

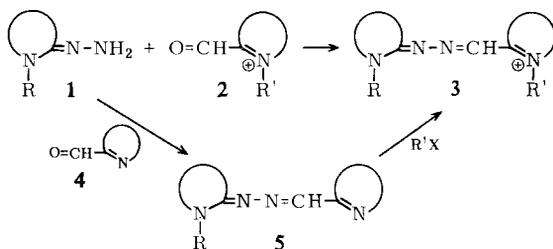
Helmut Quast, Siegfried Hünig und Edeltraut Schmitt

## Notiz über eine neue Darstellung von $\alpha,\beta$ -Diaza-trimethincyaninen

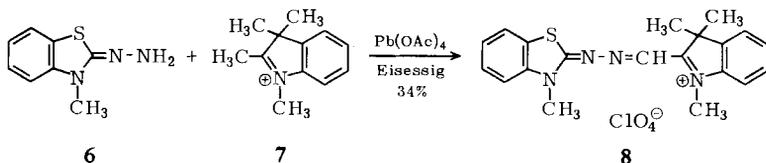
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 27. Oktober 1967)

Die  $\alpha,\beta$ -Diaza-trimethincyanine zählen zu den am längsten bekannten Azacyaninen<sup>1)</sup>. Ihre Darstellung erfolgte bisher fast ausschließlich durch Kondensation eines heterocyclischen Hydrazons mit einer heterocyclischen Carbonylverbindung<sup>2)</sup>.



Ein grundsätzlich anderer Syntheseweg, die oxydative Kupplung heterocyclischer Hydrazone mit reaktiven Methylenverbindungen<sup>3)</sup> ließ sich nicht auf heterocyclische Methylquartärsalze **10** übertragen, da in saurer Lösung keine Methylenbasen von stärker basischen Heterocyclen existieren. Die einzige Ausnahme bildet das 3.3-Dimethyl-indolenin-System<sup>4)</sup> **7**:



Wir fanden nun, daß die kürzlich beschriebenen quartären Azosulfonylverbindungen<sup>5)</sup>, z. B. **9**, glatt mit heterocyclischen Methylquartärsalzen **10** kuppeln.

Gibt man zu einer Lösung von **10** in Pyridin oder in Acetonitril + Äthyl-diisopropylamin die Azosulfonylverbindung **9**, so entsteht augenblicklich die intensiv rote bis blaue Farbe des entsprechenden Diazacyanins **11**. Das freigesetzte Sulfinat wird durch überschüssiges **9** als schwerlösliche Bis-sulfonylverbindung **13** gebunden.

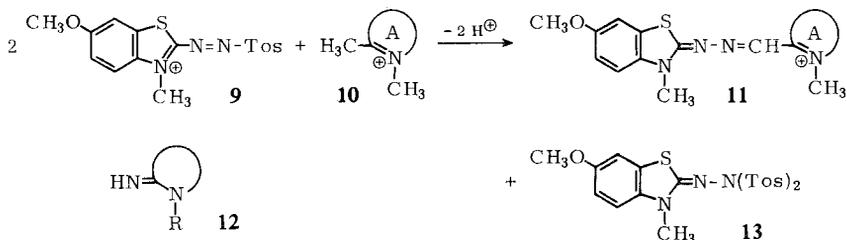
1) K. Fuchs und E. Grauaug, Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 57 (1928).

2) Zusammenfassung: J. Voltz, Angew. Chem. **74**, 680 (1962); s.a. A. I. Kiprianov und T. M. Verbovskaja, J. allg. Chem. (russ.) **33**, 479 (1963), C. A. **59**, 2971 (1963); Zh. org. Khim. **2**, 1848 (1966), C. A. **66**, 47298 (1967).

3) S. Hünig, H. Balli, K. H. Fritsch, H. Herrmann, G. Köbrich, H. Werner, E. Grigat, F. Müller, H. Nöther und K.-H. Oette, Angew. Chem. **70**, 215 (1958), und zwar S. 217; S. Hünig, H. Balli, E. Breither, F. Brühne, H. Geiger, E. Grigat, F. Müller und H. Quast, ebenda **74**, 818 (1962).

4) S. Hünig und K. H. Fritsch, Liebigs Ann. Chem. **609**, 143 (1957).

5) S. Hünig, W. Brenninger, H. Geiger, G. Kaupp, W. Kniese, W. Lampe, H. Quast, R. D. Rauschenbach und A. Schütz, Angew. Chem. **80**, (1968), im Druck.



Damit entspricht der Reaktionsverlauf weitgehend der Reaktion von **9** mit heterocyclischen Iminen **12**, bei der Triazatrimethincyanine gebildet werden<sup>6)</sup>.

Der Heterocyclus A in **10** ist in weiten Grenzen variierbar. Als Beispiele seien genannt: 3,3-Dimethyl-indolenin, Benzthiazol, Benzselenazol, Indolizin (1,2- und 2,3-Dimethyl-indolizinium-Salze), Pyridin-(2), Chinolin-(2) und -(4), Acridin-(9). Die präparative Brauchbarkeit der Reaktion wurde in zwei Fällen untersucht. Die Farbstoffe **11** (Heterocyclus A = Chinolin-(2) und Acridin-(9)) ließen sich mit 72 bzw. 74% Reinausbeute isolieren. Die rasche und glatte Bildung der intensiv farbigen Diazatrimethincyanine **11** aus **9** läßt sich zu einem empfindlichen Nachweis der heterocyclischen Methylquartärsalze **10** in Chromatogrammen verwenden.

Unser Dank gilt dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen/Rhein, für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Beschreibung der Versuche

[6-Methoxy-3-methyl-benzthiazol-(2)]-[1-methyl-chinolin-(2)]- $\alpha,\beta$ -diaza-trimethincyanin-perchlorat (entspr. **11**): Zu einer Lösung von 774 mg (3 mMol) 1,2-Dimethyl-chinolinium-perchlorat<sup>7)</sup> in 10 ccm trockenem Pyridin wurden unter Rühren in ca. 3 Min. 1.350 g (3 mMol) feingepulvertes 2-p-Toluolsulfonylazo-6-methoxy-3-methyl-benzthiazolium-tetrafluorborat (**9**) eingetragen. Nach 20 Min. wurden 20 ccm 2n NaClO<sub>4</sub>-Lösung zugetropft, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 1.349 g, die 1.31 mMol Produkt (87%) enthielten (optisch bestimmt). Nach Umkristallisieren aus Dimethylformamid/Eisessig unter Zusatz von 0.5 g LiClO<sub>4</sub> wurden die erhaltenen Kristalle zur Abtrennung von **13** 6 Stdn. mit trockenem Toluol im Heißextraktor extrahiert: 488 mg (72%) vom Schmp. 267–269°<sup>8)</sup>. Aus 10 ccm Dimethylformamid + 3 ccm Eisessig metallisch blaugrün glänzende Kristalle vom Schmp. 274–276°<sup>8)</sup>. UV (Acetonitril):  $\lambda_{\max}$  511 nm ( $\epsilon = 49000$ ).

C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>N<sub>4</sub>OS]ClO<sub>4</sub> (450.9) Ber. Cl 7.86 N 12.43 S 7.11 Gef. Cl 7.66 N 12.32 S 6.91

[6-Methoxy-3-methyl-benzthiazol-(2)]-[10-methyl-acridin-(9)]- $\alpha,\beta$ -diaza-trimethincyanin-perchlorat (entspr. **11**): Analog vorstehender Vorschrift aus 610 mg (1.92 mMol) 9,10-Dimethyl-acridinium-methosulfat, suspendiert in 20 ccm trockenem Pyridin, und 862 mg (1.92 mMol) **9**. Ausb. 897 mg, die 0.975 mMol (107%) Produkt enthielten (optisch bestimmt). Reinigung wie vorstehend ergab 346 mg (74%) vom Schmp. 252–255°<sup>8)</sup>. Aus 10 ccm Dimethylformamid + 3 ccm Eisessig dunkelblauviolette, glänzende Nadeln vom Schmp. 249–250°<sup>8)</sup>. UV (Acetonitril):  $\lambda_{\max}$  620 nm ( $\epsilon = 31800$ ).

C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>N<sub>4</sub>OS]ClO<sub>4</sub> (513.0) Ber. Cl 6.91 N 10.92 S 6.25 Gef. Cl 6.90 N 10.80 S 6.35

6) H. Quast und S. Hünig, Chem. Ber. **101**, 435 (1968).

7) W. König, J. prakt. Chem. [2] **85**, 514 (1912).

8) Schmp. nach Kofler.