

Christian Reichardt und Walter Grahn¹⁾

Synthesen mit substituierten Malondialdehyden, VI²⁾

Darstellung und Eigenschaften von γ -Arylazo-pentamethincyanin-Farbstoffen³⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Marburg (Lahn)

(Eingegangen am 3. November 1969)

Durch Kondensation von Arylazomalondialdehyden **3** mit heterocyclischen Imoniumsalzen **1** und **2** werden Pentamethincyanin-Farbstoffe **4** und **5** dargestellt, deren Polymethin-Kette mit einer Arylazo-Gruppe substituiert ist („Azocyanine“). — Der Einfluß von Substituenten an der Arylazo-Gruppe auf die längstwellige Absorptionsbande (Tab. I) und die Basizität (Tab. 3) der Azocyanine **4** wird durch Hammett-Korrelationen quantitativ beschrieben (Abbild. 2 und 4). Die Absorptionsmaxima *ortho*-substituierter Azocyanine **4** korrelieren linear mit σ_{para} -Werten. σ_{ortho} -Konstanten werden abgeleitet. — Für das π -Elektronensystem eines Azocyanins werden LCAO-HMO-Rechnungen durchgeführt und diskutiert.

Syntheses with Substituted Malondialdehydes, VI²⁾

Preparation and Properties of γ -Arylazopentamethinecyanine Dyes³⁾

Condensation of arylazomalondialdehydes **3** with heterocyclic imonium salts **1** and **2** yields pentamethinecyanine dyes **4** and **5** in which the polymethine chain is substituted with an arylazo group („azocyanines“). — The influence of substituents at the arylazo group on the long wave length absorption band (table 1) and on the basicity (table 3) of the azocyanine **4** has been investigated and is quantitatively described by means of Hammett correlations (fig. 2 and 4). The absorption maxima of *ortho*-substituted azocyanines **4** are linearly correlated with σ_{para} -constants. σ_{ortho} -Constants have been calculated. LCAO-HMO calculations for the π -electron system of an azocyanine have been carried out and are discussed.

Von den zu CC-Bindungen führenden Kondensationsreaktionen der Arylazomalondialdehyde (Mesoxaldialdehyd-2-phenylhydrazon²⁾) ist bisher nur die Umsetzung mit Ketonen zu *p*-Hydroxy-azobenzol-Derivaten bekannt⁴⁾.

Die Kondensation der Arylazomalondialdehyde mit Verbindungen, die aktive Methyl- bzw. Methylengruppen besitzen, aber nicht zur Ringbildung befähigt sind,

¹⁾ Teil der geplanten Dissertation *W. Grahn*, Univ. Marburg 1970.

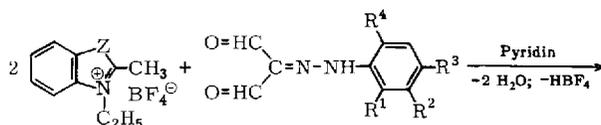
²⁾ V. Mittel.: *C. Reichardt* und *W. Grahn*, Chem. Ber. **103**, 1065 (1970), vorstehend.

³⁾ Vorläufige Mittel.: *C. Reichardt*, Angew. Chem. **77**, 508 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 524 (1965).

⁴⁾ *D. Leuchs*, Chem. Ber. **98**, 1335 (1965); *Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen (Erf. *D. Leuchs*), Dtsch. Bundes-Pat. 1 270 206 (1968), C. A. **69**, 68249 (1968).

sollte zu neuartigen Azofarbstoffen führen. Als Reaktionspartner eignen sich heterocyclische Imoniums Salze **1** und **2**, die durch Alkylierung der C-2-methylsubstituierten Basen mit Triäthylxonium-tetrafluorborat leicht zugänglich sind⁵⁾.

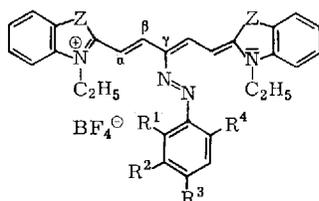
Durch Erhitzen von **1** bzw. **2** mit substituierten Benzolazomalondialdehyden **3** in Pyridin (bei **1** unter Zusatz von Piperidin) wurden durch zweifache basenkatalysierte Aldolkondensation die γ -Arylazo-pentamethincyanin-Farbstoffe **4** und **5** in durchweg guten Ausbeuten und hoher Reinheit erhalten (siehe Tab. 1, S. 1075). Die Umsetzung von **3** mit weiteren Quartärsalzen ($Z = O, Se, N-CH_3$) gelang uns bisher nicht. Die Farbstoffe **4** und **5** sind stabile kristalline Verbindungen, die sich in polaren organischen Lösungsmitteln mit tiefblauer Farbe lösen.



1: $Z = -CH=CH-$

3

2: $Z = -S-$



4: $Z = -CH=CH-$

5: $Z = -S-$

Die Farbstoffe **4** und **5** nehmen eine bemerkenswerte Stellung zwischen den Polymethincyanin- und den Azofarbstoffen ein, da sie die Strukturmerkmale beider Farbstoffklassen aufweisen. Sie sollen in Anlehnung an einen Vorschlag von Treibs und Zimmer-Galler⁶⁾ kurz als „Azocyanine“ bezeichnet werden⁷⁾.

Die Azocyanine **4** und **5** werden in Analogie zu unsubstituierten Polymethin-Farbstoffen und Azobenzol in der vermutlich stabilsten planaren *all-trans*-Konfiguration formuliert⁸⁾. Ein Beweis hierfür steht noch aus, da es nicht gelang, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle zu züchten. Aus Gründen der maximalen Mesomeriestabilisierung und infolge von Betrachtungen an Stuart-Briegleb-Kalottenmodellen wird der *all-trans*-Konfiguration der Vorzug gegenüber anderen Stereoisomeren gegeben.

⁵⁾ C. Reichardt, Liebigs Ann. Chem. **715**, 74 (1968).

⁶⁾ A. Treibs und R. Zimmer-Galler, Liebigs Ann. Chem. **627**, 166 (1959).

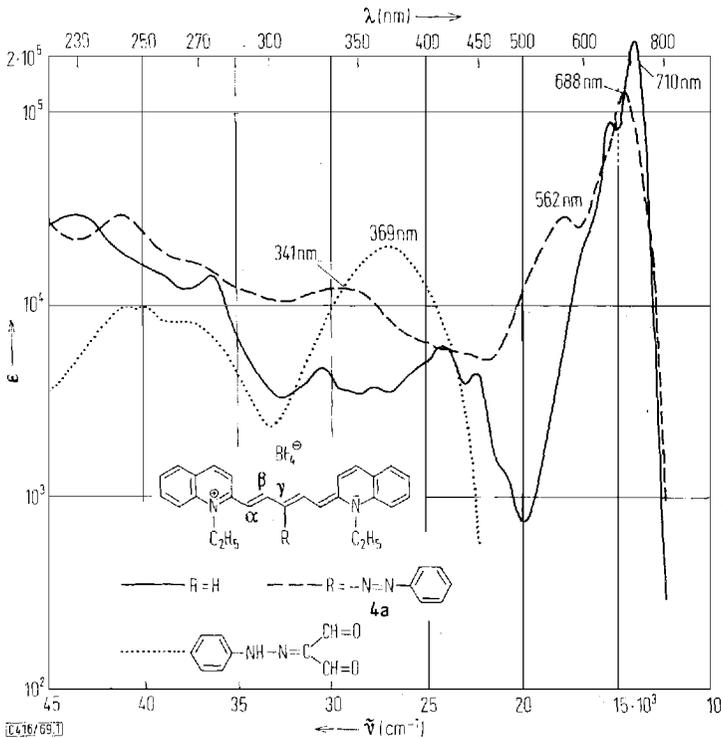
⁷⁾ Nicht zu verwechseln mit den „Azocyaninen“, bei denen Methin-Gruppen der Polymethin-Kette durch Stickstoffatome ersetzt sind.

⁸⁾ Das Vorliegen einer *all-trans*-Konfiguration bei Polymethincyaninen wurde in mindestens drei Fällen durch eine Röntgenstrukturanalyse bewiesen: ^{8a)} W. Hoppe und F. Baumgärtner, Z. Kristallogr., Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchem. **108**, 328 (1957), C. A. **51**, 17319 (1957); ^{8b)} P. J. Wheatley, J. chem. Soc. [London] **1959**, 3245, 4096; ^{8c)} G. Scheibe, W. Seiffert, G. Hohlneicher, C. Jutz und H.-J. Springer, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 5053 (s. Fußnote).

Bisher waren durch Azokupplung mit Trimethincyaninen⁶⁾ und durch Kondensation von heterocyclischen Imoniums Salzen mit 1-Methyl-2-[arylazo-formyl-methylen]-benzthiazolin⁹⁾ lediglich α -Arylazo-trimethincyanin-Farbstoffe erhalten worden.

Elektronenspektren der Azocyanine

Die angenommene Konstitution der Azocyanine **4** und **5** wird gestützt durch die weitgehende Übereinstimmung ihrer Absorptionsspektren im ultravioletten und sichtbaren Bereich mit denen der entsprechenden unsubstituierten Pentamethincyanine. Wie Abbild. 1 zeigt, weist das Spektrum des Azocyanins **4a** eine zusätzliche breite Bande bei 341 nm ($\epsilon = 13000$) auf, die dem Benzolazo-Chromophor zugeordnet werden kann (π - π^* -Absorption von *trans*-Azobenzol: 316 nm, $\epsilon = 23000$, in *n*-Hexan¹⁰⁾). Zum Vergleich ist noch das Spektrum des Benzolazomalondialdehyds angegeben.



Abbild. 1. Absorptionsspektren eines Pentamethincyanin-Farbstoffes mit (— — —) und ohne (—) γ -Benzolazo-Gruppe sowie von Benzolazomalondialdehyd (· · · · ·) in Methanol

Durch Einführung der Benzolazo-Gruppe (Substituent mit $-I$ - und $-M$ -Effekt¹¹⁾) erfährt die längstwellige Absorptionsbande des unsubstituierten Pentamethincyanin-Farbstoffs bei 710 nm eine hypsochrome Verschiebung (in Abbild. 1 um 22 nm,

⁹⁾ H. Wahl, *Chimia* [Aarau] **15**, 126 (1961); P. Lochon und H. Wahl, ebenda **19**, 218 (1965).

¹⁰⁾ DMS-UV-Atlas organischer Verbindungen, Spektrum-Nr. C 7/5, Butterworths, London, und Verlag Chemie, Weinheim 1966.

¹¹⁾ M. Syz und H. Zollinger, *Helv. chim. Acta* **48**, 383 (1965).

entsprechend 450/cm bzw. 1.3 kcal/Mol¹²⁾). Diese Verschiebung kann durch Einführung elektronenziehender Substituenten im Phenylkern der Arylazogruppe noch verstärkt, durch Einführung elektronenspendender Substituenten dagegen aufgehoben oder gar umgekehrt werden, wie die Absorptionsdaten der Azocyanine **4** und **5** in Tab. 1 zeigen.

Tab. 1. Längstwellige Absorptionsmaxima der γ -Arylazo-pentamethincyanin-tetrafluoroborate **4** und **5** in Methanol

| Verbindung | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | λ [nm] | $\epsilon \cdot 10^{-5}$ [l/Mol · cm] | $\Delta\bar{\nu}^a)$ [cm ⁻¹] |
|-----------------|---------------------------------|----------------------------------|---|----------------|-------------------|--|---|
| 4a | H | H | H | H | 688 | 1.2 | 0 |
| 4b ₁ | OCH ₃ | H | H | H | 689 | 1.3 | -20 |
| 4b ₂ | H | OCH ₃ | H | H | 683 | 1.35 | 110 |
| 4b ₃ | H | H | OCH ₃ | H | 706 | 1.1 | -370 |
| 4c ₁ | CH ₃ | H | H | H | 682 | 1.2 | 130 |
| 4c ₂ | H | CH ₃ | H | H | 685 | 1.2 | 70 |
| 4c ₃ | H | H | CH ₃ | H | 693 | 1.2 | -100 |
| 4d ₁ | H | C(CH ₃) ₃ | H | H | 682 | 1.2 | 130 |
| 4d ₂ | H | H | C(CH ₃) ₃ | H | 690 | 1.3 | -40 |
| 4e ₁ | F | H | H | H | 674 | 1.3 | 300 |
| 4e ₂ | H | H | F | H | 684 | 1.2 | 90 |
| 4f ₁ | Cl | H | H | H | 670 | 1.2 | 400 |
| 4f ₂ | H | Cl | H | H | 673 | 1.3 | 330 |
| 4f ₃ | H | H | Cl | H | 684 | 1.3 | 90 |
| 4f ₄ | Cl | H | Cl | Cl | 656 | 1.4 | 710 |
| 4g ₁ | Br | H | H | H | 667 | 1.3 | 460 |
| 4g ₂ | H | H | Br | H | 680 | -- | 180 |
| 4h ₁ | J | H | H | H | 669 | -- | 420 |
| 4h ₂ | H | H | J | H | 677 | -- | 240 |
| 4i ₁ | CF ₃ | H | H | H | 660 | 1.3 | 620 |
| 4i ₂ | H | CF ₃ | H | H | 667 | 1.3 | 460 |
| 4i ₃ | H | H | CF ₃ | H | 668 | 1.2 | 440 |
| 4k ₁ | CN | H | H | H | 654 | 1.1 | 760 |
| 4k ₂ | H | CN | H | H | 665 | 1.1 | 510 |
| 4k ₃ | H | H | CN | H | 665 | 0.8 | 510 |
| 4l ₁ | NO ₂ | H | H | H | 657 | 1.1 | 690 |
| 4l ₂ | H | NO ₂ | H | H | 665 | 0.95 | 510 |
| 4l ₃ | H | H | NO ₂ | H | 660 | 1.2 | 620 |
| 4l ₄ | NO ₂ | H | NO ₂ | H | 622 | 0.9 | 1550 |
| 4m | H | H | CH ₃ CONH | H | 694 | 1.0 | -120 |
| 4n | H | H | N=N-C ₆ H ₅ | H | 677 | 1.2 | 240 |
| 4o | H | H | COCH ₃ | H | 672 | 0.8 | 350 |
| 4p | COC ₆ H ₅ | H | H | H | 668 | 1.2 | 440 |
| 4q | H | H | CO ₂ C ₂ H ₅ | H | 669 | 1.3 | 420 |
| 4r | H | H | \ominus N(CH ₃) ₃ | H | 665 | 0.9 | 510 |
| 5a | H | H | H | H | 645 | 1.0 | 0 |
| 5b | H | H | NO ₂ | H | 617 | 1.0 | 710 |
| 5c | Cl | H | Cl | Cl | 615 | 1.4 | 760 |

a) $\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_R - \bar{\nu}_R = H$.

Diese Bandenverschiebungen lassen sich -- wie bei den γ -Nitro-pentamethincyaninen⁵⁾ -- mit einem einfachen Elektronengasmodell organischer Farbstoffe¹³⁾, bei denen die π -Elektronenzustände durch eindimensionale Elektronenwellen entlang der Molekülkette approximiert werden, qualitativ verstehen. Danach führt der Ersatz oder die Substitution der mittleren Methingruppe einer Polymethinkette durch

12) $\Delta E_T = E_T^R - E_T^{R=H}$; E_T („transition energy“ in kcal/Mol) = $h \cdot c \cdot \bar{\nu} \cdot N_L = 2.859 \cdot 10^{-3} \cdot \bar{\nu}$ [cm⁻¹].

13) H. Kuhn, Angew. Chem. **71**, 93 (1959); Fortschr. Chem. org. Naturstoffe [Wien] **16**, 169 (1958), **17**, 404 (1959); H. Kuhn, Die Methode des Elektronengases, Vorträge am Internat. Ferienkurs über die Theorie der π -Elektronensysteme, Konstanz, September 1963.

elektronegativeren Atome bzw. Atomgruppen zu einer hypsochromen Verschiebung, wenn die Zahl j der Doppelbindungen entlang der Polymethinkette zwischen den terminalen Stickstoffatomen eine gerade Zahl, zu einer bathochromen Verschiebung, wenn j eine ungerade Zahl ist.

Bei den Pentamethincyaninen **4** bzw. **5** ($j = 4$) wird durch Einführung des elektronegativen Benzolazorestes in die γ -Methingruppe infolge eines Gewinns an Coulomb-Energie die Energie des obersten besetzten π -Elektronenzustandes erniedrigt, da in der Kettenmitte eine hohe π -Elektronendichte vorhanden ist (Bauch der Elektronenwelle). Das Energieniveau des untersten unbesetzten π -Elektronenzustandes wird dagegen durch Substitution kaum beeinflusst, da die π -Elektronendichte in Kettenmitte gering ist (Knoten der Elektronenwelle). Insgesamt wird die Energiedifferenz zwischen höchstem besetzten und nächsthöherem unbesetzten Energieniveau beim Übergang zum Azocyanin vergrößert mit einer hypsochromen Verschiebung der zugehörigen π - π^* -Absorptionsbande als Folge (vgl. hierzu auch Abbild. 7).

Elektronenziehende Substituenten im Benzolkern der Benzolazogruppe erhöhen noch die Elektronegativität der γ -Methingruppe, was die hypsochrome Verschiebung vergrößert (s. Tab. 1, z. B. **4a** \rightarrow **4i**₃ \rightarrow **4l**₃). Elektronenabgebende Substituenten machen die Arylazogruppe elektropositiver. Dies bewirkt eine Destabilisierung des obersten besetzten π -Elektronenzustandes und wird durch eine bathochrome Verschiebung der längstwelligeren Bande relativ zur Bande des unsubstituierten Azocyanins angezeigt (s. Tab. 1, z. B. **4a** \rightarrow **4d**₂ \rightarrow **4b**₃).

Die Azocyanine **4** und **5** weisen in Methanol bei Raumtemperatur keine oder nur eine äußerst schwache Fluoreszenz auf¹⁴⁾. Als Sensibilisatoren für photographische Schichten dürfte ihnen daher keine Bedeutung zukommen.

Hammett-Korrelationen

Da in erster Näherung angenommen werden kann, daß die konjugative Wechselwirkung zwischen Polymethincyanin-System und Benzolkern der Arylazogruppe gering ist, ist zu erwarten, daß der aus Tab. 1 ersichtliche Zusammenhang zwischen der Elektronegativität der Substituenten R und der Wellenzahlverschiebung $\Delta\tilde{\nu}$ seinen quantitativen Ausdruck in einer Hammett-Korrelation finden sollte.

Für die spektrale Anregung substituierter Farbstoffe läßt sich die *Hammett-Beziehung* wie folgt formulieren^{15, 16)}:

$$\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}^R - \tilde{\nu}^{R=H} = \sigma_R \cdot \rho \quad (1)$$

(σ_R = Substituentenkonstante; ρ = Reaktionskonstante, hier besser als „Absorptionskonstante“ zu bezeichnen)

Die von Gleichung (1) geforderte lineare Beziehung zwischen $\Delta\tilde{\nu}$ und σ_R wird bei den Azocyaninen **4** tatsächlich gefunden. In Abbild. 2 sind die in Tab. 1 angegebenen Verschiebungen (bzw. die entsprechenden Differenzen der Übergangsennergien ΔE_T ¹²⁾) für fünfzehn p -substituierte Azocyanine **4** gegen σ_{para} aufgetragen.

¹⁴⁾ Für die Fluoreszenzmessungen danken wir Herrn Doz. Dr. K. H. Drexhage vom Physikalisch-chemischen Institut der Univ. Marburg.

¹⁵⁾ P. R. Wells, Linear Freq Energy Relationships, Academic Press, London, New York 1968; Chem. Reviews **63**, 171 (1963).

¹⁶⁾ F. Gerson und E. Heilbronner, Helv. chim. Acta **41**, 2332 (1958), **42**, 1877, 1909 (1959); E. Heilbronner, Tetrahedron [London] **19**, Suppl. **2**, 289 (1963), insbes. S. 303.

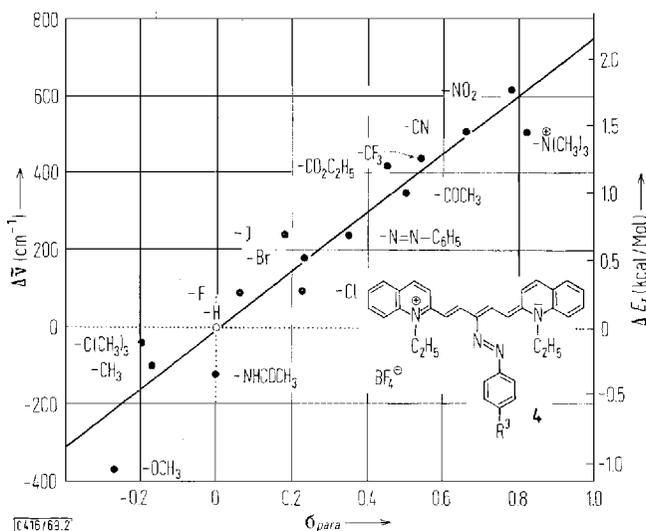


Abbildung 2. Verschiebungen $\Delta\bar{\nu}$ der längstwelligsten Absorptionsbande *p*-substituierter γ -Arylazocyanine **4** relativ zur entsprechenden Bande der unsubstituierten Verbindung **4a** in Abhängigkeit von den Hammettschen σ_{para} -Konstanten der Substituenten R^3 . Lösungsmittel: CH_3OH . — Die σ_{para} -Werte sind l. c.¹⁷⁾, der σ -Wert der Benzolazo-Gruppe l. c.¹¹⁾ entnommen

Die Gerade gehorcht der durch Ausgleichsrechnung ermittelten Gleichung (2):

$$\Delta\bar{\nu}(R_{para}) = (767 \cdot \sigma_{para} - 9) \text{ cm}^{-1} \quad (2)$$

Pro σ -Einheit ergibt sich eine Wellenzahlverschiebung von 767/cm (ca. 35 nm). Das entspricht einer Änderung der Anregungsenergie um 2,2 kcal/Mol.

Die Streuung um die Ausgleichsgerade beträgt bei 13 Freiheitsgraden (15 Wertepaaren) $s^2 = 7056 \text{ (cm}^{-1})^2$, entsprechend einer Standardabweichung $s = 84/\text{cm}$ (ca. 4 nm). Damit geht die gefundene Gerade nicht signifikant am Nullpunkt ($R = H$; $\sigma = 0$) vorbei, so daß Gleichung (2) der erwarteten Funktion (1) mit $\rho = 767/\text{cm}$ entspricht. Mit einem Korrelationskoeffizienten $r = 0.956$ ist die Korrelation nach einer Bewertung von Jaffé¹⁸⁾ als befriedigend zu bezeichnen.

Ganz analoge lineare Beziehungen zwischen $\Delta\bar{\nu}$ und σ_R wurden bei den in *meta*- (Gleichung (3)) und in *ortho*-Stellung (Gleichung (4)) des Benzolkerns substituierten Azocyaninen **4** ermittelt:

$$\Delta\bar{\nu}(R_{meta}) = (599 \cdot \sigma_{meta} + 130) \text{ cm}^{-1} \quad (3)$$

(7 Wertepaare; $s = 66/\text{cm}$ (ca. 3 nm); $r = 0.952$)

$$\Delta\bar{\nu}(R_{ortho}) = (676 \cdot \sigma_{para} + 238) \text{ cm}^{-1} \quad (4)$$

(10 Wertepaare; $s = 69/\text{cm}$ (ca. 3 nm); $r = 0.963$)

Aus den ρ -Werten der Gleichungen (2) bis (4) folgt, daß die längstwellige Absorptionsbande der Azocyanine **4** am empfindlichsten auf eine *para*-Substitution anspricht ($p > o > m$). Bemerkenswert ist, daß Gleichung (4) unter der Voraussetzung erhalten

¹⁷⁾ D. H. McDaniel und H. C. Brown, J. org. Chemistry **23**, 420 (1958).

¹⁸⁾ H. H. Jaffé, Chem. Reviews **53**, 191 (1953).

wurde, daß für alle *ortho*-ständigen Substituenten $R^1 \sigma_{ortho}$ gleich σ_{para} gesetzt werden darf. Da die *ortho*-Substituenten R^1 hinreichend weit vom „Absorptionszentrum“, dem Polymethincyanin-System, entfernt sind, um eine sterische Wechselwirkung auszuschließen, erscheint diese Voraussetzung vernünftig¹⁹⁾. Aus der Gleichung (4) entsprechenden befriedigenden Korrelation folgt, daß die σ_{para} -Werte das Verhältnis der elektronischen Effekte der *ortho*-Substituenten zueinander richtig wiedergeben, nicht aber deren absoluten Betrag. Die Ausgleichsgerade geht signifikant am Nullpunkt ($R = H$; $\sigma = 0$) vorbei: die σ_{para} -Werte sind zu niedrig. Verschiebt man die Ausgleichsgerade parallel, so daß sie durch den Nullpunkt geht, kann man σ_{ortho} -Werte ablesen, die den Einfluß der *ortho*-Substituenten auf das Absorptionsverhalten der Azocyanine nun auch quantitativ richtig wiedergeben. Diese σ_{ortho} -Werte sind in Tab. 2 aufgeführt.

Tab. 2. σ_{ortho} -Werte²²⁾

| R_{ortho} | $[\sigma_{ortho}]_{CH_3OH}^a)$ | $[\sigma_{ortho}^0]_{H_2O}^b)$ | $[\sigma_{ortho}^-]_{DMSO}^c)$ |
|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| H | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| OCH ₃ | 0.08 | -0.034 | 0.37 |
| CH ₃ | 0.18 | — | 0.13 |
| F | 0.41 | 0.596 | 0.29 |
| J | 0.53 | 0.545 | 0.64 |
| Cl | 0.58 | 0.540 | 0.50 |
| Br | 0.58 | 0.570 | 0.55 |
| COC ₆ H ₅ | 0.81 | — | 0.93 |
| CF ₃ | 0.89 | — | 0.81 |
| CN | 1.01 | 1.080 | 1.18 |
| NO ₂ | 1.13 | 1.247 | — |

a) Aus den Absorptionsdaten *ortho*-substituierter Azocyanine **4** berechnet.

b) Nach *Maremae*²⁰⁾.

c) Nach *Tribble* und *Traynham*²¹⁾.

Sie stehen in mäßiger Übereinstimmung mit σ_{ortho}^0 -Werten, die kürzlich von *Maremae*²⁰⁾ aus kinetischen Daten der alkalischen Hydrolyse von Aryltosylaten und aus pK_s -Werten von Phenolen und Anilinium-Ionen berechnet wurden, sowie mit σ_{ortho}^- -Werten, die von *Tribble* und *Traynham*²¹⁾ aus NMR-Messungen *ortho*-substituierter Phenole in Dimethylsulfoxid ermittelt wurden (Tab. 2, Spalten 3 und 4)²²⁾.

Die Azocyanine gestatten es, σ -Konstanten auf UV-spektroskopischem Wege zu ermitteln. Korrelationen zwischen UV-spektroskopischen Daten und Hammett-Konstanten wurden bisher nur an wenigen Beispielen gefunden^{5, 15, 16)}. Eine zusammenfassende Darstellung soll an anderer Stelle erfolgen.

Säure-Base-Eigenschaften der Azocyanine

Die Azocyanine **4** stehen in saurem Medium mit ihren konjugaten Säuren in einem Säure-Base-Gleichgewicht. Wie Abbild. 3 zeigt, wird die Umwandlung der Base in ihre konjugate Säure bei abnehmendem pH-Wert vom Verschwinden der

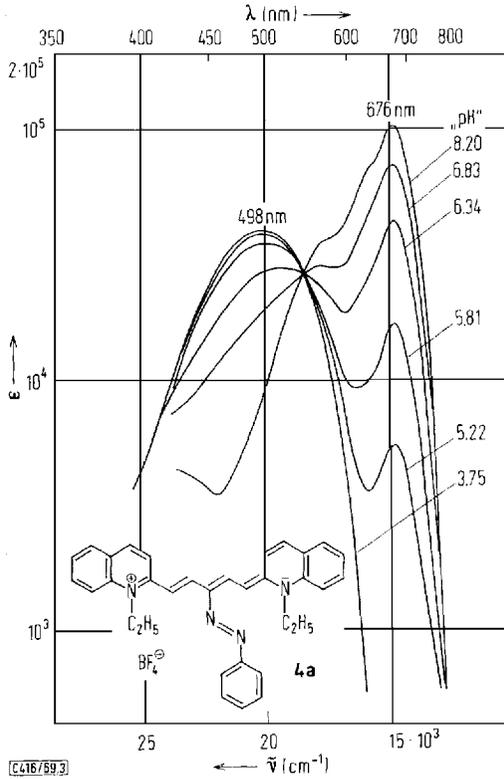
¹⁹⁾ Befinden sich die Substituenten unter Ausschaltung der Arylazo-Gruppe direkt an der Polymethinkette, so ist die Hammett-Korrelation viel schlechter⁵⁾.

²⁰⁾ *V. Maremae*, Reakts. Sposobnost Org. Soedin. **4**, 96 (1967), C. A. **69**, 76486 (1968).

²¹⁾ *M. T. Tribble* und *J. G. Traynham*, J. Amer. chem. Soc. **91**, 379 (1969).

²²⁾ Eine Zusammenstellung weiterer σ_{ortho} -Werte siehe bei ^{22a)} *M. Charton*, J. Amer. chem. Soc. **86**, 2033 (1964); **91**, 6649 (1969); ^{22b)} l. c. 15); ^{22c)} l. c. 21).

längstwelligen Absorptionsbande bei 676 nm und dem Aufbau einer neuen Bande bei 498 nm unter Ausbildung eines isosbestischen Punktes begleitet, was einen Farbumschlag von Tiefblau nach Rot bedingt. Dieser Farbumschlag ist reversibel.



Abbild. 3. Absorptionskurven des γ -Benzolazo-pentamethincyanin-tetrafluorborats **4a** in Methanol/Wasser (1 : 1) bei verschiedenen „pH“-Werten

Nach einem von *Scheibe* und Mitarbb.²³⁾ angegebenen Auswerteverfahren wurden auf optischem Wege die pK'_s -Werte von sechs *p*-substituierten Azocyaninen **4** bestimmt (Tab. 3).

Tab. 3. pK'_s -Werte *p*-substituierter Azocyanine **4** ($R^1=R^2=R^4=H$) in Methanol/Wasser (1 : 1) bei 25°

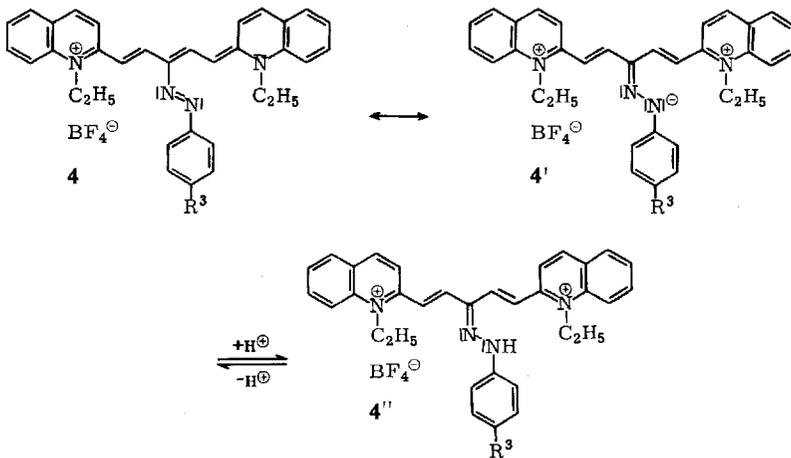
| Verbindung | R^3 | pK'_s | $\Delta pK'_s$ ^{a)} |
|------------------------|----------------------------------|---------|------------------------------|
| 4b ₃ | OCH ₃ | 5.9 | -0.5 |
| 4d ₂ | C(CH ₃) ₃ | 6.2 | -0.2 |
| 4c ₃ | CH ₃ | 6.2 | -0.2 |
| 4a | H | 6.4 | 0.0 |
| 4f ₃ | Cl | 6.4 | 0.0 |
| 4o | COCH ₃ | 7.0 | 0.6 |

a) $\Delta pK'_s = pK'_s{}^R - pK'_s{}^{R=H}$

²³⁾ J. Eggers, R. Posse und G. Scheibe, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **58**, 731 (1954).

Da sich die Azocyane nicht in wäßrigen Puffern lösen, wurden die Messungen in Methanol/Wasser (1:1) vorgenommen. Da der Methanol-Zusatz den pH-Wert der Pufferlösungen verändert, wurden alle Lösungen einer pH-Kontrolle mit einer Glaselektrode unterzogen. Die Bestimmung des pH-Wertes einer nicht rein wäßrigen Lösung mit einer Glaselektrode ist problematisch²⁴. Daher sind die gemessenen pH-Werte nicht als absolut, sondern nur innerhalb einer Meßreihe relativ zueinander als exakt zu betrachten. Folglich sind auch die ermittelten pK'_s -Werte keine absoluten Werte, sondern geben nur die Aciditätsreihenfolge und ihre graduelle Abstufung an.

In Analogie zum 1-Benzolazo-azulen¹⁶⁾ und zum *trans*-Azobenzol^{25, 26)} ist anzunehmen, daß sich das Proton an das einsame Elektronenpaar jenes Stickstoffatoms der Azo-Gruppe anlagert, für das die nachfolgenden HMO-Rechnungen die höhere π -Elektronendichte nachweisen. Dies ist für das zum Benzolkern α -ständige Stickstoffatom der Fall.



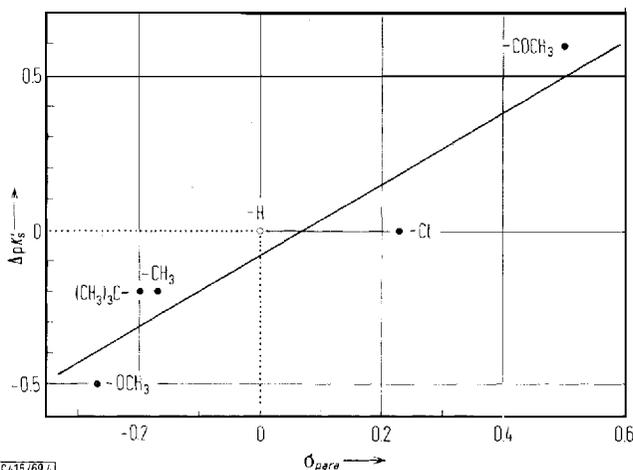
Die Bevorzugung des α -ständigen Stickstoffatoms bei der Protonierung läßt sich durch die Beteiligung der mesomeren Grenzstruktur 4' symbolisieren. Damit übereinstimmend folgt aus Tab. 3, daß die Einführung eines elektronegativen Substituenten (z. B. $R^3 = \text{COCH}_3$) in den Benzolkern, die den Beitrag der Grenzstruktur 4' vermehrt, zur Erhöhung der Basizität des α -ständigen Stickstoffatoms führt. Die konjugate Säure 4'' ist dann eine schwächere Säure (höherer pK'_s -Wert von 4o) als die des unsubstituierten Azocyans 4a. Umgekehrt erniedrigen elektroneispendende Substituenten (z. B. $R^3 = \text{OCH}_3$) den pK'_s -Wert des Azocyans.

Diese Zusammenhänge sollten ihren quantitativen Ausdruck in einer Hammett-Korrelation finden. In Abbild. 4 sind die $\Delta pK'_s$ -Werte der Tab. 3 für die *p*-substituierten Azocyane 4 in Abhängigkeit von den σ_{para} -Werten der Substituenten R^3 dargestellt.

²⁴⁾ K. Schwabe, Fortschritte der pH-Meßtechnik, 3. Aufl., Verlag Th. Steinkopff, Dresden, Leipzig 1963.

²⁵⁾ E. Haselbach und E. Heilbronner, Tetrahedron Letters [London] 1967, 4531.

²⁶⁾ M. A. Hoefnagel, A. van Veen und B. M. Wepster, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 88, 562 (1969).



Abbild. 4. $\Delta pK'_s$ -Werte der konjugaten Säuren **4'** der *p*-substituierten Azocyanine **4** in Abhängigkeit von den Hammettschen σ_{para} -Werten¹⁷⁾ der Substituenten R^3 . Lösungsmittel: CH_3OH/H_2O (1:1)

Die Gleichung der Ausgleichsgeraden lautet:

$$\Delta pK'_s = 1.17 \cdot \sigma_{para} - 0.08 \quad (5)$$

(5 Wertepaare; $s = 0.15$; $r = 0.946$).

Pro σ -Einheit ergibt sich eine pK'_s -Verschiebung um 1.17 Einheiten.

Um den Ort der Protonierung auf andere Weise sicherzustellen, wurde versucht, durch Alkylierung der Azocyanine mit Triäthylloxonium-tetrafluorborat eine den konjugaten Säuren analoge *N*-Äthylverbindung darzustellen. Beim Zusatz des Oxoniumsalzes zu einer Lösung von **4a** in Chloroform findet zwar ein Farbumschlag von Blau nach Rot statt, der aber durch HBF_4 -Spuren (Hydrolyse des feuchtigkeitsempfindlichen Oxoniumsalzes) vorgetäuscht wird, da nach Zusatz der Hünig-Base Äthyl-diisopropyl-amin²⁷⁾ die Blaufärbung sofort zurückkommt. Setzt man der Farbstofflösung von vornherein Äthyl-diisopropyl-amin zu, wird bei Zugabe des Oxoniumsalzes keine Reaktion beobachtet.

Wegen des deutlichen reversiblen Farbumschlages von Blau nach Rot und der hohen Extinktion der entsprechenden Absorptionsbanden sind die Azocyanine als Indikatoren für Säure-Base-Titrationen in wäßrigen und nichtwäßrigen Medien geeignet.

LCAO-HMO-Berechnungen

(zusammen mit *H. D. Försterling*²⁸⁾)

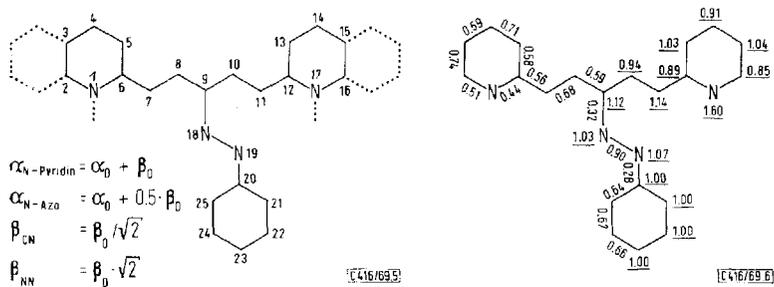
Das π -Elektronensystem des Azocyanins **4a** wurde nach der LCAO-HMO-Methode²⁹⁾ berechnet. Einem Stickstoffatom der Azogruppe (N-Azo) steht sein freies Elektronenpaar ganz zur Verfügung, während das freie Elektronenpaar bei einem

²⁷⁾ Äthyl-diisopropyl-amin addiert zwar H^{\oplus} , aber nicht $C_2H_5^{\oplus}$: *S. Hünig* und *M. Kiessel*, Chem. Ber. **91**, 380 (1958).

²⁸⁾ Physikalisch-chemisches Institut der Univ. Marburg.

²⁹⁾ *E. Heilbronner* und *H. Bock*, Das HMO-Modell und seine Anwendung, Verlag Chemie, Weinheim 1968.

Stickstoffatom der heterocyclischen Endgruppen (N-Pyridin) vom aliphatischen Rest (Äthylgruppe) beansprucht wird. Die potentielle Energie eines am N-Pyridin befindlichen π -Elektrons ist daher niedriger als die potentielle Energie eines π -Elektrons am N-Azo. Deshalb wurde für ein Stickstoffatom in einer der heterocyclischen Endgruppen das Coulomb-Integral $\alpha_{\text{N-Pyridin}} = \alpha_0 + \beta_0$, für ein Azo-Stickstoffatom der Wert $\alpha_{\text{N-Azo}} = \alpha_0 + 0.5 \beta_0$ zugrundegelegt (α_0 = Coulomb-Integral für ein Kohlenstoffatom, β_0 = Resonanz-Integral für eine CC-Eineinhalbfachbindung). Die Bindungslängen zwischen den Kohlenstoffatomen wurden als gleich angenommen, für die Resonanz-Integrale der CN- bzw. der NN-Bindungen wurden die Werte $\beta_{\text{CN}} = \beta_0/\sqrt{2}$ und $\beta_{\text{NN}} = \beta_0 \cdot \sqrt{2}$ gewählt¹⁶⁾. Die der Rechnung zugrundegelegte Molekülstruktur ist in Abbild. 5 dargestellt. Die punktierten Benzolkerne der heterocyclischen Endgruppen wurden vernachlässigt, da anzunehmen ist, daß sie die Lichtabsorption des Azocyanins nur wenig beeinflussen. Die π -Elektronenverteilung sowie die Bindungsordnungen im Elektronen-Grundzustand gehen aus Abbild. 6 hervor.



Abbild. 5 (links). Der HMO-Rechnung zugrundegelegte Molekülstruktur (25 Zentren, 27 Bindungen, 26 π -Elektronen), Coulomb-Integrale α der Heteroatome und Resonanz-Integrale β der CN- und NN-Bindungen

Abbild. 6 (rechts). Moleküldiagramm des vereinfachten Azocyanins **4a** im Elektronen-Grundzustand. π -Elektronen-Bindungsordnungen zwischen den Atomen i und j (p_{ij}) und Anzahl der π -Elektronen am Atom i (q_i) (unterstrichen)

Aus dem Moleküldiagramm in Abbild. 6 ersieht man, daß die π -Elektronenzahl am dem Benzolkern benachbarten Stickstoffatom (Atom Nr. 19) größer ist als am folgenden Stickstoffatom (Atom Nr. 18); damit wird verständlich, daß die Protonierung am Stickstoffatom Nr. 19 erfolgt.

Die π -Elektronen-Bindungsordnungen aller CC-Bindungen liegen zwischen 0.6 und 0.7. Die CN-Bindungsordnungen sind deutlich kleiner, d.h. die CN-Bindungen sind wesentlich länger als die CC-Bindungen. Die NN-Bindungsordnung ist merklich größer als die der CC-Bindungen, die NN-Bindung ist somit kürzer als eine CC-Bindung. Dieses Ergebnis stimmt befriedigend mit den eingangs gemachten Annahmen überein: CC-Bindungen gleich lang, CN-Bindungen länger, NN-Bindung kürzer als CC-Bindung.

In Abbild. 7 sind für das nach Abbild. 5 vereinfachte Azocyanin **4a** und das entsprechende unsubstituierte Pentamethincyanin (ohne Benzolazo-Gruppe) die berechneten Energieniveaus und die LCAO-Koeffizienten der obersten besetzten und der ersten unbesetzten Zustände dargestellt; das Pentamethincyanin wurde mit demselben Parameter-Satz wie das Azocyanin berechnet.

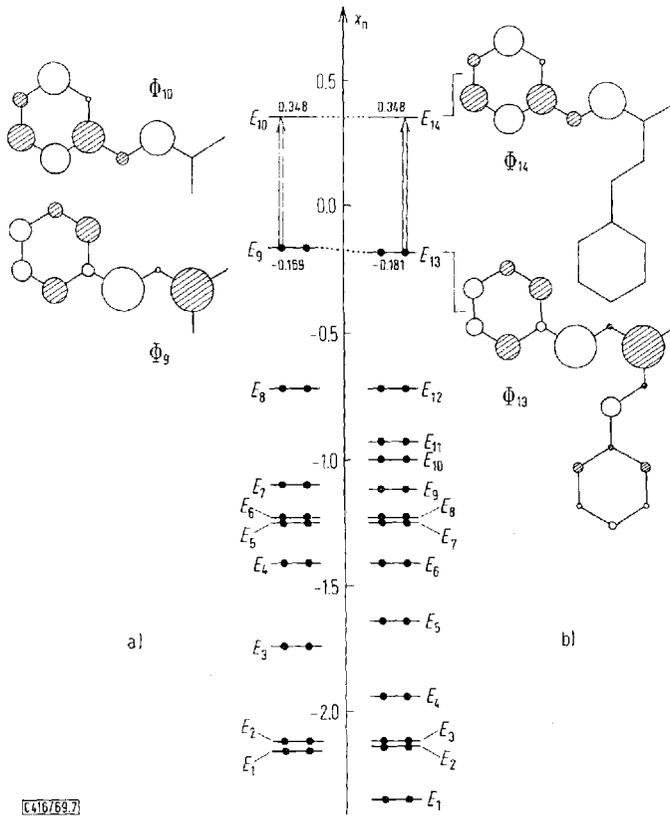


Abbildung 7. Pentamethincyanin-Farbstoff mit (b) und ohne (a) γ -Benzolazo-Gruppe (vgl. Abbild. 5). Schemata der Energieniveaus E_n ($n = 1$ bis 10 bei (a); $n = 1$ bis 14 bei (b)) und graphische Darstellung der Koeffizienten c_{ni} der Linearkombinationen Φ_n ($n = 9$ und 10 für (a); $n = 13$ und 14 für (b)). $x_n = -[(E_n - \alpha_0)/\beta_0]$. Die Radien der Kreise entsprechen dem Betrag der Koeffizienten c_{ni} , das relative Vorzeichen ist durch die Schraffierung gekennzeichnet. Wegen der Symmetrie des Pentamethincyanin-Systems wurde die rechte Formelhälfte teilweise weggelassen

Die Energien der ersten unbesetzten Zustände beider Farbstoffmoleküle sind gleich groß (E_{10} bzw. E_{14}), die Energie des obersten besetzten Zustandes des Azocyanins ist gegenüber der des unsubstituierten Pentamethincyanins geringfügig erniedrigt (E_9 bzw. E_{13}). Die damit verbundene Erhöhung der Anregungsenergie steht in Übereinstimmung mit der experimentell gefundenen hypsochromen Verschiebung der längstwelligsten Bande bei Einführung der Benzolazo-Gruppe in das Pentamethincyanin (vgl. Abbild. 1). Zum quantitativen Vergleich wurde das Resonanz-Integral β_0 so angepaßt, daß im Falle des Pentamethincyanins die längstwellige Bande richtig wiedergegeben wird; mit $\lambda_{\text{exp}} = 710$ nm (in Methanol) und $\Delta E = 0.517 \beta_0$ (Abbild. 7a) ergibt sich $\beta_0 = 3.38$ eV. Mit diesem Wert errechnet sich die Anregungsenergie des Azocyanins (Abbild. 7b) zu $\Delta E = 0.529 \beta_0 = 1.79$ eV, entsprechend einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{ber}} = 693$ nm.

Diese hypsochrome Verschiebung um $\Delta\lambda = 17$ nm bei Einführung der γ -Benzolazo-Gruppe ist damit viel kleiner als beim Ersatz der γ -Methingruppe durch ein Stickstoffatom (Übergang zum „Azacyanin“⁷⁾; $\Delta\lambda_{\text{ber}} = 110$ nm). Die entsprechenden experimentellen Werte für diese hypsochromen Verschiebungen stehen mit $\Delta\lambda = 22$ nm (γ -Benzolazo-pentamethincyanin **4a**; s. Tab. 1: $\Delta\lambda = 710 - 688$ nm) und $\Delta\lambda = 114$ nm (γ -Aza-pentamethincyanin; $\Delta\lambda = 710 - 596$ nm¹³⁾) in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten.

Allerdings wird die bei Protonierung des Azocyanins beobachtete hypsochrome Verschiebung der längstwelligen Bande um 185 nm (in Methanol) durch die HMO-Rechnung mit entsprechend angepaßtem Parameter-Satz ($\alpha_{\text{N-Azo}} = \alpha_{\text{N-Pyridin}} = \alpha_0 + \beta_0$ für Atom Nr. 19) nur schlecht wiedergegeben. Die experimentell gefundene Verschiebung ist sechsmal größer als die berechnete Verschiebung (30 nm). Diese Diskrepanz kann auch nicht durch eine Änderung des Parameter-Satzes in einem sinnvollen Bereich behoben werden. Allerdings kann eine Änderung der zugrundegelegten *all-trans*-Konfiguration des Azocyanins bei Protonierung nicht ausgeschlossen werden. Eine zweifache Protonierung des Azocyanins ist mit Sicherheit auszuschließen, da der der hypsochromen Verschiebung um 185 nm entsprechende Farbumschlag bereits bei pH-Werten von ca. 5 bis 6 erfolgt. Das unsubstituierte Pentamethincyanin wird erst bei wesentlich niedrigeren pH-Werten ($\text{pH} < 2$) protoniert. Daraus ist zu schließen, daß eine Protonierung nur an der Benzolazo-Gruppe erfolgen kann.

Aus Abbild. 7b) folgt ferner, daß die Konjugation des Benzolazo-Restes mit dem Pentamethincyanin-System gering ist, da die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten eines Elektrons der Energie E_{13} bzw. E_{14} an den Atomen dieses Restes nur gering bzw. gleich Null sind. Ein Substituent R im Benzolkern des Benzolazo-Restes beeinflusst daher die Energie des Niveaus E_{13} nur geringfügig auf konjugativem, mehr auf induktivem Wege. Hieraus erklärt sich die nach den Gleichungen (2) bis (4) befriedigende Korrelation zwischen der substitutionsbedingten Verschiebung der längstwelligen Bande des Azocyanins und den Hammett-Konstanten, da bei starker konjugativer Wechselwirkung zwischen Substituenten und Reaktionszentrum (bzw. „Absorptionszentrum“) die Hammett-Konstanten in der Regel modifiziert werden müssen¹⁵⁾.

Die theoretischen und experimentellen Ergebnisse über den Substituenteneinfluß auf das Absorptionsspektrum der Azocyanine stehen in Übereinstimmung mit einer von Gerson und Heilbronner¹⁶⁾ formulierten Regel, nach der (+I)-aktive Substituenten eine bathochrome, (-I)-aktive Substituenten eine hypsochrome Verschiebung der längstwelligen Bande bewirken, wenn die Promotion eines Elektrons von E_n nach E_{n+1} mit einer Abnahme der π -Elektronendichte q_i am Substitutionsort i verbunden ist.

Die numerischen Rechnungen wurden mit dem elektronischen Rechenautomaten Telefunken TR 4 der Zentralen Rechenanlage an der Univ. Marburg (Leiter Prof. Dr. H. Niemeyer) durchgeführt. Für die Unterstützung unserer Arbeit danken wir außerdem dem Fonds der Chemischen Industrie und der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen.

Beschreibung der Versuche

Die *Schmelzpunkte* sind korrigiert und wurden auf dem Kofler-Mikroheiztisch (Fa. Reichert, Wien) bestimmt. — Die *Elementaranalysen* wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium A. Bernhardt, Elbach, und von Herrn Dr. H. Klamburg, Marburg, ausgeführt. Die Verbrennung der Tetrafluorborate erfolgte nach Zusatz von V_2O_5 . — Die *UV-Spektren* wurden mit dem Gerät Beckman DK-2 aufgenommen (bei 20°; $c = 1-5 \cdot 10^{-5}$ m in Methanol; Reinigung des Methanols durch Trocknung mit Aluminiumamalgam und Destillation über Sulfanilsäure nach Wolf und Trieschmann³⁰⁾). — Die *pH-Messungen* erfolgten bei 23° mit einer Glaselektrode und dem Präzisions-Potentiometer E 353 der Metrohm AG, Herisau/Schweiz. Die wäßrigen Pufferlösungen wurden nach Angaben im *Küster-Thiel-Fischbeck*³¹⁾ hergestellt. — Alle *Einwaagen* unter 5 mg wurden mit der Mikrowaage M 5 der Fa. E. Mettler, Zürich, vorgenommen. — Zur *dünnschichtchromatographischen Prüfung* dienten Eastman Chromagram Sheets (Kieselgel Typ K 301 V) und DC-Karten „Riedel“ (Kieselgel SI), Fließmittel Methanol oder Dimethylformamid/Benzol 1 : 10.

γ -Benzolazo-bis-[1-äthyl-chinoly-(2)]-pentamethincyanin-tetrafluorborat (4a): 2.59 g (10.0 mMol) 2-Methyl-1-äthyl-chinolinium-tetrafluorborat⁵⁾ (1), 1.00 g (5.7 mMol) Benzolazomalondialdehyd²⁾ und 0.5 ccm Piperidin werden in 25 ccm Pyridin 2 Stdn. unter Rühren bei 100° gehalten. Nach 12stdg. Stehenlassen im Kühlschrank wird der Niederschlag abfiltriert, mehrmals mit Äther gewaschen und getrocknet. Man erhält 1.60 g (56%) olivgrüne feine verfilzte Nadeln, die durch zweimalige Heißextraktion mit Aceton (jeweils 70 ccm) gereinigt werden. Schmp. 240–241°.

$C_{33}H_{31}N_4]BF_4$ (570.5) Ber. C 69.48 H 5.48 N 9.82 Gef. C 69.37 H 5.77 N 9.64
UV (CH₃OH): λ_{max} (log ϵ) 688 (5.08), 562 (4.46), 341 (4.14), 242.5 nm (4.48).

Analog wurden die in Tab. 4 aufgeführten γ -Arylazo-pentamethincyanin-tetrafluorborate erhalten.

γ -Benzolazo-bis-[3-äthyl-benzothiazolyl-(2)]-pentamethincyanin-tetrafluorborat (5a): 2.65 g (10.0 mMol) 2-Methyl-3-äthyl-benzothiazolium-tetrafluorborat⁵⁾ (2) und 1.00 g (5.7 mMol) Benzolazomalondialdehyd²⁾ werden in 25 ccm Pyridin 2 Stdn. unter Rühren auf 100° gehalten. Nach 24stdg. Stehenlassen im Kühlschrank wird der Niederschlag abfiltriert, mehrmals mit Äther gewaschen und getrocknet. Man erhält 0.37 g grüne Kristalle. Einengen der Mutterlauge liefert weitere 0.15 g. Gesamtausbe. 0.52 g (18%). Nach Heißextraktion mit Chloroform und Aceton blaugrüne Nadeln vom Schmp. 257–259°.

$C_{29}H_{27}N_4S_2]BF_4$ (582.5) Ber. C 59.79 H 4.67 N 9.62 Gef. C 60.07 H 4.27 N 8.66
UV (CH₃OH): λ_{max} (log ϵ) 645 (5.02), 607 (5.00), 366 nm (3.89).

Analog wurden die in Tab. 5 aufgeführten γ -Arylazo-pentamethincyanin-tetrafluorborate erhalten.

Bestimmung der pK'_s -Werte der γ -Arylazo-pentamethincyanin-tetrafluorborate 4: Ca. 1 mg des *Azocyanins* wird in ein 100-ccm-Meßkölbchen eingewogen. Nach Auffüllen mit Methanol werden von dieser Stammlösung jeweils 10 ccm in ein 25-ccm-Meßkölbchen übergeführt, mit 2.5 ccm Methanol versetzt und mit Pufferlösung bis zum Eichstrich aufgefüllt. Die nach dem Umschütteln eingetretene Volumenkontraktion wird mit Pufferlösung ausgeglichen. Man wählt für jeden Farbstoff eine oder mehrere geeignete Wellenlängen aus (die Differenzen

³⁰⁾ K. L. Wolf und H. G. Trieschmann, *Praktische Einführung in die physikalische Chemie*, 2. Aufl., S. 246, Verlag J. A. Barth, Leipzig 1951.

³¹⁾ F. W. Küster, A. Thiel und K. Fischbeck, *Logarithmische Rechentafeln*, 100. Aufl., Verlag W. de Gruyter & Co., Berlin 1965.

Tab. 4. γ -Arylazo-bis-[1-äthyl-chinoly]-2]-pentamethincyanin-tetrafluorborate 4

| | -bis-[1-äthyl-chinoly]-2]- pentamethincyanin- tetrafluorborat | Schmp. (% Ausb.) | Summenformel (Mol.-Gew.) | Analysen | | | |
|-----------------|--|---------------------------------|--|--------------------------|--------------|----------------|----------------|
| | | | | C | H | N | Cl |
| 4b ₁ | γ -[2-Methoxy-benzolazo]- | 211 – 212 ^{a)} (43) | C ₃₄ H ₃₃ N ₄ O]BF ₄ (600.5) | Ber. 68.01 Gef. 68.13 | 5.54 5.51 | 9.33 9.29 | — |
| 4b ₂ | γ -[3-Methoxy-benzolazo]- | 224 – 225 ^c (62) | C ₃₄ H ₃₃ N ₄ O]BF ₄ (600.5) | Ber. 68.01 Gef. 68.23 | 5.54 5.62 | — | — |
| 4b ₃ | γ -[4-Methoxy-benzolazo]- | 248 – 249 ^o (72) | C ₃₄ H ₃₃ N ₄ O]BF ₄ (600.5) | Ber. 68.01 Gef. 68.35 | 5.54 5.75 | 9.33 9.32 | — |
| 4c ₁ | γ - <i>o</i> -Toluolazo- | 238 ^c (68) | C ₃₄ H ₃₃ N ₄]BF ₄ (584.5) | Ber. 69.87 Gef. 69.79 | 5.69 5.75 | 9.58 9.24 | — |
| 4c ₂ | γ - <i>m</i> -Toluolazo- | 226 – 227 ^c (92) | C ₃₄ H ₃₃ N ₄]BF ₄ (584.5) | Ber. 69.87 Gef. 70.23 | 5.69 5.76 | — | — |
| 4c ₃ | γ - <i>p</i> -Toluolazo- | 250 ^c (70) | C ₃₄ H ₃₃ N ₄]BF ₄ (584.5) | Ber. 69.87 Gef. 70.20 | 5.69 5.40 | 9.58 9.71 | — |
| 4d ₁ | γ -[3- <i>tert</i> -Butyl-benzolazo]- | 198 ^c (76) | C ₃₇ H ₃₉ N ₄]BF ₄ (626.6) | Ber. 70.93 Gef. 70.35 | 6.27 6.16 | 8.94 8.53 | — |
| 4d ₂ | γ -[4- <i>tert</i> -Butyl-benzolazo]- | 250 ^c (86) | C ₃₇ H ₃₉ N ₄]BF ₄ (626.6) | Ber. 70.93 Gef. 70.52 | 6.27 5.98 | 8.94 8.84 | — |
| 4e ₁ | γ -[2-Fluor-benzolazo]- | 250 ^{b)} (76) | C ₃₃ H ₃₀ FN ₄]BF ₄ (588.4) | Ber. 67.36 Gef. 67.29 | 5.13 5.28 | 9.52 9.42 | — |
| 4e ₂ | γ -[4-Fluor-benzolazo]- | 278 ^c (90) | C ₃₃ H ₃₀ FN ₄]BF ₄ (588.4) | Ber. 67.36 Gef. 67.62 | 5.13 4.98 | 9.52 9.62 | — |
| 4f ₁ | γ -[2-Chlor-benzolazo]- | 229 – 230 ^c (69) | C ₃₃ H ₃₀ ClN ₄]BF ₄ (604.9) | Ber. 65.53 Gef. 65.50 | 5.00 — | 9.26 — | — |
| 4f ₂ | γ -[3-Chlor-benzolazo]- | 234 – 235 ^c (55) | C ₃₃ H ₃₀ ClN ₄]BF ₄ (604.9) | Ber. 65.53 Gef. 65.73 | 5.00 5.14 | — | — |
| 4f ₃ | γ -[4-Chlor-benzolazo]- | 269 – 270 ^c (62) | C ₃₃ H ₃₀ ClN ₄]BF ₄ (604.9) | Ber. 65.53 Gef. 65.59 | 5.00 4.96 | 9.26 9.18 | — |
| 4f ₄ | γ -[2.4.6-Trichlor-benzolazo]- | 255 – 256 ^o (74) | C ₃₃ H ₂₅ Cl ₃ N ₄]BF ₄ (673.8) | Ber. 58.82 Gef. 58.54 | 4.19 4.03 | 8.32 8.14 | 15.79 15.78 |
| 4g ₁ | γ -[2-Brom-benzolazo]- | 226 – 227 ^o (97) | C ₃₃ H ₃₀ BrN ₄]BF ₄ (649.3) | Ber. 61.04 Gef. 61.10 | 4.66 4.74 | 8.62 8.44 | — |
| 4g ₂ | γ -[4-Brom-benzolazo]- | 257 – 258 ^c (74) | C ₃₃ H ₃₀ BrN ₄]BF ₄ (649.3) | Ber. 61.04 Gef. 60.85 | 4.66 4.55 | 8.62 8.29 | — |
| 4h ₁ | γ -[2-Iod-benzolazo]- | 229 ^c (80) | C ₃₁ H ₃₀ I N ₄]BF ₄ (696.3) | Ber. 56.92 Gef. 55.94 | 4.34 4.41 | 8.05 7.80 | — |
| 4h ₂ | γ -[4-Iod-benzolazo]- | 268 – 269 ^o (81) | C ₃₃ H ₃₀ IN ₄]BF ₄ (696.3) | Ber. 56.92 Gef. 57.30 | 4.34 4.30 | — | — |
| 4i ₁ | γ -[2-Trifluormethyl- benzolazo]- | 220 – 221 ^o (97) | C ₃₄ H ₃₀ F ₃ N ₄]BF ₄ (638.4) | Ber. 63.96 Gef. 63.85 | 4.74 4.59 | — | — |
| 4i ₂ | γ -[3-Trifluormethyl- benzolazo]- | 243 – 244 ^o (41) | C ₃₄ H ₃₀ F ₃ N ₄]BF ₄ (638.4) | Ber. 63.96 Gef. 63.42 | 4.74 4.97 | 8.78 8.92 | — |
| 4i ₃ | γ -[4-Trifluormethyl- benzolazo]- | 262 – 263 ^o (64) | C ₃₄ H ₃₀ F ₃ N ₄]BF ₄ (638.4) | Ber. 63.96 Gef. 64.21 | 4.74 4.69 | — | — |
| 4k ₁ | γ -[2-Cyan-benzolazo]- | 244 – 245 ^{c)} (77) | C ₃₄ H ₃₀ N ₅]BF ₄ (595.5) | Ber. 68.58 Gef. 67.74 | 5.08 5.23 | 11.76 11.68 | — |
| 4k ₂ | γ -[3-Cyan-benzolazo]- | 256 – 257 ^o (44) | C ₃₄ H ₃₀ N ₅]BF ₄ (595.5) | Ber. 68.58 Gef. 68.47 | 5.08 5.22 | — | — |
| 4k ₃ | γ -[4-Cyan-benzolazo]- | 286 ^o (87) | C ₃₄ H ₃₀ N ₅]BF ₄ (595.5) | Ber. 68.58 Gef. 68.74 | 5.08 4.96 | 11.76 11.70 | — |
| 4l ₁ | γ -[2-Nitro-benzolazo]- | 225 – 227 ^o (39) | C ₃₃ H ₃₀ N ₅ O ₂]BF ₄ (615.4) | Ber. 64.40 Gef. 64.32 | 4.91 4.95 | 11.39 11.10 | — |
| 4l ₂ | γ -[3-Nitro-benzolazo]- | 267 – 268 ^o (29) | C ₃₃ H ₃₀ N ₅ O ₂]BF ₄ (615.4) | Ber. 64.40 Gef. 64.52 | 4.91 5.87 | 11.39 11.43 | — |
| 4l ₃ | γ -[4-Nitro-benzolazo]- | 307 – 308 ^o (88) | C ₃₃ H ₃₀ N ₅ O ₂]BF ₄ (615.4) | Ber. 64.40 Gef. 63.91 | 4.91 4.96 | 11.39 11.20 | — |
| 4l ₄ | γ -[2.4-Dinitro-benzolazo]- | 259 – 260 ^c (35) | C ₃₃ H ₂₆ N ₆ O ₄]BF ₄ (660.5) | Ber. 60.01 Gef. 60.14 | 4.43 4.36 | 12.73 12.85 | — |
| 4m | γ -[4-Acetamino-benzolazo]- | 275 ^c (96) | C ₃₅ H ₃₄ N ₅ O]BF ₄ (627.5) | Ber. 66.99 Gef. 67.22 | 5.46 5.48 | 11.16 10.90 | — |
| 4n | γ -[4-Benzolazo-benzolazo]- | 221 – 222 ^o (15) | C ₃₉ H ₃₅ N ₆]BF ₄ (674.6) | Ber. 69.44 Gef. 68.67 | 5.23 5.44 | 12.46 12.01 | — |
| 4o | γ -[4-Acetyl-benzolazo]- | 246 ^o (19) | C ₃₅ H ₃₃ N ₄ O]BF ₄ (612.5) | Ber. 68.63 Gef. 68.46 | 5.43 5.62 | 9.15 8.84 | — |
| 4p | γ -[2-Benzoyl-benzolazo]- | 238 ^c (74) | C ₄₀ H ₃₅ N ₄ O]BF ₄ (674.6) | Ber. 71.22 Gef. 71.78 | 5.23 5.51 | 8.31 8.31 | — |
| 4q | γ -[4-Äthoxycarbonyl- benzolazo]- | 251 – 252 ^o (55) | C ₃₆ H ₃₅ N ₄ O ₂]BF ₄ (642.5) | Ber. 67.30 Gef. 67.23 | 5.49 5.65 | — | — |
| 4r | γ -[4-Trimethylammonio- benzolazo]- (Bis-tetrafluorborat) | 286 ^o (75) | C ₃₆ H ₃₆ N ₅ (BF ₄) ₂ (715.4) | Ber. 60.44 Gef. 60.40 | 5.50 5.65 | 9.79 9.47 | — |

a) Bei Aufarbeitung Zugabe von Äther erforderlich.

b) Heißextraktion mit Chloroform.

c) Reaktionstemperatur 75^c, Reaktionsdauer 1 Stde., Ausfällen mit Äther.

der molaren Extinktionskoeffizienten des Farbstoffs und seiner protonierten Form sollen möglichst groß sein) und entnimmt aus allen bei verschiedenen pH-Werten gemessenen Absorptionskurven die zugehörigen molaren Extinktionskoeffizienten ϵ . Auftragung von ϵ gegen den jeweiligen pH-Wert ergibt eine S-förmige Kurve, die am Wendepunkt die Ableitung des pK'_s -Wertes gestattet²³⁾. Der pH-Wert der wäßrig-methanolischen Pufferlösungen wird mit einem pH-Meter mit Glaselektrode überprüft.

Tab. 5. γ -Benzolazo-bis-[3-äthyl-benzothiazolyl-(2)]-pentamethincyanin-tetrafluoroborate **5**

| -Derivat | Schmp. (% Ausb.) | Summenformel (Mol.-Gew.) | Analysen | | | | |
|---|---------------------|--|--------------------------|--------------|----------------|----------------|----------------|
| | | | C | H | N | S | Cl |
| 5b γ -[4-Nitro-benzolazo]- | 255–256° (17) | $C_{29}H_{26}N_5O_2S_2]BF_4$ (627.5) | Ber. 55.51 Gef. 55.53 | 4.18 4.03 | 11.16 11.07 | 10.22 10.02 | – – |
| 5c γ -[2.4.6-Trichlor-benzolazo]- | 244–245° (76) | $C_{29}H_{24}Cl_3N_4S_2]BF_4$ (685.9) | Ber. 50.79 Gef. 50.64 | 3.53 3.49 | 8.17 8.08 | 9.35 9.13 | 15.51 15.70 |

[416/69]