der Triazacyanine gegen das eingesetzte Imin **9** und das entstehende Imin·HBF₄ unter den Reaktionsbedingungen. Das zeigt die Reaktion der Sulfonylazo-Verbindung **13** mit dem 10-Methyl-acridon-(9)-imin (**26**). Hier beobachtet man beim Zusammengeben augenblicklich Stickstoffentwicklung, und man isoliert neben dem Bis-sulfon **16** die Azacyanine **22** und **25**, die als Folgeprodukte eines Angriffs des Acridonimins **26** auf das intermediär gebildete Triazacyanin **23** betrachtet werden müssen. Die Stöchiometrie ist hier also:



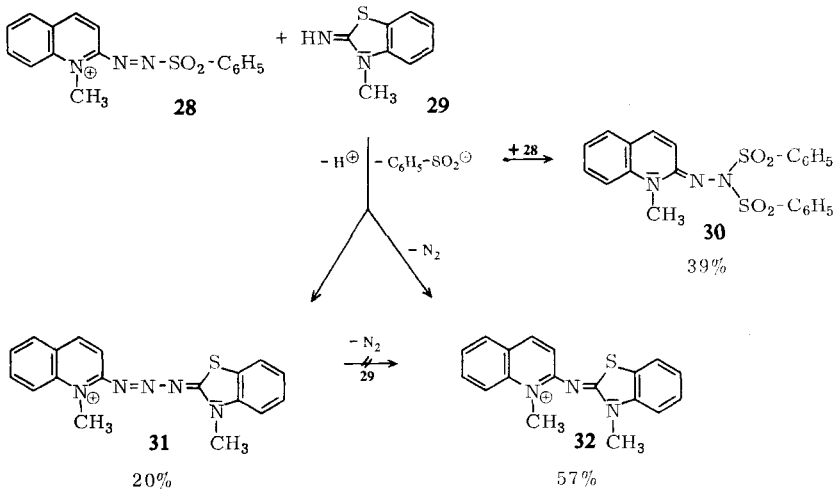
Es ist bemerkenswert, daß der in der Benzthiazolreihe genau untersuchte Angriff von Iminen **9** auf Triazacyanine **6** unter Bildung von Stickstoff, Monoazamonomethincyanin und Imin⁹⁾ hier ausschließlich an *einem* der beiden Heterocyclen des unsymmetrischen Triazacyanins **23**, nämlich am Acridinrest, erfolgt, wie das Fehlen



des Monoazacyanins **27** beweist. Die Abwesenheit des stabilen **27** zeigt ferner, daß das Acridonimin **26** wie die übrigen bisher untersuchten Imine die Sulfonylazo-Verbindung **13** nur am β -Stickstoff angreift und nicht am C-2-Atom des Benzthiazolrests.

Während in der Benzthiazolreihe die Primärreaktion der Imine **9** mit quartären Sulfonylazo-Verbindungen eindeutig verläuft, ist das bei dem 2-Benzolsulfonylazo-chinolin **28**³⁾ nicht mehr der Fall. Hier erhält man mit dem Imin **29** neben dem Bis-sulfon **30** ein Gemisch von Monoazacyanin **32**⁵⁾ und Triazacyanin **31**⁵⁾. Gleichzeitig beobachtet man beim Zusammengeben der Reaktionspartner eine kräftige Stickstoffentwicklung. Im Hinblick auf die Ergebnisse in der Benzthiazolreihe und die relativ große Stabilität der vom Chinolin-(2) abgeleiteten Triazacyanine⁷⁾ gegenüber Nucleo-

philen erscheint eine Reaktion des einmal gebildeten Triazacyanins **31** mit dem Imin **29** sehr unwahrscheinlich, zumal keine anderen Monoazacyanine außer **32** nachzuweisen sind⁹⁾. Der Blindversuch bestätigt die Erwartung: Auf unabhängigen Wege



dargestelltes Triazacyanin **31**⁵⁾ wird durch **29** unter vergleichbaren Bedingungen *nicht* zerstört. Außerdem entsteht durch Vertauschung der Heterocyclen von Imin und Sulfonylazo-Verbindung nur *Triazacyanin*, wie das vergleichbare Beispiel **18** lehrt. Das Monoazacyanin **32** kann somit nur durch direkten Angriff des Imins **29** am C-2-Atom von **28** entstanden sein.

Während also Sulfonylazo-Verbindungen der Benzthiazolreihe mit heterocyclischen Iminen eindeutig am β -Stickstoffatom reagieren, kommt bei den 2-Sulfonylazo-chinolinen bereits der ambidente Charakter des Arylsulfonylazo-Systems zum Zuge. Es sei darauf hingewiesen, daß Acetonitril-Lösungen von **13** sich ausgezeichnet als Sprühreagenz zur Identifizierung von heterocyclischen Iminen **9** in Chromatogrammen eignen.

Unser aufrichtiger Dank gilt dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen/Rhein, für die Unterstützung dieser Arbeit. Frau *E. Schmitt* danken wir für ihre geschickte Hilfe bei der Durchführung der Versuche.

Beschreibung der Versuche

Schmelzpunkte wurden größtenteils nach Kofler bestimmt und sind korrigiert. Einige wurden unter Verwendung eines geeichten Anschütz-Thermometers in dem Gerät der Fa. Büchi bestimmt und sind nicht korrigiert (jeweils vermerkt). Elektronenspektren wurden am Spektrophotometer Cary 14 in Acetonitril (1-mm-Quarzkuvetten), IR-Spektren in Nujol mit den Infracordgeräten 137 NaCl und 137 G der Fa. Perkin-Elmer und dem Gerät IR 10 der Fa. Beckman aufgenommen (Eichung mit Polystyrol). NMR-Spektren wurden mit dem Varian-A-60 gemessen (TMS als interner Standard, chemische Verschiebungen in ppm, TMS = 0). Papierchromatographie (PC) und optische Ausbeutebestimmung s. l. c.⁵⁾.

A) Reagentien

Es wurde ausschließlich gereinigtes Acetonitril⁵⁾ verwendet. 1-Methyl-pyridon-(2)-imin¹⁰⁾, 3-Methyl-benzthiazolon-(2)-imin (**29**)¹¹⁾ und 6-Methoxy-3-methyl-benzthiazolon-(2)-imin (**24**)¹¹⁾ wurden nach Literaturangaben dargestellt.

*1-Methyl-chinolon-(2)-imin*¹²⁾: 8.59 g (30 mMol) *1-Methyl-2-amino-chinolinium-jodid* wurden in 20 ccm Wasser suspendiert, mit 17 ccm 2*n* NaOH versetzt und nacheinander 3 mal mit je 100 ccm Cyclohexan/Äther (2:1) und 3 mal mit je 50 ccm Methylenchlorid extrahiert. Nach Trocknen über Kaliumcarbonat und Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. wurden aus der Cyclohexan/Äther-Lösung 1.48 g (31 %) (Schmp. 61–63°, unkor.) aus der Methylenchloridlösung 3.15 g (66 %) (Schmp. 65–67°, unkor.) blaßgelbe, zersetzliche Kristalle erhalten.

C₁₀H₁₀N₂ (158.2) Äquiv.-Gew. Ber. 158.2 Gef. 162.4, 162.7
(Perchlorsäure in Eisessig¹³⁾)

1,3-Dimethyl-benzimidazol-(2)-imin

a) *2-Methylmercapto-1,3-dimethyl-benzimidazolium-methosulfat* und *-perchlorat*: Die Methylierung des *2-Methylmercapto-1-methyl-benzimidazols*^{14,15)} mit *Dimethylsulfat* in Toluol liefert ein reineres Produkt als das Zusammenschmelzen der Komponenten¹⁴⁾. Zur Charakterisierung läßt sich das Methosulfat leicht in das Perchlorat überführen. 15.3 g (50 mMol) des *Methosulfats* in 40 ccm Methanol ergaben auf Zusatz von 1 ccm *Perchlorsäure* + 10 g *NaClO₄·H₂O* 14.7 g farblose Kristalle, die aus 90 ccm Methanol umkristallisiert wurden: 9.10 g (62 %) vom Schmp. 164–165° (unkorr.).

C₁₀H₁₃N₂S]ClO₄ (292.7) Ber. Cl 12.11 N 9.57 S 10.95 Gef. Cl 12.06 N 9.48 S 11.01

b) *2-Amino-1,3-dimethyl-benzimidazolium-perchlorat*¹⁶⁾: 30.5 g (0.1 Mol) *2-Methylmercapto-1,3-dimethyl-benzimidazolium-methosulfat* in 150 ccm Methanol wurden mit 100 ccm einer gesätt. Lösung von *Ammoniak* in absol. Äthanol 1/2 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Danach wurden ca. 100 ccm Lösungsmittel abdestilliert, 50 ccm äthanol. Ammoniaklösung zugefügt und erneut 1/2 Stde. erhitzt. Nach Filtrieren wurde i. Vak. eingedampft, in 50 ccm Methanol gelöst und langsam mit 12 ccm 60proz. *Perchlorsäure* versetzt: 21.1 g (81 %) vom Schmp. 235–237° (unkorr.). Aus Methanol farblose Prismen vom Schmp. 247–251°.

C₉H₁₂N₃]ClO₄ (261.7) Ber. Cl 13.55 N 16.06 Gef. Cl 13.44 N 16.09

c) 5.2 g (20 mMol) *Perchlorat* in 20 ccm 2*n* NaOH wurden dreimal mit je 20 ccm Methylenchlorid extrahiert. Nach Waschen mit Wasser, Trocknen über Na₂SO₄ und Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak.: 2.9 g (90 %). Aus 40 ccm Methylcyclohexan 2.52 g farblose Nadeln vom Schmp. 116–117°.

IR: 3280; 3240 (NH); 1650/cm (C=N).

NMR (CH₃CN): 3.22 (s, 6H); 4.62 (s, 1H); 6.63–7.05 (m, 4H).

C₉H₁₁N₃ (161.2) Ber. N 26.06 Gef. N 26.11

¹⁰⁾ A. E. Tschitschibabin, R. A. Konowalowa und A. A. Konowalowa, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 814 (1921).

¹¹⁾ T. Takahashi und J. Okada, J. pharmac. Soc. Japan [Yakugakuzasshi] **71**, 423 (1951), C. A. **46**, 4532 (1952); G. M. Oksegencler, J. allg. Chem. (russ.) **23**, 135 (1953), C. A. **48**, 672 (1954).

¹²⁾ Vgl. S. J. Angyal und C. L. Angyal, J. chem. Soc. [London] **1952**, 1461.

¹³⁾ P. C. Markunas und J. A. Riddick, Analytic. Chem. **23**, 337 (1951).

¹⁴⁾ S. Hünig und H. Balli, Liebigs Ann. Chem. **609**, 160 (1957).

¹⁵⁾ H. Zinner und O. Schmitz, Chem. Ber. **90**, 2852 (1957).

¹⁶⁾ Chlorid und Jodid: N. D. Vitkevich und A. M. Simonov, J. allg. Chem. (russ.) **30**, 2868 (1960), C. A. **55**, 16520 (1961).

3-Methyl-benz-selenazol-(2)-imin

a) 2-Methylmercapto-3-methyl-benz-selenazolium-methosulfat und -tetrafluorborat: 66.3 g (0.29 Mol) 2-Methylmercapto-benz-selenazol¹⁴⁾ (Sdp._{0.03} 102–103°) in 300 ccm trockenem Toluol wurden mit 43.4 g (0.32 Mol) Dimethylsulfat 9 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt: 91.8 g (89%) farbloses Methosulfat vom Schmp. 278–283°. 1.12 g in 6 ccm kaltem Methanol wurden mit 1 ccm 34proz. Tetrafluoroborsäure versetzt und die abgeschiedenen Kristalle aus 9 ccm Methanol umkristallisiert: 560 mg farblose Blättchen vom Schmp. 185–189°



b) 8.0 g (22.6 mMol) 2-Methylmercapto-3-methyl-benz-selenazolium-methosulfat in 30 ccm Methanol wurden mit 50 ccm einer gesätt. Lösung von Ammoniak in absol. Äthanol 1.5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die heiß filtrierte Lösung wurde i. Vak. eingedampft, der Rückstand in 100 ccm Wasser + 20 ccm 2n NaOH aufgenommen und viermal mit je 50 ccm Methylenchlorid extrahiert. Nach Waschen mit Wasser, Schütteln mit Aktivkohle und Trocknen über Kaliumcarbonat wurde das Methylenchlorid i. Vak. abdestilliert: 3.77 g (79%) vom Schmp. 96–100°. Aus Acetonitril fast farblose Kristalle vom Schmp. 101–105°; Lit.¹⁷⁾: 104°.

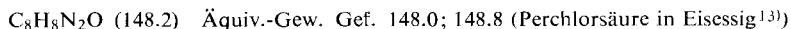
IR: 3265 (NH); 1575/cm (C=N).

NMR (DCCl₃): 3.43 (s, 3H); 6.70–7.52 (m, 5H).

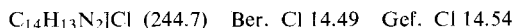
3-Methyl-benzoxazol-(2)-imin: In Anlehnung an I. c.¹¹⁾ wurden 23.0 g (0.17 Mol) 2-Amino-benzoxazol¹⁸⁾ in 230 ccm siedendem, trockenem Benzol in 1/2 Stde. mit 26 g (0.2 Mol) Dimethylsulfat versetzt. Nach weiteren 2 Stdn. unter Rückfluß wurde über Nacht abgekühlt, abgesaugt und mit Benzol gewaschen. Die Kristalle wurden in 140 ccm Wasser gelöst, mit 100 ccm 20proz. Na₂CO₃-Lösung alkalisiert und 4mal mit je 50 ccm Methylenchlorid extrahiert. Nach Waschen mit Wasser, Trocknen über Na₂SO₄ und Abdestillieren des Methylenchlorids i. Vak.: 22.7 g (89%) vom Schmp. 70–80° (unkorr.). Wiederholte Kristallisation aus wenig Benzol lieferte farblose Kristalle vom Schmp. 88–89° (unkorr.). Lit.¹⁹⁾: 96°.

IR: 3280 (NH); 1687/cm (C=N).

NMR (DCCl₃): 3.27 (s, 3H); 5.53 (breites s, 1H); 6.57–7.43 (m, 4H).



10-Methyl-acridon-(9)-imin (26)²⁰⁾: In eine heiße Lösung von 9-Chlor-10-methyl-acridinium-dichlorophosphat²¹⁾ in Aceton wurde Ammoniak eingeleitet. Der gelbe Niederschlag wurde abgesaugt, in Wasser gelöst und mit konz. Salzsäure ausgefällt. Aus 2n HCl erhielt man 63% des Hydrochlorids als gelbe Nadeln vom Zers.-P. 335°, Lit.²²⁾: 305°.



Das Imin gewinnt man aus der wäßr. Lösung des Hydrochlorids auf Zusatz von überschüss. 2n NaOH. Hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 143–145° (aus Äthanol). Lit.²²⁾: 134–136°.

IR: 3275 (NH); 1592; 1608/cm (C=N).

NMR (Dimethylsulfoxid): 3.61 (s, 3H); 7.00–7.90 (m, 8H).

17) C. Hasan und R. F. Hunter, J. chem. Soc. [London] **1935**, 1762.

18) P. Biddle, E. S. Lane und L. J. Williams, J. chem. Soc. [London] **1960**, 2369.

19) R. D. Desai, R. F. Hunter und A. R. K. Khalidi, J. chem. Soc. [London] **1934**, 1188.

20) H. Hermann, Dissertat., Univ. Marburg/Lahn, 1957.

21) K. Gleu, S. Nitzsche und A. Schubert, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1093, 1255 (1939).

22) A. Albert und B. Ritchie, J. chem. Soc. [London] **1943**, 458; R. M. Acheson, M. L. Bursall, C. W. Jefford und B. F. Sansom, ebenda **1954**, 3742.

B) Vergleichssubstanzen

6-Methoxy-2-[bis-(*p*-toluolsulfonyl)-hydrazono]-3-methyl-benzthiazolin (**16**): In Anlehnung an l. c.³⁾ aus der *p*-Toluolsulfonylazo-Verbindung **13**³⁾, gelöst in Acetonitril, und Natrium-*p*-toluolsulfinat in Wasser. Farblose Nadeln vom Schmp. 203–204° (Zers.) aus Acetonitril.

$C_{23}H_{23}N_3O_5S_3$ (517.6) Ber. N 8.12 S 18.58 Gef. N 8.04 S 18.56

Bis-[10-methyl-acridin-(9)]-monoazamonomethincyanin-perchlorat (entspr. **25**)

a) 9-Chlor-10-methyl-acridinium-tetrafluoroborat: In Anlehnung an l. c.²³⁾ wurden 4.26 g (20 mMol) 9-Chlor-acridin und 3.55 g (24 mMol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat²⁴⁾ in ca. 40 ccm trockenem Äthylenchlorid 1.5 Stdn. unter gutem Feuchtigkeitsausschluß gerührt. Es wurde auf einer Fritte unter N_2 abgedrückt, mit trockenem Methylenchlorid und Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet: 6.80 g gelbe Kristalle vom Schmp. 205–209° (Sintern ab 146°; unkorrr.), die noch geringe Mengen Trimethyloxonium-tetrafluoroborat enthielten, für die weitere Umsetzung jedoch genügend rein waren. Aus wenig gereinigtem Acetonitril gelbe, hydrolyseempfindliche Prismen vom Schmp. 208–212° (Sintern ab 202°; unkorrr.).

$C_{14}H_{11}ClN_3BF_4$ (315.5) Ber. Cl 11.24 Gef. Cl 10.89

b) 2.10 g (10 mMol) 10-Methyl-acridon-(9)-imin (**26**) in 40 ccm warmem Acetonitril wurden unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß mit 1.60 g (5 mMol) 9-Chlor-10-methyl-acridinium-tetrafluoroborat versetzt und $\frac{1}{4}$ Stde. unter Rückfluß erhitzt. Es wurde heiß filtriert, mit heißem Acetonitril nachgewaschen und das Filtrat mit 25 ccm einer gesätt. Lösung von Natriumperchlorat in Methanol versetzt: 2.07 g (83%). Aus Acetonitril glänzende rote Nadeln vom Schmp. >350°.

λ_{max} (ϵ): 495 (19600); 463 (18500); 440 (Sch.) (13400); 415 (Sch.) (7500); 380 (Sch.) (4300); 334 (6900); 317 (7200); 286 (Sch.) (27600); 267 (75200); 226.5 nm (65900).

$C_{28}H_{22}N_3ClO_4$ (500.0) Ber. Cl 7.09 Gef. Cl 7.12

[10-Methyl-acridin-(9)]-[6-methoxy-3-methyl-benzthiazol-(2)]-monoazamonomethincyanin-tetrafluoroborat (entspr. **27**): 1.60 g (5 mMol) 9-Chlor-10-methyl-acridinium-tetrafluoroborat in 15 ccm gereinigtem Acetonitril wurden mit 1.95 g (10 mMol) **24** 0.5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt (Feuchtigkeitsausschluß). Nach dem Abkühlen wurden 25 ccm Wasser + 5 ccm Tetrafluoroborsäure zugetropf, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet: 2.02 g (86%) vom Schmp. 280–286°. Aus Ameisensäure + $NaBF_4$ und aus Acetonitril/Eisessig (10 : 1) dunkelrote, metallisch glänzende Kristalle vom Schmp. 285–288°.

λ_{max} (ϵ) 487 (13600); 430 (Sch.) (8100); 408 (Sch.) (5800); 385 (Sch.) (3400); 346 (8000); 308 (18700); 262.5 (74300); 221 nm (43600).

$C_{23}H_{20}N_3OS_2BF_4$ (473.3) Ber. N 8.88 S 6.77 Gef. N 8.88 S 6.72

C) Triazatrimethincyanine

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Triazatrimethincyanine

In die Lösung des *Imins* **9** in Acetonitril bei Raumtemp. wurde unter Rühren die feingepulverte Sulfonylazo-Verbindung **13** in 5 Min. eingetragen. Es wurde $\frac{1}{4}$ –1 Stde. nachgerührt, verdünnte Perchlorsäure oder angesäuerte 2*n* $NaClO_4$ -Lösung in einer Stde. zugetropf, über Nacht auf 0° abgekühlt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Aus dem Gemisch aus Triazacyanin und Bis-sulfonyl-Verbindung wurde im Heißdampfextraktor das

²³⁾ H. Balli und F. Kersting, Liebigs Ann. Chem. **647**, 1 (1961).

²⁴⁾ H. Meerwein in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. 6/3, S. 340, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1965.

Bis-sulfon mit trockenem Toluol extrahiert. Nach 6–8 Stdn. wurde unterbrochen und durch Verwendung von frischem Toluol auf Vollständigkeit der Extraktion geprüft. Nach Abddestillieren des Toluols i. Vak. löste man das rohe *Bis-sulfon* **16** aus Dimethylformamid um. Die Mutterlauge gab auf Zusatz von Wasser noch eine zweite Fraktion. Identifizierung durch Schmp. und IR-Spektrum. Umkristallisieren des Rückstands der Extraktion lieferte das reine *Triazacyanin* vom Typ **15**. Aus der Mutterlauge wurde auf Zusatz von wäbr. 2*n* NaClO₄ noch eine zweite Fraktion erhalten.

[1-Methyl-pyridin-(2)]-[6-methoxy-3-methyl-benzthiazol-(2)]-triazatrimethincyanin-perchlorat (**17**): Aus 1.10 g (10 mMol) frisch dest. 1-Methyl-pyridon-(2)-imin und 4.50 g (10 mMol) 2-[*p*-Toluolsulfonylazo]-6-methoxy-3-methyl-benzthiazolium-tetrafluoroborat (entspr. **13**) in 60 ccm Acetonitril. Nach 1/2 Stde. wurden 40 ccm 2*n* NaClO₄ + 1 ccm *Perchlorsäure* zugetropft. Aus 30 ccm Acetonitril/Ameisensäure (2 : 1) + 1 g LiClO₄ 1.37 g dunkelrotbraune, glänzende Kristalle vom Schmp. 296–298°. 2. Fraktion: 0.16 g vom Schmp. 291–293°. Ausb. 74%.

λ_{\max} (ϵ): 462.5 (36200); 310 (Sch.) (4900); 290 (9300); 255 (7800); 215 (Sch.) (29800); 205 nm (34000).

C₁₅H₁₆N₅OS]ClO₄ (413.8) Ber. Cl 8.57 N 16.92 S 7.75 Gef. Cl 8.40 N 16.60 S 7.87

[1-Methyl-chinolin-(2)]-[6-methoxy-3-methyl-benzthiazol-(2)]-triazatrimethincyanin-perchlorat (**18**): Aus 1.15 g (7.27 mMol) 1-Methyl-chinolon-(2)-imin und 3.28 g (7.30 mMol) **13-Tetrafluoroborat** in 40 ccm Acetonitril. Nach 1 Stde. wurden 40 ccm 2*n* NaClO₄ + 1 ccm *Perchlorsäure* zugetropft. Man erhielt 0.82 g (44%) *Bis-sulfonyl-Verbindung* **16**. Ferner aus 70 ccm Acetonitril/Ameisensäure (2 : 1) 1.22 g **18**, 2. Fraktion 0.41 g. Ausb. 97%. Violetrote, glänzende Kristalle vom Schmp. 291–292° aus Ameisensäure.

λ_{\max} (ϵ): 488 (49600); 324 (7300); 281 (17300); 212 nm (Sch.) (39400).

C₁₉H₁₈N₅OS]ClO₄ (463.9) Ber. Cl 7.64 N 15.10 S 6.91 Gef. Cl 7.79 N 15.07 S 6.93

[1,3-Dimethyl-benzimidazol-(2)]-[6-methoxy-3-methyl-benzthiazol-(2)]-triazatrimethincyanin-perchlorat (**19**): Aus 1.61 g (10 mMol) 1,3-Dimethyl-benzimidazol-(2)-imin und 4.50 g (10 mMol) **13-Tetrafluoroborat** in 60 ccm Acetonitril. Nach 20 Min. wurden 40 ccm Wasser + 10 ccm *Perchlorsäure* zugetropft. Man erhielt 1.77 g (68%) *Bis-sulfonyl-Verbindung* **16**. Ferner aus 45 ccm Ameisensäure + 2 g NaClO₄ 2.14 g **19**, 2. Fraktion 0.10 g. Ausb. 96%. Orangefarbene, glänzende Kristalle vom Schmp. 313–315° (Zers.), aus Acetonitril/Ameisensäure (2 : 1).

λ_{\max} (ϵ): 464 (39000); 316 (5600); 292.5 (7400); 262 (9300); 208 nm (40000).

C₁₈H₁₉N₆OS]ClO₄ (466.9) Ber. Cl 7.59 N 18.00 S 6.87 Gef. Cl 7.54 N 18.12 S 6.76

[3-Methyl-benz-selenazol-(2)]-[6-methoxy-3-methyl-benzthiazol-(2)]-triazatrimethincyanin-perchlorat (**21**): Aus 1.06 g (5 mMol) 3-Methyl-benz-selenazol-(2)-imin und 2.25 g (5 mMol) **13-Tetrafluoroborat** in 50 ccm Acetonitril. Nach 15 Min. wurden 20 ccm 2*n* NaClO₄ + 1 ccm *Perchlorsäure* zugetropft. Man isolierte 0.90 g (70%) *Bis-sulfonyl-Verbindung* **16**. Ferner aus Ameisensäure + 2 g LiClO₄ 1.05 g **21**, 2. Fraktion 0.07 g. Ausb. 86%. Rotbraune, glänzende Kristalle vom Schmp. 262–263° (Zers.), aus Ameisensäure.

λ_{\max} (ϵ) 507 (37200); 360 (6100); 291 (Sch.) (5000); 270 (12500); 207 nm (42800).

C₁₇H₁₆N₅OSSe]ClO₄ (516.8) Ber. Cl 6.86 S 6.20 Gef. Cl 6.49 S 6.22

Reaktion von 13 mit 10-Methyl-acridon-(9)-imin (26): Beim Eintragen von 2.25 g (5 mMol) **13-Tetrafluoroborat** in eine Lösung von 1.04 g (5 mMol) **26** in 50 ccm Acetonitril beobachtete man augenblicklich intensive Dunkelfärbung und Gasentwicklung. Nach 15 Min. wurden 20 ccm 2*n* NaClO₄ + 1 ccm *Perchlorsäure* zu der dunkel-braunroten Reaktionsmischung getropft,

noch $\frac{1}{4}$ Stde. nachgerührt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Nach Toluolextraktion 0.78 g (61 %) rohes *Bis-sulfon* **16**, aus Dimethylformamid 0.53 g (41 %). Aus Ameisensäure + 2 g LiClO_4 kamen 530 mg eines Gemischs aus **22** und **25** (PC), 2. Fraktion 124 mg **22** + **25**, die geringe Mengen Bis-[6-methoxy-3-methyl-benzthiazol-(2)]-monoazamonomethincyanin-perchlorat²⁵⁾ enthielten (PC). Umkristallisieren der Hauptfraktion aus Ameisensäure ergab 166 mg (0.33 mMol) (27 %) **22-Perchlorat**²⁵⁾ vom Schmp. 310–312° (Zers.). Braune Kristalle mit metallischem Oberflächenglanz vom Schmp. 306–309° (Zers.), aus Ameisensäure. Laut PC und Elektronenspektrum identisch mit authent. **22-Kation**²⁵⁾.

λ_{max} (ϵ): 512 (45000); 345 (4600); 278 (17600); 209 nm (59900).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_5\text{O}_2\text{S}_2\text{ClO}_4$ (500.0) Ber. S 12.83 Gef. S 12.82

Aus der Mutterlauge von **22** wurden auf Zusatz von Methanol und LiClO_4 284 mg (0.57 mMol) (45 %) **25-Perchlorat** erhalten. Aus 20 ccm Eisessig + wenig Acetonitril rotbraune, glänzende Nadeln. Laut IR- und Elektronenspektrum und PC identisch mit authent. **25-Perchlorat**. Enthält nach PC noch geringe Mengen **22-Perchlorat**.

*Reaktion von 2-Benzolsulfonylazo-1-methyl-chinolinium-tertrafluorborat (entspr. **28**) mit 3-Methyl-benzthiazolon-(2)-imin (**29**):* In eine Lösung von 328 mg (2 mMol) **29** in 10 ccm Acetonitril wurden bei 0° unter Rühren 795 mg (2 mMol) **28-Tetrafluorborat**³⁾ in 5 Min. eingetragen. Man beobachtete augenblicklich eine braun-orange Farbe und Gasentwicklung. Im Eisbad wurde 2 Stdn. nachgerührt, in einer weiteren Stde. 20 ccm 2*n* NaClO_4 + 5 Tr. *Perchlorsäure* zuge tropft, noch 4 Stdn. bei 0° gehalten, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Nach Toluolextraktion und Umkristallisieren aus 50 ccm Acetonitril 177 mg (39 %) 2-[Bis-benzolsulfonyl-hydrazono]-1-methyl-chinolin (**30**), fast farblose Kristalle vom Schmp. 193 bis 194°.

$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2$ (453.5) Ber. S 14.14 Gef. S 14.04

Aus Ameisensäure nach Zusatz von wäbr. 2*n* NaClO_4 378 mg eines Gemischs aus **31-Perchlorat**⁵⁾ und **32-Perchlorat**⁵⁾ (PC und Elektronenspektrum). Optisch bestimmte Ausbeuten: 20 % **31**, 57 % **32**. Andere Monoazamonomethincyanine waren nicht nachzuweisen (PC).

*Prüfung der Stabilität von **31** in Gegenwart des Imins **29**:* 8.40 mg (0.0194 mMol) **31**⁵⁾ in Acetonitril wurden mit 3.30 mg (0.020 mMol) **29** versetzt und auf 10 ccm aufgefüllt. Das Elektronenspektrum der Mischung (gemessen in 0.01-cm-Quarzküvetten) zeigte, abgesehen von der zusätzlichen Absorption von **29**, nach 10 Min. und nach 80 Min. keine Veränderung gegenüber dem Spektrum des reinen **31** (λ_{max} 468 nm, $\epsilon = 50000$)⁵⁾. Nach 25 Stdn. war eine Abnahme der Extinktion bei 468 nm von 9 % erkennbar.

²⁵⁾ Tetrafluorborat: *H. Quast* und *S. Hünig*, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

[330/67]