

Christian Reichardt und Klaus Halbritter¹⁾

Synthesen mit substituierten Malondialdehyden, X²⁾

γ -Fluor-pentamethincyanin-Farbstoffe

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Marburg

(Eingegangen am 4. Dezember 1970)

Durch Kondensation substituerter Malondialdehyde **2** und **4** mit heterocyclischen Imoniumsalzen **1** werden symmetrische Pentamethincyanin-Farbstoffe **3** und **5** dargestellt, deren Polymethin-Kette mit Fluor und anderen Gruppen γ -substituiert ist. Die Einführung des Fluors bewirkt eine bathochrome (!) Verschiebung der längstwelligsten Absorptionsbande (Tab. 1). — Der Substituenteneinfluß auf die längstwellige Absorptionsbande von Pentamethincyanin-Farbstoffen (Tab. 2) wird durch eine *Hammett*-Korrelation quantitativ beschrieben (Abbild.), Abweichungen werden diskutiert. — σ_p -Werte für den 4-Nitrophenyl- und den Pyrazinyl-(2)-Rest werden abgeschätzt.

Syntheses with Substituted Malondialdehydes, X²⁾

γ -Fluoropentamethinecyanine Dyes

Condensation of substituted malondialdehydes **2** and **4** with heterocyclic imonium salts **1** yields pentamethinecyanine dyes **3** and **5** in which the polymethine chain is γ -substituted with fluorine and other groups. The introduction of fluorine causes a bathochromic (!) shift of the long wave length absorption band (table 1). — The influence of substituents on the long wave length absorption band of pentamethinecyanine dyes (table 2) is quantitatively described by means of a *Hammett* correlation (fig.), and the deviations are discussed. — σ_p -Constants for 4-nitrophenyl and 2-pyrazinyl are estimated.

Die kürzlich beschriebene Darstellung des Fluormalondialdehyds³⁾ und seines Natriumsalzes^{2,3)} ermöglicht es, durch Kondensation mit den in der Cyaninchemie üblichen heterocyclischen Imoniumsalzen **1** erstmals in γ -Stellung fluorsubstituierte Pentamethincyanin-Farbstoffe **3** zu erhalten und den Einfluß des sterisch anspruchslosen, stark elektronegativen Fluors auf die Lichtabsorption von Pentamethincyaninen zu untersuchen.

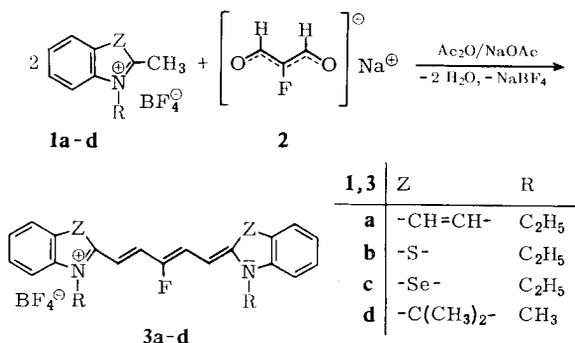
Durch Erhitzen von **1** mit dem Natrium-fluormalondialdehyd (**2**) in Acetanhydrid/Natriumacetat wurden durch zweifache basenkatalysierte Aldolkondensation die γ -Fluor-pentamethincyanine **3** in Ausbeuten von 35–75% in hoher Reinheit erhalten.

¹⁾ Teil der geplanten Dissertation K. Halbritter, Univ. Marburg 1971.

²⁾ IX. Mitteil.: C. Reichardt, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

³⁾ C. Reichardt und K. Halbritter, Liebigs Ann. Chem. **737**, 99 (1970).

Die Farbstoffe **3a–3d** sind stabile kristalline Verbindungen, die sich in polaren organischen Lösungsmitteln mit tiefblauer Farbe lösen*).



Bisher waren lediglich einige Thiacyanine mit Fluorsubstitution in 8- (beim Monomethinthiacyanin), 8.10- und 9- (beim Trimethinthiacyanin) bzw. 8.12-Position (beim Pentamethinthiacyanin) der Polymethinkette bekannt, deren Synthese nach den in der Cyaninchemie üblichen Verfahren aus 2-Fluormethyl-3-äthyl-benzthiazoliumsalzen erfolgte, und die in ihrer Anwendungsbreite auf Benzthiazol als Endgruppe beschränkt blieb^{4,5}).

Die analoge Darstellung der entsprechenden γ -Jod-pentamethincyanin-Farbstoffe aus den Imoniumsalzen **1** und dem leicht zugänglichen Jodmalondialdehyd³) gelang nur aus dem 1.2.3.3-Tetramethyl-indoleninium-tetrafluorborat **1d**. Bei allen anderen Versuchen wurden zwar Produkte erhalten, die sich in polaren organischen Lösungsmitteln mit blauer Farbe lösten und Absorptionsmaxima im erwarteten Wellenlängenbereich aufwiesen, die aber infolge ihrer Zersetzlichkeit (Jodausscheidung) nicht analysenrein isoliert werden konnten.

Elektronenspektren der γ -Fluor-pentamethincyanine

Wie die in Tab. 1 zusammengestellten längstwelligsten Absorptionsmaxima der γ -fluor-substituierten und der entsprechenden unsubstituierten Pentamethincyanine zeigen,

Tab. 1. Längstwellige Absorptionsmaxima der γ -Fluor-pentamethincyanine **3a–3d** und der entsprechenden unsubstituierten Pentamethincyanine in Methanol

Verbindung	λ_{\max} [nm]	$\varepsilon \cdot 10^{-5}$ [l/Mol · cm]	λ'_{\max} ^{a)} [nm]	$\Delta\lambda$ ^{b)} [nm]	$\Delta\tilde{\nu}$ ^{c)} [cm ⁻¹]
3a	717	2.5	710	7	—138
3b	666	2.4	650	16	—370
3c	675	1.9	660	15	—337
3d	654	2.3	636	18	—1212

a) Absorptionsmaxima der in γ -Stellung unsubstituierten Pentamethincyanin-Farbstoffe⁶⁾.

b) $\Delta\lambda = \lambda - \lambda'$.

c) $\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu} - \tilde{\nu}'$.

* *Ann. b. d. Korr.* (5. 2. 71): Die *all-trans*-Konfiguration von **3d** wird im ¹H-NMR-Spektrum durch die Größe der Kopplungskonstanten J_{FH} und J_{HH} der Methingruppen gestützt.

4) *L. M. Jagupol'skij* und *B. E. Gruz*, *Ž. obšč. Chim.* **31**, 3955 (1961), *C. A.* **57**, 9989 (1962); ebenda **37**, 2470 (1967), *C. A.* **68**, 106061 q (1968).

5) *L. M. Jagupol'skij*, *B. E. Gruz* und *L. I. Katerinenko*, *Ž. obšč. Chim.* **38**, 1732 (1968), *C. A.* **70**, 5212 a (1969).

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

wird die langwellige $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbande durch Einführung des Fluoratoms um 7 bis 18 nm (140 bis 1200/cm) bathochrom (!) verschoben. Dies entspricht einer Verminderung der Elektronenanregungsenergie um 0.4 bis 1.3 kcal/Mol.

Diese bathochrome Verschiebung der längstwelligsten Absorptionsbande ist auf den ersten Blick überraschend, da nach dem einfachen Elektronengasmodell organischer Farbstoffe nach *Kuhn*⁷⁾ der Ersatz oder die Substitution der mittleren Methingruppe einer Polymethinkette durch elektronegativere Atome zu einer hypsochromen Verschiebung führen sollte, wenn die Zahl j der Doppelbindungen entlang der Polymethinkette zwischen den terminalen Stickstoffatomen eine gerade Zahl ist.

Ist wie bei den Pentamethincyaninen **3** $j = 4$, so wird bei Substitution der γ -CH-Gruppe durch ein elektronegativeres Atom die Energie des obersten besetzten Zustandes ($n = 5$), bei dem sich in der Kettenmitte eine hohe π -Elektronendichte befindet (Bauch der Elektronenwelle), infolge eines Gewinns an Coulomb-Energie erniedrigt; das Energieniveau des untersten unbesetzten Elektronenzustandes ($n = 6$) wird durch Einführung des Fluoratoms kaum beeinflusst, da in diesem Zustand die π -Elektronendichte in der Kettenmitte praktisch gleich Null ist (Knoten der Elektronenwelle). Insgesamt sollte daher der Abstand zwischen höchstem besetztem und nächsthöherem unbesetztem Niveau beim Übergang zum γ -Fluor-Derivat größer werden und eine hypsochrome Verschiebung resultieren.

Da hingegen eine bathochrome Verschiebung als Folge einer Destabilisierung des obersten besetzten Energieniveaus beobachtet wird, muß das Fluoratom nicht als Elektronenakzeptor, sondern als Elektronendonator wirken. Der (+M)-Effekt des in Wechselwirkung mit dem π -System des Cyanin-Chromophors stehenden Fluoratoms muß also dessen (-I)-Effekt überwiegen.

Während bei den γ -Fluor-pentamethincyaninen **3** diese Wechselwirkung durch Überlappung der beiden benachbarten $2p_z$ -Orbitale vom sp^2 -hybridisierten C-Atom und vom F-Atom vermittelt wird, ist diese bei den entsprechenden γ -Chlor- und γ -Brom-pentamethincyaninen wegen der ungünstigeren $2p_z-3p_z$ - bzw. $2p_z-4p_z$ -Wechselwirkung geringer. Daher überwiegt in den letzten beiden Fällen der (-I)-Effekt von Cl und Br, und man beobachtet bei γ -Chlor- und γ -Brom-Substitution wie erwartet eine hypsochrome Verschiebung der längstwelligsten Absorptionsbande⁸⁾.

Der Befund, daß Fluoratome, die in Wechselwirkung mit π -Systemen stehen, einen ausgeprägten (+M)-Effekt und damit Elektronendonator-Eigenschaften besitzen, wurde auch an zahlreichen anderen Substraten angetroffen^{9,10)}.

7) *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.

8) γ -Chlor-bis-[1-äthyl-chinolin-(2)]-pentamethincyanin-tetrafluoroborat: $\Delta\lambda = -10$ nm; γ -Brom-bis-[1-äthyl-chinolin-(2)]-pentamethincyanin-tetrafluoroborat: $\Delta\lambda = -15$ nm⁹⁾.

9) *W. A. Sheppard* und *C. M. Sharts*, *Organic Fluorine Chemistry*, S. 35, 431, W. A. Benjamin, Inc., New York 1969.

10) Eine mögliche alternative Deutung dieses Effektes besagt, daß der Einfluß des Fluoratoms nicht auf einem mesomeren Effekt, sondern auf der Abstoßung der π -Elektronen durch die infolge des großen (-I)-Effektes hohe negative Ladungsdichte am Fluoratom beruht: *J. N. Murrell*, *The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules*, S. 189–237, J. Wiley & Sons, Inc., New York 1963.

Mit dieser Deutung in Übereinstimmung ist auch die Zunahme von $\Delta\tilde{\nu}$ (s. Tab. 1) mit abnehmender „Basizität“¹¹⁾ (\cong erhöhter Elektronenakzeptorfähigkeit) der heterocyclischen Endgruppen der γ -Fluor-pentamethincyanine. Die Reihenfolge entspricht nahezu der von *Brooker* aus der „deviation“¹²⁾ unsymmetrischer Polymethine berechneten Basizitätsreihe heterocyclischer Endgruppen¹¹⁾.

Da der van der Waals-Radius des Fluoratoms (1.35 Å) von dem des Wasserstoffatoms (1.2 Å) nur geringfügig abweicht, ist ein sterischer Einfluß des γ -Fluoratoms auf den Pentamethincyanin-Chromophor mit Sicherheit auszuschließen.

Weitere γ -substituierte Pentamethincyanine

(zusammen mit *W. Grahn, W. Mormann* und *K. Schagerer*)

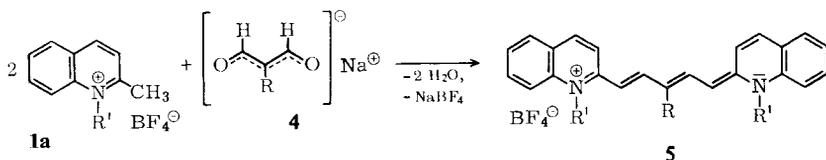
Wie bereits früher gezeigt^{6,13)}, besteht zwischen der Elektronegativität der γ -Substituenten und der durch sie bewirkten Wellenzahlverschiebung der längstwelligen Absorptionsbande bei Polymethincyaninen ein quantitativer Zusammenhang, der sich durch eine *Hammett*-Korrelation beschreiben läßt.

Die *Hammett*-Beziehung läßt sich für die spektrale Anregung substituierter Farbstoffe wie folgt formulieren¹⁴⁾:

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

Bisher sind nur wenige Beispiele einer solchen UV-spektroskopischen *Hammett*-Korrelation bekanntgeworden¹⁴⁾.

Zu Vergleichszwecken wurden durch Erhitzen substituierter Malondialdehyde **4** mit dem Imoniumsals **1a** in Acetanhydrid/Natriumacetat bzw. Äthanol/Triäthylamin einige weitere γ -substituierte Pentamethincyanine **5** dargestellt, deren Absorptionsmaxima Tab. 2 enthält (vgl. auch l. c.⁶⁾).



R, R': s. in Tab. 2

Die Gleichung (1) entsprechende lineare Beziehung zwischen $\Delta\tilde{\nu}/\tilde{\nu}$ und σ_R ist für die Pentamethincyanine **5** zusammen mit früher ermittelten Absorptionsdaten⁶⁾ in der Abbild. dargestellt.

¹¹⁾ L. G. S. Brooker, A. L. Sklar, H. W. J. Cressman, G. H. Keyes, L. A. Smith, R. H. Sprague, E. VanLare, G. Van Zandt, F. L. White und W. W. Williams, J. Amer. chem. Soc. **67**, 1875 (1945); L. G. S. Brooker in C. E. K. Mees und T. H. James (Herausgeber), The Theory of the Photographic Process, 3. Aufl., S. 198, The MacMillan Company, New York, London 1966.

¹²⁾ Als „deviation“ wird die Abweichung des Absorptionsmaximums unsymmetrischer Polymethine vom arithmetischen Mittel aus den Absorptionsmaxima der beiden entsprechenden symmetrischen Polymethine bezeichnet.

¹³⁾ C. Reichardt und W. Grahn, Chem. Ber. **103**, 1072 (1970).

¹⁴⁾ P. R. Wells, Linear Free Energy Relationships, Academic Press, London, New York 1968; Chem. Reviews **63**, 171 (1963).

Tab. 2. Längstwellige Absorptionsmaxima γ -substituierter Pentamethincyanin-tetrafluoroborate **5** in Methanol

Nr.	R	Verbindung R'	$\sigma_p^{a)}$	λ_{\max} [nm]	$\epsilon \cdot 10^{-5}$ [l/Mol·cm]	$\Delta\tilde{\nu}^b)$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{\nu}/\tilde{\nu} \cdot 10^3$
5a (= 3a)	F	C ₂ H ₅	0.062	717	2.5	—138	—9.8
5b	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	—0.01	706	2.3	80	5.7
5c	NHCOC ₆ H ₅	C ₂ H ₅	—0.19 ^{c)}	695	2.2	304	21.6
5d	4-O ₂ N—C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	—	694	2.1	324	23.0
5e	Pyrazinyl-(2)	C ₂ H ₅	—	603	2.2	2500	177
5f	CHO	CH ₃	0.216 ^{d)} 0.42 ^{e)}	626	0.9	1890	134

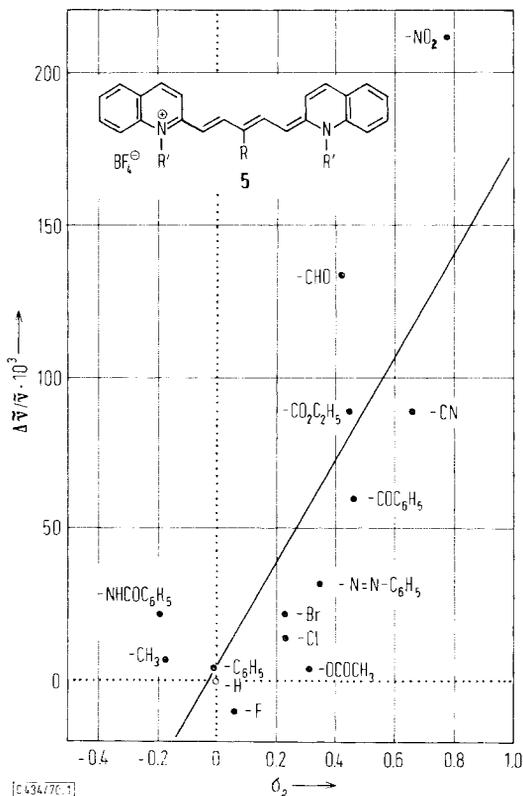
a) D. H. McDaniel und H. C. Brown, J. org. Chemistry **23**, 420 (1958).

b) $\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_R - \tilde{\nu}_{R=H}$.

c) O. Exner und J. Lakomy, Collect. czechoslov. chem. Commun. **35**, 1371 (1970), C. A. **73**, 13977f (1970).

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

e) M. Charton, J. org. Chemistry **30**, 552 (1965).



Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}/\tilde{\nu}$ der längstwelligsten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbande γ -substituierter Pentamethincyanin-tetrafluoroborate **5** relativ zur entsprechenden Bande der unsubstituierten Verbindung **5** (R = H) in Abhängigkeit von den Hammettschen σ_p -Konstanten der Substituenten R. Lösungsmittel: Methanol

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

$$\Delta\bar{\nu}/\bar{\nu} \cdot 10^3 = 169 \cdot \sigma_p + 5.7 \quad (2)$$

Die Gerade geht — wie von Gleichung (1) gefordert — nicht signifikant am Nullpunkt ($R = H$, $\sigma_p = 0$) vorbei. Mit einem Korrelationskoeffizienten von $r = 0.774$ und einer Standardabweichung von $s = 42.2$ bei 11 Freiheitsgraden (13 Wertepaaren) ist die Korrelation jedoch sehr unbefriedigend, vermutlich aus drei Gründen:

1. Wie aus zahlreichen *Hammett*-Beziehungen bekannt, sind immer dann Abweichungen zu beobachten, wenn der Einfluß des Substituenten R auf das Reaktionszentrum (hier besser „Absorptionszentrum“) von letzterem nicht weitgehend unabhängig ist, da sich dann die mesomeren Substituenteneffekte durch Konjugation erheblich vergrößern können^{15,16}. Das scheint auch einer der Gründe zu sein, warum bisher kein zuverlässiger σ_p -Wert für die Aldehydgruppe zur Verfügung steht (s. Tab. 2).

Befindet sich jedoch wie bei den γ -Arylazo-pentamethincyaninen zwischen R und der Polymethinkette ein Benzolazo-Rest, der direkte konjugative Wechselwirkungen nahezu ausschließt, so erhält man eine befriedigende Korrelation zwischen $\Delta\bar{\nu}/\bar{\nu}$ und σ ¹³.

2. Die Einführung raumerfüllender Substituenten R kann infolge sterischer Wechselwirkungen zwischen R und dem Absorptionszentrum zu einer Änderung der stabilen *all-trans*-Konfiguration der Polymethinkette führen.

3. Die σ_p -Werte wurden in Wasser bestimmt, die Absorptionsmaxima von **5** in Methanol ermittelt. Das Lösungsmittel ist aber nicht ohne Einfluß auf den induktiven und mesomeren Effekt eines Substituenten¹⁴⁻¹⁶. Insbesondere solche Substituenten, die als H-Brückenakzeptoren dienen können, sollten zu Abweichungen führen (z. B. CHO, COR).

Immerhin lassen sich aus Gleichung (2) und den Absorptionsdaten von **5d** und **5e** (Tab. 2) σ_p -Werte für den 4-Nitro-phenyl- und den Pyrazinyl-(2)-Rest abschätzen: $\sigma_p \approx 0.1$ (4-Nitro-phenyl) und $\sigma_p \approx 1.0$ (Pyrazinyl-(2)). Der Wert für den 4-Nitro-phenyl-Rest steht in vernünftiger Relation zum σ_p -Wert des 2,4,6-Trinitro-phenyl-Restes von 0.30¹⁷). Für heterocyclische Substituenten sind bisher kaum Substituentenkonstanten bekannt¹⁸).

Auf den praktischen Nutzen der gezielten Verschiebung des langwelligigen Absorptionsmaximums von Cyanin-Farbstoffen durch geeignete γ -Substituenten (und durch Variation des Lösungsmittels) sei abschließend hingewiesen⁶).

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung unserer Arbeit. Der Fa. *Schering AG*, Berlin, danken wir für eine Chemikalienspende.

¹⁵ *H. A. Staab*, Einführung in die theoretische organische Chemie, 2. Aufl., S. 585, Verlag Chemie, Weinheim 1960.

¹⁶ *J. Shorter*, Quart. Rev. (chem. Soc., London) **24**, 433 (1970).

¹⁷ *O. Exner*, Collect. czechoslov. chem. Commun. **31**, 65 (1966), C. A. **64**, 8011 (1966).

¹⁸ *H. H. Jaffé* und *H. L. Jones* in *A. R. Katritzky* (Herausgeber), Advances in Heterocyclic Chemistry, Bd. 3, S. 209, Academic Press, New York, London 1964.

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, 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°; $c \approx 10^{-5} m$ in Methanol; Reinigung des Methanols durch Trocknung über Aluminiumamalgam und Destillation über Sulfanilsäure¹⁹⁾). — Alle Einwaagen unter 5 mg wurden mit der Mikrowaage M 5 der Fa. E. Mettler, Zürich, vorgenommen.

γ-Fluor-bis-[1-äthyl-chinolin-(2)]-pentamethincyanin-tetrafluorborat (3a): 1.30 g (5.0 mMol) *2-Methyl-1-äthyl-chinolinium-tetrafluorborat (1a)*⁶⁾, 0.31 g (2.8 mMol) *Natrium-fluormalondialdehyd*³⁾ und 0.25 g *Natriumacetat* werden in 20 ccm Acetanhydrid 1 Stde. unter Rühren bei 90° gehalten. Nach 12stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur wird der Niederschlag abfiltriert, nacheinander mit je 5 ccm Wasser, 5 ccm Methanol und 10 ccm Äther gewaschen und über P_4O_{10} i. Vak. getrocknet. Man erhält 0.42 g (35%) grüne metallisch glänzende Kristalle, die durch zweimalige Heißextraktion mit Aceton (jeweils 25 ccm) gereinigt werden. Schmp. 290° (Zers.).

$C_{27}H_{26}FN_2]BF_4$ (484.4) Ber. C 66.96 H 5.41 N 5.79 Gef. C 66.74 H 5.41 N 5.77

UV (CH₃OH): λ_{max} (log ϵ) 717 (5.40), 657.5 (4.95), 446 (3.62), 412 (3.77), 355 (3.58), 327 (3.61), 275 (4.11) und 228.5 nm (4.40).

Analog wurden die in Tab. 3 aufgeführten γ -Fluor-pentamethincyanin-tetrafluorborate **3b–3d** erhalten.

Tab. 3. γ -Fluor-pentamethincyanin-tetrafluorborate 3

γ -Fluor-bis-.....-penta- methincyanin-tetrafluorborat	Schmp. (% Ausb.)	Farbe der Kristalle	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen		
				C	H	N
-[3-äthyl-benzthiazol-(2)]- 3b	259° (Zers.) (55)	blaugrün	$C_{23}H_{22}FN_2S_2]BF_4$ (496.4)	Ber. 55.66	4.47	5.64
				Gef. 55.56	4.46	5.81
-[3-äthyl-benzselenazol-(2)]- 3ca)	237° (Zers.) (74)	grün	$C_{23}H_{22}FN_2Se_2]BF_4$ (590.2)	Ber. 46.80	3.76	4.75
				Gef. 46.45	3.80	4.35
-[1.3.3-trimethyl-indol-(2)]- 3db)	272–273° (Zers.) (74)	stahlblau	$C_{27}H_{30}FN_2]BF_4$ (488.4)	Ber. 66.41	6.19	5.74
				Gef. 66.26	6.16	5.81

a) Reaktionspartner 2 Stdn. bei 90° halten. Reinigung durch mehrfache Heißextraktion mit Aceton/Wasser (1 : 2), Methanol/Wasser (1 : 1) und Aceton/ CCl_4 (1 : 2).

b) Reinigung durch Heißextraktion mit 40 ccm Benzol.

γ-Jod-bis-[1.3.3-trimethyl-indol-(2)]-pentamethincyanin-tetrafluorborat: 1.31 g (5.0 mMol) *1.2.3.3-Tetramethyl-indoleninium-tetrafluorborat (1d)*⁶⁾, 0.65 g (2.8 mMol) *Kalium-jodmalondialdehyd*³⁾ und 0.1 g *Natriumacetat* werden in 20 ccm Acetanhydrid unter Rühren 1 Stde. bei 80° gehalten. Nach dem Abkühlen auf 0° wird der Niederschlag abfiltriert, nacheinander mit Wasser, Methanol und Äther gewaschen und getrocknet. Man erhält 0.60 g (20%) grüne Kristalle, die durch dreimalige Heißextraktion mit Methanol/Wasser (1 : 2) gereinigt werden. Schmp. 242–249° (Zers.).

$C_{27}H_{30}JN_2]BF_4$ (596.4) Ber. C 54.39 H 5.07 N 4.70 Gef. C 54.38 H 5.24 N 4.48

UV (CH₃OH): λ_{max} (log ϵ) 633 (5.33), 595 (Schulter), 378 (Schulter), 337 (4.13), 325 (4.11), 284 (4.15) und 278 nm (4.04).

¹⁹⁾ K. L. Wolf und H. G. Trieschmann, Praktische Einführung in die physikalische Chemie, 2. Aufl., S. 246, Verlag J. A. Barth, Leipzig 1951.

γ -Phenyl-bis-[1-äthyl-chinolin-(2)]-pentamethincyanin-tetrafluorborat (**5b**)²⁰: 1.30 g (5.0 mMol) 2-Methyl-1-äthyl-chinolinium-tetrafluorborat (**1a**)⁶, 0.45 g (2.6 mMol) Natrium-phenyl-malondialdehyd²¹ und 0.25 g Natriumacetat werden in 15 ccm Acetanhydrid 15 Stdn. unter Rühren bei 55° gehalten. Nach 12stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. (evtl. Abkühlen mit Methanol/Trockeneis) wird der Niederschlag abfiltriert, mit viel Wasser und Äther gewaschen und getrocknet. Man erhält 0.18 g (13%) metallisch glänzende grüne Kristalle, die durch Heißextraktion mit Wasser/Methanol (5:1) (zweimal mit jeweils 40 ccm) und Methanol/CCl₄ (1:6) (dreimal mit jeweils 40 ccm) gereinigt werden. Schmp. 258–261°.

C₃₃H₃₁N₂BF₄ (542.4) Ber. C 73.07 H 5.76 N 5.16 Gef. C 72.76 H 5.61 N 5.09

UV (CH₃OH): λ_{\max} (log ϵ) 706 (5.36), 649 (4.92), 444 (3.65), 412.5 (3.75), 331.5 (4.02) und 274.3 nm (4.27).

Analog wurden die in Tab. 4 aufgeführten γ -substituierten Bis-[1-äthyl-chinolin-(2)]-pentamethincyanin-tetrafluorborate **5c–5e** erhalten.

Tab. 4. γ -Substituierte Bis-[1-äthyl-chinolin-(2)]-pentamethincyanin-tetrafluorborate **5**

-bis-[1-äthyl-chinolin-(2)]-pentamethincyanin-tetrafluorborat	Ausgangs- verbindung	Schmp. (% Ausb.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen C H N
γ -Benzoylamino-	5c Benzoylamino-malondialdehyd ²²	186° ^{a)} (31)	C ₃₄ H ₃₂ N ₃ O]BF ₄ (585.5)	Ber. 69.75 5.51 7.17 Gef. 69.54 5.55 7.02
γ -[4-Nitro-phenyl]-	5d Na-4-Nitro-phenyl-malondialdehyd ²³	> 350° ^{b)} (64)	C ₃₃ H ₃₀ N ₃ O ₂]BF ₄ (587.4)	Ber. 67.47 5.15 7.15 Gef. 68.24 4.87 7.06
γ -[Pyrazinyl-(2)]-	5e Pyrazinyl-(2)-malondialdehyd ²⁴	293–296° ^{c)} (7)	C ₃₁ H ₂₉ N ₄]BF ₄ (544.4)	Ber. 68.40 5.37 -- Gef. 68.08 5.77 --

^{a)} Reaktionstemperatur 60°, Reaktionsdauer 4 Stdn., Heißextraktion mit Aceton/H₂O, Aceton/CCl₄, Methanol/H₂O und Methanol/CCl₄ (1:3) (jeweils 32 ccm), goldbraune Nadeln.

^{b)} Reaktionstemperatur 100°, Reaktionsdauer 2 Stdn., Heißextraktion mit Methanol/H₂O (3:1) und Methanol/Aceton (1:1) (jeweils 100 ccm), messingfarbene Nadeln.

^{c)} Reaktionsdauer 3½ Stdn., Heißextraktion mit Methanol/H₂O (1:5) und Chloroform/CCl₄ (1:6) (jeweils 40 ccm), feine grüne Kristalle.

γ -Formyl-bis-[1-methyl-chinolin-(2)]-pentamethincyanin-tetrafluorborat (**5f**): 2.45 g (10.0 mMol) 1.2-Dimethyl-chinolinium-tetrafluorborat, 0.55 g (5.5 mMol) Triformylmethan²⁵ und 0.2 ccm Triäthylamin werden in 25 ccm Äthanol 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen (Kühlschrank) wird der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser, Äthanol und Äther gut gewaschen und getrocknet. Man erhält 1.3 g (56%) grüne Kristalle, die durch dreimalige Heißextraktion mit Aceton/CHCl₃ (1:2) gereinigt werden. Schmp. 279.5° (auf vorgeheiztem Block).

C₂₆H₂₃N₂O]BF₄ (466.3) Ber. C 66.97 H 4.97 N 6.00 Gef. C 66.92 H 5.09 N 5.61

UV (CH₃OH): λ_{\max} (log ϵ) 626 (4.97), 457 (4.33), 433 (4.25), 324 (4.21) und 242 nm (4.46).

IR (KBr): $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1655/cm.

²⁰ B. Hirsch und E. A. Janer, Dtsch. Pat. (DDR) 43168 (1965), C. A. **65**, 2394 (1966).

²¹ H. Rupe und E. Knap, Helv. chim. Acta **10**, 299 (1927).

²² J. W. Cornforth, E. Fawaz, L. J. Goldsworthy und R. Robinson, J. chem. Soc. [London] **1949**, 1549.

²³ Z. Arnold, Collect. czechoslov. chem. Commun. **26**, 3051 (1961), C. A. **56**, 15328 (1962).

²⁴ H. V. Hansen, J. A. Caputo und R. J. Meltzer, J. org. Chemistry **31**, 3845 (1966).

²⁵ Z. Arnold und J. Žemlička, Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 1318 (1960), C. A. **54**, 17255 (1960).