

Christian Reichardt und Werner Mormann¹⁾

Synthesen mit substituierten Malondialdehyden, XI²⁾

γ -Formyl-tetramethinmerocyanin-, γ -Formyl-pentamethin-cyanin- und [2.2.2]Heptamethincyanin-Farbstoffe³⁾

Aus dem Fachbereich Chemie der Universität Marburg

(Eingegangen am 7. Februar 1972)

Durch Kondensation des Formylmalondialdehyds (Triformylmethan) **5** mit heterocyclischen Imoniumsalzen **4** werden je nach Reaktionsbedingungen neuartige γ -Formyl-tetramethinmerocyanin- (**6**), γ -Formyl-pentamethincyanin- (**8**) und trinucleare symmetrische [2.2.2]Heptamethincyanin-Farbstoffe (**9**) dargestellt. Die Isolierung der Mono- (**6**) und Dikondensationsprodukte (**8**) des Formylmalondialdehyds ermöglicht die Darstellung unsymmetrischer Farbstoffe **8** und **9** mit verschiedenen Endgruppen. — Die trinuclearen [2.2.2]Heptamethincyanine **9** lassen sich in Analogie zu den phenylogenen Guanidiniumionen (Triphenylmethanfarbstoffe) als *methinyloge* Guanidiniumkationen **3** ($n = 3$) auffassen. — Die spektroskopischen Eigenschaften der neuen Farbstoffe werden in Abhängigkeit von Struktur (Tab. 1—3) und Lösungsmittel (Abbild. 1 und 2) zusammen mit den Ergebnissen einfacher HMO-Rechnungen (Abbild. 7 und 8) mitgeteilt. — Die Nomenklatur der trinuclearen Farbstoffe **9** wird erörtert.

Syntheses with Substituted Malondialdehydes, XI²⁾

γ -Formyl-tetramethinmerocyanine, γ -Formyl-pentamethinecyanine, and [2.2.2]Heptamethinecyanine Dyes³⁾

Condensation of formylmalondialdehyde (triformylmethane) **5** with heterocyclic imonium salts **4** under suitable reaction conditions yields novel γ -formyl-tetramethinmerocyanine (**6**), γ -formyl-pentamethinecyanine (**8**), and trinuclear symmetrical [2.2.2]heptamethinecyanine dyes (**9**). The isolation of the monocondensation (**6**) and dikondensation products (**8**) of formylmalondialdehyde allows the preparation of unsymmetrical dyes **8** and **9** with different end groups. — The trinuclear [2.2.2]heptamethinecyanine dyes **9** may be regarded as *methinylogous* guanidinium cations **3** ($n = 3$), by analogy with the phenylogous guanidinium ions (triphenylmethane dyes). — The spectral properties of the new dyes are described as a function of structure (table 1—3) and solvent (fig. 1 and 2) together with the results of simple HMO calculations (fig. 7 and 8). — The nomenclature of the trinuclear dyes **9** is discussed.

Hydroxy- und Aminotriphenylmethanfarbstoffe lassen sich bei Anwendung des Phenylogie-Prinzips als Phenyloge des Carbonat- bzw. des Guanidiniumions auffassen: so

¹⁾ Aus der Dissertation *W. Mormann*, Univ. Marburg 1971.

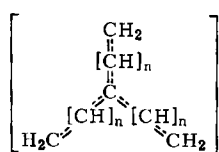
²⁾ X. Mitteil.: *C. Reichardt* und *K. Halbritter*, Chem. Ber. **104**, 822 (1971).

³⁾ Vorläufige Mitteil.: *C. Reichardt*, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 4327; Angew. Chem. **83**, 926 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. **10**, 851 (1971).

ist das Aurin-Dianion das Phenylloge des Carbonat-Dianions, Pararosanilin das Phenylloge des Guanidinium-Kations mit jeweils einer Phenylgruppe zwischen Zentralatom und den drei Endgruppen⁴⁾. Triphenylmethanfarbstoffe werden als verzweigte Cyanine, Oxonole oder Merocyanine den Polymethinfarbstoffen zugeordnet⁵⁻⁷⁾.

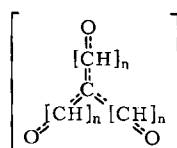
Während diese anionischen und kationischen phenylogenen Farbstoffe systematisch synthetisiert und untersucht worden sind, ist den entsprechenden *vinylogenen* Carbonat- und Guanidiniumionen bisher nur wenig Aufmerksamkeit geschenkt worden, obwohl eine ähnliche Vielfalt vermutlich technisch brauchbarer Farbstoffe wie bei den Triphenylmethanfarbstoffen zu erwarten ist.

Von den drei Stammverbindungen Trimethylenmethan-Dikation oder -Dianion 1 ($n = 0$), Carbonat-Dianion 2 ($n = 0$) und Guanidinium-Kation 3 ($n = 0$) lassen sich formal sternförmig verzweigte, trinucleare Kohlenstoff-Polymethinfarbstoffe, Polymethin-oxonole und Polymethin-cyanine ableiten.



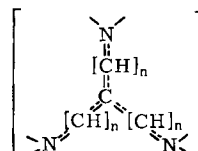
$n = 0, 2, 4, \dots$: Dikation oder Dianion
 $n = 1, 3, 5, \dots$: Anion oder Kation

1



Dianion
 Anion

2



Kation
 Dikation

3

Da jeder Ast der verzweigten Kohlenstoffkette systematisch um jeweils eine Methin-Gruppe verlängert werden kann, handelt es sich bei 1, 2 und 3 nicht um *vinyloge*, sondern allgemeiner um *methinyloge* Farbstoffe, deren jeweiliger Ladungszustand von der Zahl der Methin-Gruppen n zwischen zentralem C-Atom und den terminalen C-, O- oder N-Atomen abhängt⁸⁾.

Bisher sind lediglich bekannt als Methinyloge von

(a) 1: als Kation ein substituiertes Trivinylcarbeniumion⁹⁾ ($n = 1$) und ein Tris-[azulyl-(1)]-Carbeniumion¹⁰⁾; als Anionen diejenigen der hochaciden Kohlenwasserstoffe vom Typ der biphenylensubstituierten Alkene, die insbesondere von *Kuhn* und Mitarbb.¹¹⁾ untersucht wurden (z. B. das Trisdibenzofulvenyl-methyl-Anion¹²⁾, $n = 1$);

⁴⁾ Auch höhere Phenylloge sind bekannt: ^{4a)} *W. Theilacker, W. Berger und P. Popper*, Chem. Ber. **89**, 970 (1956); ^{4b)} *G. Hallas, J. D. Hepworth und D. R. Waring*, J. chem. Soc. [London] B **1970**, 975.

⁵⁾ *H. A. Staab*, Einführung in die theoretische organische Chemie, S. 323 ff., 4. Aufl., Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1964.

⁶⁾ *S. Hünig und H. Quast*, Neuere farbige Systeme, in *W. Foerst*, Optische Anregung organischer Systeme, S. 184, 2. Internat. Farbensymposium in Elmau 1964, Verlag Chemie, Weinheim 1966.

⁷⁾ *S. Dähne*, Z. Chem. **5**, 441 (1965).

⁸⁾ Ist z. B. bei den methin-homologen Guanidiniumionen n aller drei Zweige eine ungerade Zahl, erhält man Dikationen, ist n eine gerade Zahl, resultieren Monokationen.

⁹⁾ *T. S. Sorensen*, Canad. J. Chem. **43**, 2744 (1965).

¹⁰⁾ *K. Hafner, H. Pelster und J. Schneider*, Liebigs Ann. Chem. **650**, 62 (1961).

¹¹⁾ *R. Kuhn, H. Fischer, D. Rewicki und H. Fischer*, Liebigs Ann. Chem. **689**, 1 (1965).

¹²⁾ *R. Kuhn und H. Fischer*, Angew. Chem. **76**, 146 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 137 (1964); *C. Jutz und H. Amschler*, Angew. Chem. **76**, 302 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 312 (1964).

(b) **2**: nur das Triformylmethan-Anion ($n = 1$)¹³;

(c) **3**: das 1.3.4-Tris-dimethylamino-[1.1.1]tetramethincyanin-Dikation ($n = 1$)^{13,14} und die auf verschiedenem Wege zugänglichen trinuclearen [1.1.1]Tetramethincyanin-Farbstoffe ($n = 2$)¹⁵, die vor allem in der Patentliteratur beschrieben wurden¹⁶⁻²³.

Über die Synthese der nächsthöheren methinylogen Guanidinium-Dikationen **3** mit $n = 3$ und die erhaltenen Zwischenprodukte wird in dieser Arbeit berichtet. Als Ausgangsverbindung bot sich der von Arnold¹³ erstmals dargestellte Formylmalondialdehyd (Triformylmethan) an. Kondensation dieses sehr reaktionsfähigen Tri-aldehyds mit den in der Cyaninchemie üblichen heterocyclischen *N*-Alkyl-imoniumsalsen, die durch Alkylierung der methylsubstituierten Basen mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat leicht zugänglich sind, führte zu den gewünschten trinuclearen, methinylogen Farbstoffen. Je nach Reaktionsbedingungen konnten dabei alle drei Formylgruppen nacheinander zur Reaktion gebracht werden.

γ -Formyl-tetramethinmerocyanine **6**

Durch kurzes Erhitzen äquimolarer Mengen an Triformylmethan **5** und heterocyclischem Imoniumsals **4** in Pyridin wurden die γ -Formyl-tetramethinmerocyanine **6** in guten Ausbeuten als farbige, kristalline, hochschmelzende Verbindungen erhalten.

Die nach dieser Methode dargestellten Farbstoffe **6** enthalten geringe Anteile an den durch zweifache Kondensation gebildeten γ -Formyl-pentamethincyaninen **8**, von denen sie sich durch Vakuumsublimation leicht abtrennen lassen.

Stellt man nach einem von Rosenhauer²⁴ angegebenen Verfahren zunächst aus **4** eine ätherische Lösung der heterocyclischen Methylenbasen **7** her (die nach neueren Untersuchungen in Lösung mit ihren Dimeren im Gleichgewicht stehen²⁵) und rührt diese bei Raumtemperatur zu einer äquimolaren Lösung von **5** in Äther, so erhält man **6a**, **6c** und **6d** frei von Dikondensationsprodukten in praktisch quantitativer Ausbeute. Die Merocyanine **6b**, **6e** und **6f** können allerdings auf diese Weise nicht (**6b**) oder nur in schlechter Ausbeute (**6e**, **6f**) erhalten werden.

¹³ Z. Arnold und J. Žemlička, Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 1318 (1960), C. A. **54**, 17 235 (1960); Z. Arnold, ebenda **26**, 3051 (1961), C. A. **56**, 15 328 g (1962).

¹⁴ C. Jutz und H. Amschler, Chem. Ber. **97**, 3331 (1964).

¹⁵ Zur Nomenklatur vgl. den letzten Abschnitt dieser Arbeit.

¹⁶ F. M. Hamer, The Cyanine Dyes and Related Compounds, in A. Weissberger, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Bd. 18, S. 612ff., Interscience Publishers, New York — London 1964.

¹⁷ IG Farbenindustrie AG, Frankfurt (Main), Engl. Pat. 373 160 (1932), C. **103** II 1, 1527 (1932).

¹⁸ T. Ogata und K. Tamura, Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.] **13**, 475, 491 (1934).

¹⁹ Eastman Kodak Co., Rochester (Erf. L. G. S. Brooker und F. L. White), Amer. Pat. 2282 115 (1942), C. A. **36**, 5718 (1942).

²⁰ J. D. Kendall und J. R. Majer, Engl. Pat. 549 201 bis 204 (1942), C. A. **38**, 648, 1178, 1378 (1944).

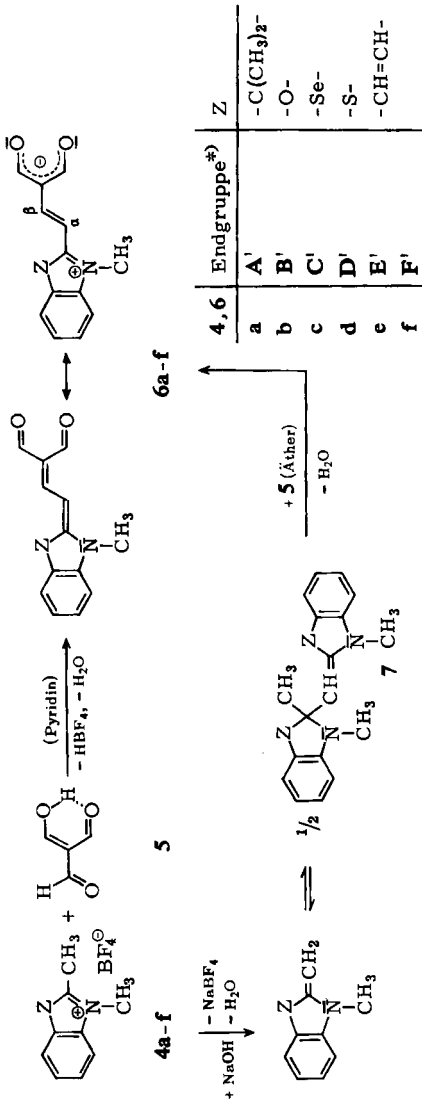
²¹ Imperial Chemical Industries Ltd. (Erf. D. W. Stammers), Engl. Pat. 589 964 (1947), C. A. **41**, 7288 (1947); Engl. Pat. 589 965 (1947); C. A. **42**, 380 (1948).

²² A. E. van Dormael, Chim. et Ind. **63**, 478 (1950), C. A. **47**, 6285 (1953).

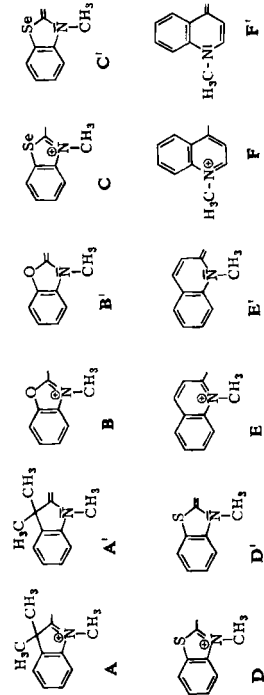
²³ G. E. Ficken, Cyanine Dyes, in K. Venkataraman, The Chemistry of Synthetic Dyes, Bd. 4, S. 211 (insbes. S. 306f.), Academic Press, New York — London 1971.

²⁴ E. Rosenhauer, H. Hoffmann und H. Unger, Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 946 (1926); vgl. auch F. M. Hamer, R. J. Rathbone und B. S. Winton, J. chem. Soc. [London] **1947**, 954.

²⁵ J. Metzger, H. Larivé, R. Denniauler, R. Baralle und C. Gaurat, Bull. Soc. chim. France **1967**, 40, 46, 57; **1969**, 1266, 1275.



*) Kurzbezeichnung der heterocyclischen Endgruppen (der Buchstabe ohne Apostroph steht für die geladene, derjenige mit Apostroph für die ungeladene mesomere Grenzstruktur der jeweiligen Endgruppe):



Die zur Darstellung der früher beschriebenen γ -Nitro-tetramethinmerocyanine ermittelten Reaktionsbedingungen²⁶⁾ konnten nicht übernommen werden, da sich unter diesen Bedingungen sofort die γ -Formyl-pentamethinmerocyanine **8** bildeten.

Konstitution und Konfiguration der neuen γ -Formyl-tetramethinmerocyanine wurden durch Elementaranalysen, UV/Vis-, IR-, ¹H-NMR- und Massenspektren gesichert.

Alle Verbindungen **6a-f** weisen die für Merocyanine charakteristische Abhängigkeit der Lage des längstwelligsten Absorptionsmaximums von der Polarität des Lösungsmittels auf (Tab. 1).

²⁶⁾ C. Reichardt, Liebigs Ann. Chem. **715**, 74 (1968).

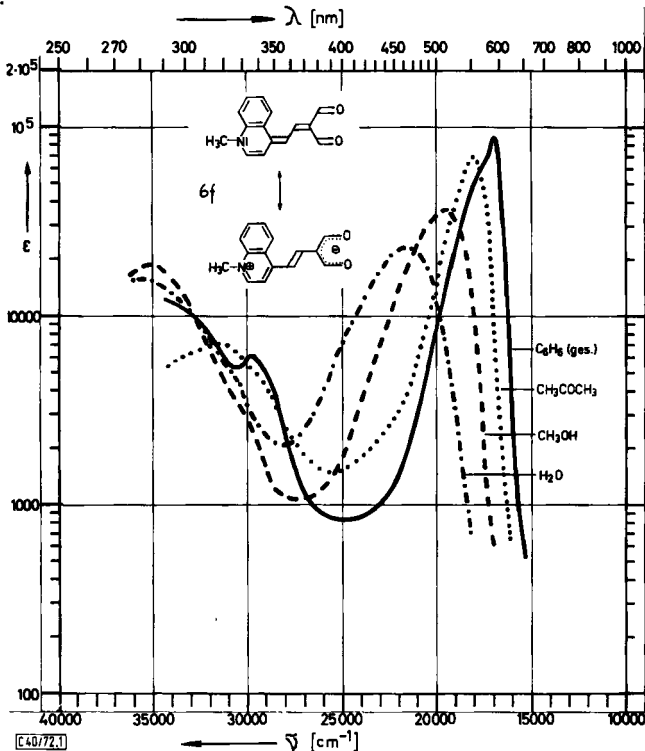
Tab. 1. Längstwellige Absorptionsmaxima der γ -Formyl-tetramethinmerocyanine **6a**–**f** in Methanol und Benzol sowie Wellenzahlen der C=O-Valenzschwingung (KBr)

Verbindung ^{a)}	$\lambda_{\max}(\text{CH}_3\text{OH})$ [nm]	$\epsilon \cdot 10^{-4}$ [l/Mol · cm]	$\lambda_{\max}(\text{C}_6\text{H}_6)$ [nm]	$\Delta E_T^{\text{b)}$ [kcal/Mol]	$\nu_{\text{C=O}}$ [cm ⁻¹]
6a	456	5.94	484	3.6	1608
6b	426	5.83	460	5.0	1610
6c	471	5.38	504	4.0	1598
6d	464	5.64	498	5.0	1607
6e	478	5.19	533	6.2	1613
6f	511	3.71	588	7.3	1612

a) Die Merocyanine **6a**–**f** sind von oben nach unten nach zunehmender Basizität der heterocyclischen Endgruppen²⁷⁾ geordnet.

b) $\Delta E_T = E_T'(\text{CH}_3\text{OH}) - E_T'(\text{C}_6\text{H}_6)^{28)}$.

Wie Abbild. 1 am Beispiel von **6f** zeigt, wird die längstwellige Absorptionsbande mit zunehmender Lösungsmittelpolarität (Benzol \rightarrow Wasser) um 126 nm hypsochrom verschoben.



Abbild. 1. UV/Vis-Spektrum des 1-Methyl-4-[3.3-diformyl-allyliden]-1,4-dihydro-chinolins (**6f**) in Benzol (—), Aceton (·····), Methanol (— · —) und Wasser (— · — ·). Die Extinktion der in Benzol gemessenen Absorptionskurve ist willkürlich gewählt, da wegen zu geringer Löslichkeit nur eine gesättigte Lösung unbekannter Konzentration gemessen werden konnte

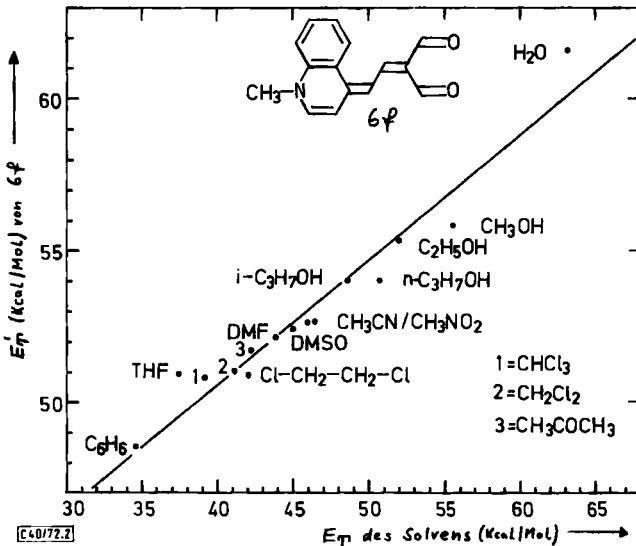
²⁷⁾ L. G. S. Brooker, A. L. Sklar, H. W. J. Cressman, G. H. Keyes, L. A. Smith, R. H. Sprague, E. Van Lare, G. Van Zandt, F. L. White und W. W. Williams, J. Amer. chem. Soc. **67**, 1875 (1945).

²⁸⁾ E_T („transition energy“ in kcal/Mol) = $h \cdot c \cdot \tilde{\nu} \cdot N_L = 2.859 \cdot 10^{-3} \tilde{\nu}$ [cm⁻¹].

Diese ausgeprägte negative Solvatochromie weist darauf hin, daß die Merocyanine **6a–f** im Elektronengrundzustand ein großes permanentes Dipolmoment besitzen und mit dem Übergang in den ersten Anregungszustand eine Abnahme des Dipolmomentes verbunden sein sollte²⁹⁾.

Tatsächlich beträgt das permanente Dipolmoment des 1.3.3-Trimethyl-2-[3.3-diformyl-allyliden]-indolins (**6a**) in Benzol 7.07 ± 0.07 D und in 1.4-Dioxan 7.31 ± 0.04 D³⁰⁾. Diese starke Polarität legt zusammen mit den zu ungewöhnlich niedrigen Wellenzahlen verschobenen C=O-Valenzschwingungen der Aldehydgruppen (ca. 1612/cm; vgl. Tab. 1) den Schluß nahe, daß am elektronischen Grundzustand der γ -Formyl-tetramethinmerocyanine **6a–f** die rechte, zwitterionische mesomere Grenzstruktur erheblichen Anteil hat, wenn nicht sogar überwiegt, und dann als eigentliche Registrierformel zu benutzen wäre. Die Vergrößerung des Solvatochromieumfanges (gemessen in kcal/Mol als ΔE_T ; vgl. Tab. 1) mit steigender Basizität²⁷⁾ bzw. zunehmender Elektronendonorstärke der heterocyclischen Endgruppen ist damit in Übereinstimmung.

Wegen der Komplexität der Wechselwirkungen zwischen Farbstoff- und Lösungsmittelmolekülen findet man keine Korrelation zwischen den Absorptionsmaxima der Merocyanine **6** in verschiedenen Lösungsmitteln und physikalischen Kennzahlen dieser Lösungsmittel (Dielektrizitätskonstante, Brechungsindex, u. a.). Wie Abbild. 2



Abbild. 2. Korrelation zwischen den E_T' -Werten des 1-Methyl-4-[3.3-diformyl-allyliden]-1.4-dihydro-chinolins (**6f**) und dem empirischen Lösungsmittelpolaritätsparameter E_T ³¹⁾. Die Gerade folgt der durch Ausgleichsrechnung ermittelten Gleichung $E_T' = 0.401 \cdot E_T + 34.6$ (Korrelationskoeffizient $r = 0.970$; Standardabweichung $s = 0.771$ kcal/Mol)

29) C. Reichardt, Lösungsmittelleffekte in der organischen Chemie, S. 107f., Verlag Chemie, Weinheim 1969.

30) Für die Bestimmung des Dipolmoments von **6a** danken wir Herrn Dr. F. Feichtmayr, Ludwigshafen, sehr herzlich.

31) C. Reichardt, Liebigs Ann. Chem. **752**, 64 (1971), dort weitere Literatur.

am Beispiel von **6f** jedoch zeigt, besteht zwischen der in fünfzehn Lösungsmitteln bestimmten Lage der längstwelligen Bande (umgerechnet in Übergangsenergien E_T ⁽²⁸⁾) und den als empirische Parameter der Lösungsmittelpolarität vorgeschlagenen E_T -Werten eines Pyridinium-*N*-phenolbetain-Farbstoffes³¹⁾ eine befriedigende lineare Korrelation.

Im ¹H-NMR-Spektrum von **6a** findet man für die Protonen H^α und H^β ein AB-System bei $\delta = 7.6$ und 8.1 ppm mit einer Kopplungskonstanten $^3J = 14.5$ Hz (in CDCl₃), wie sie für die formulierte (*E*)-Konfiguration der zwitterionischen mesomeren Grenzstrukturen der Merocyanine **6** zu erwarten ist. Das Signal der beiden Aldehydprotonen bei 9.8 ppm wird durch Kopplung mit H^β in ein Dublett mit $^4J = 1$ Hz aufgespalten.

γ -Formyl-pentamethincyanine **8**

Durch zweistündiges Erhitzen von heterocyclischem Imoniumsals **4** und Triformylmethan **5** in Äthanol/Triäthylamin im Molverhältnis 2 : 1 wurden die symmetrischen γ -Formyl-pentamethincyanin-Farbstoffe **8a** und **8c–f** mit ca. 30–90 proz. Ausbeute erhalten (Weg (a)).

Ausgehend von den γ -Formyl-tetramethinmerocyaninen **6** lassen sich bei vorsichtiger Reaktionsführung nach Weg (b) auch unsymmetrische γ -Formyl-pentamethincyanine mit verschiedenen Endgruppen darstellen, wie am Beispiel der Umsetzung von 1,2-Dimethyl-cholinium-tetrafluoroborat **4e** mit **6a** in Acetanhydrid zu **8g** gezeigt werden konnte.

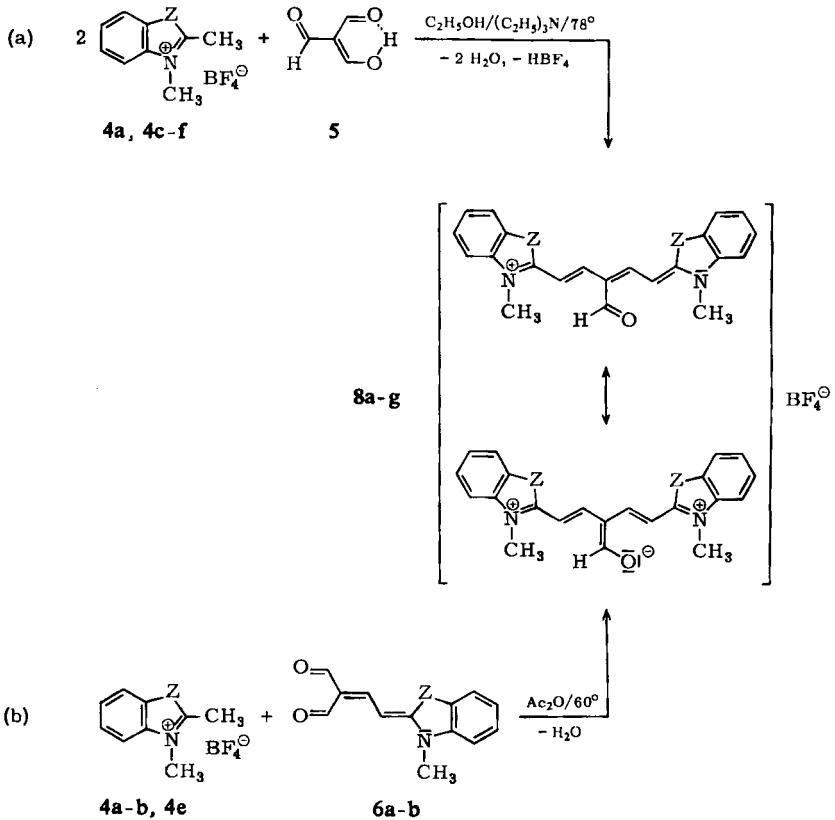
Das nach Weg (a) nicht zugängliche symmetrische γ -Formyl-bis-[benzoxazol-2-yl]-pentamethinium-tetrafluoroborat **8b** konnte analog nach (b) aus 2,3-Dimethyl-benzoxazolium-tetrafluoroborat **4b** und **6b** gewonnen werden.

Die γ -Formyl-pentamethincyanine **8** sind hochschmelzende, gut kristallisierende Verbindungen mit starkem metallischem Oberflächenglanz, die sich in polaren organischen Lösungsmitteln mit roter (**8b**) oder tiefblauer Farbe lösen.

Im ¹H-NMR-Spektrum von **8a** (aufgenommen in CDCl₃) findet man bei 9.7 ppm das für ein Aldehydproton zu erwartende Signal. Die vier H^α- und H^β-Protonen der Pentamethinkette bilden zwei Dubletts mit Schwerpunkten bei 7.2 und 8.2 ppm (AB-System) und einer für die formulierte *all-trans*-Konfiguration charakteristischen Kopplungskonstante von $^3J = 15$ Hz. Die Isochronie der *N*-Methylprotonen der beiden gleichen heterocyclischen Endgruppen ($\delta = 3.9$ ppm) beweist das Vorliegen einer Symmetrieebene, die senkrecht zur Pentamethinkette durch das γ -C-Atom verläuft.

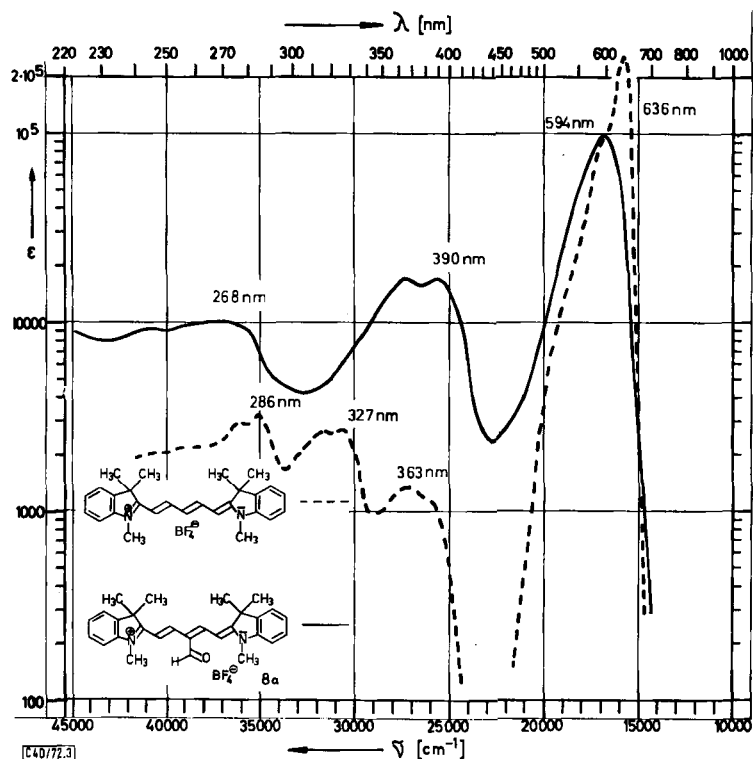
Die im IR-Spektrum zu sehr niedrigen Wellenzahlen verschobene C=O-Valenzschwingungsbande der γ -Formylgruppe (je nach Endgruppe 1660–1610/cm; vgl. Tab. 2) deutet darauf hin, daß auch die untere, dipolare mesomere Grenzstruktur der γ -Formyl-pentamethincyanine **8** zum elektronischen Grundzustand beiträgt³²⁾.

³²⁾ Da sich Dipolmomente grundsätzlich nur für neutrale Moleküle angeben lassen, läßt sich der Anteil der dipolaren mesomeren Grenzstruktur am Elektronengrundzustand von **8** nicht durch eine Dipolmomentbestimmung belegen.



8	Endgruppen (s. bei 4, 6)	Z	Syntheseweg
a	A, A'	-C(CH ₃) ₂ -	(a), (b)
b	B, B'	-O-	(b)
c	C, C'	-Se-	(a)
d	D, D'	-S-	(a)
e	E, E'	-CH=CH-	(a)
f	F, F'		(a)
g	E, A'		(b)

Wie die in Abbild. 3 dargestellten UV/Vis-Spektren eines γ -formyl-substituierten und des entsprechenden unsubstituierten Pentamethincyanins sowie die in Tab. 2 zusammengefaßten weiteren Absorptionsdaten aller synthetisierten Farbstoffe **8** zeigen, wird die längstwellige Absorptionsbande der Pentamethincyanine durch Einführung der γ -Formylgruppe um ca. 50–100 nm hypsochrom verschoben. Das entspricht einer Erhöhung der Anregungsenergie um $\Delta E_T = 3-5$ kcal/Mol.



Abbild. 3. UV/Vis-Absorptionsspektren des γ -Formyl-bis-[1.3.3-trimethyl-indolin-2-yl]-penta-methinium-tetrafluoroborates **8a** (—) und des entsprechenden, in γ -Stellung unsubstituierten Farbstoffes (---), gemessen in Methanol

Da das Elektronengasmodell organischer Farbstoffe von *Kuhn*³³⁾ beim Ersatz oder bei der Substitution der mittleren Methingruppe einer Polymethinkette durch elektronegativere Atome bzw. Atomgruppen eine hypsochrome Verschiebung fordert, wenn die Zahl der Doppelbindungen j entlang der Polymethinkette zwischen den terminalen Stickstoffatomen eine gerade Zahl ist ($j = 4$ bei **8**), ist die experimentell gefundene hypsochrome Verschiebung der längstwelligen Bande ein weiterer Beweis für die Konstitution der γ -Formyl-pentamethincyanine **8**.

Der quantitative Zusammenhang zwischen der Elektronegativität der γ -Substituenten und der durch sie bewirkten Bandenverschiebung läßt sich bei Polymethincyaninen durch eine *Hammett*-Korrelation wiedergeben, wie bereits früher gezeigt wurde^{26,34)}. Danach läßt sich aus den Absorptionsdaten von **8e** in Aceton für die Formylgruppe ein σ -Wert von 0.59 abschätzen, der höher liegt als bisherige Literaturwerte ($\sigma = 0.216^{35)}$ und $0.42^{36)}$ für CHO). Eine ausführliche Darstellung wurde früher gegeben²⁾.

³³⁾ H. Kuhn, *Angew. Chem.* **71**, 93 (1959); *Fortschr. Chem. org. Naturstoffe* [Wien] **16**, 169 (1958), **17**, 404 (1959).

³⁴⁾ C. Reichardt und W. Grahn, *Chem. Ber.* **103**, 1072 (1970).

³⁵⁾ H. H. Jaffé, *Chem. Reviews* **53**, 191 (1953).

³⁶⁾ M. Charton, *J. org. Chemistry* **30**, 552 (1965).

Tab. 2. Längstwellige Absorptionsmaxima der γ -Formyl-pentamethincyanine **8a**–**g** und der entsprechenden unsubstituierten Pentamethincyanine in Methanol sowie Wellenzahlen der C=O-Valenzschwingungen (KBr)

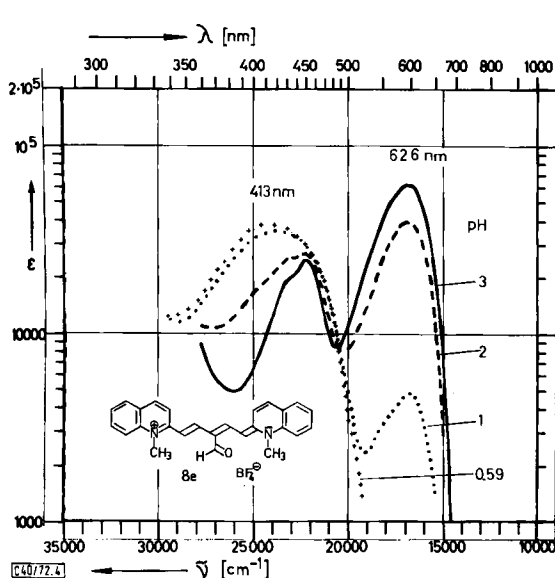
Verbindung	λ_{\max} [nm]	$\epsilon \cdot 10^{-4}$ [l/Mol·cm]	$\lambda_{\max}^{a)}$ [nm]	$\Delta E_T^{b)}$ [kcal/Mol]	$\nu_{C=O}$ [cm $^{-1}$]
8a	596	9.93	636	3.0	1659
8b	537	8.66	578	3.8	1646
8c	606	17.95	660	3.9	1642
8d	597	8.96	650	3.9	1641
8e	626	9.39	710	5.4	1620
8f	702	7.84	813	5.5	1615
8g	586	4.30	—	—	1610

a) Absorptionsmaxima der in γ -Stellung unsubstituierten Pentamethincyanin-Farbstoffe²⁶⁾.

b) $\Delta E_T = E_T(\gamma\text{-CHO}) - E_T(\gamma\text{-H})^{28)}$.

Die γ -Formyl-pentamethincyanine **8** weisen ebenso wie die Merocyanine **6** eine ausgeprägte negative Solvatochromie auf. So wird die längstwellige Absorptionsbande von **8e** beim Lösungsmittelwechsel von Chloroform (649 nm) zu Wasser (577 nm) um 72 nm hypsochrom verschoben. Die Kationen der Farbstoffe **8** sollten daher ein beträchtliches permanentes Dipolmoment besitzen³²⁾. Die in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität gemessenen Absorptionsmaxima von **8e** lassen sich mit dem empirischen Polaritätsparameter E_T ³¹⁾ befriedigend korrelieren.

Starke Säuren protonieren die γ -Formyl-pentamethincyanine **8** reversibel. Wie Abbild. 4 am Beispiel von **8e** zeigt, wird die Umwandlung der Base in ihre konjugate Säure bei abnehmendem pH-Wert vom Verschwinden der längstwelligsten Absorptionsbande bei 626 nm und dem Aufbau einer neuen Bande bei 413 nm unter Ausbildung



Abbild. 4. UV/Vis-Absorptionsspektren des γ -Formyl-bis-[1-methyl-chinolin-2-yl]-penta-methinium-tetrafluoroborates (**8e**) in Methanol/Wasser (1 : 10) bei verschiedenen pH-Werten

eines isosbestischen Punktes begleitet, was einen Farbumschlag von Tiefblau nach Gelb bewirkt.

Der experimentell bestimmte pK'_s -Wert von 1.88³⁷⁾ und die im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des protonierten Farbstoffes **8e** beobachtete Verschiebung des Aldehydsignals zu höherem Feld machen es wahrscheinlich, daß der Sauerstoff der γ -Formylgruppe protoniert wird.

[2.2.2]Heptamethincyanine **9**¹⁵⁾

Die Darstellung der gewünschten methinologen Guanidinium-Kationen **3** ($n = 3$) gelang auf drei Wegen:

(a) Durch zweistündiges Erhitzen von heterocyclischem Imoniumsalz **4** und Triformylmethan **5** in Acetanhydrid/Natriumacetat im Molverhältnis 3 : 1 wurden die symmetrischen (d. h. mit drei gleichen Endgruppen versehenen) trinuclearen [2.2.2]-Heptamethincyanine **9a**, **9d** und **9e** mit ca. 50–70proz. Ausbeute erhalten. Die Gewinnung weiterer symmetrischer [2.2.2]Heptamethincyanine gelang auf diese Weise nicht (**9b**, **9c**) oder nur mit geringer Ausbeute (**9f**).

(b) Kondensation von **4** mit den γ -Formyl-tetramethinmerocyaninen **6** in Acetanhydrid im Molverhältnis 2 : 1 führte dagegen mit ca. 40–80proz. Ausbeute sowohl zu den nach (a) nicht zugänglichen symmetrischen (**9b**, **9c** und **9f**) als auch zu den unsymmetrischen [2.2.2]Heptamethincyaninen **9g** und **9h**.

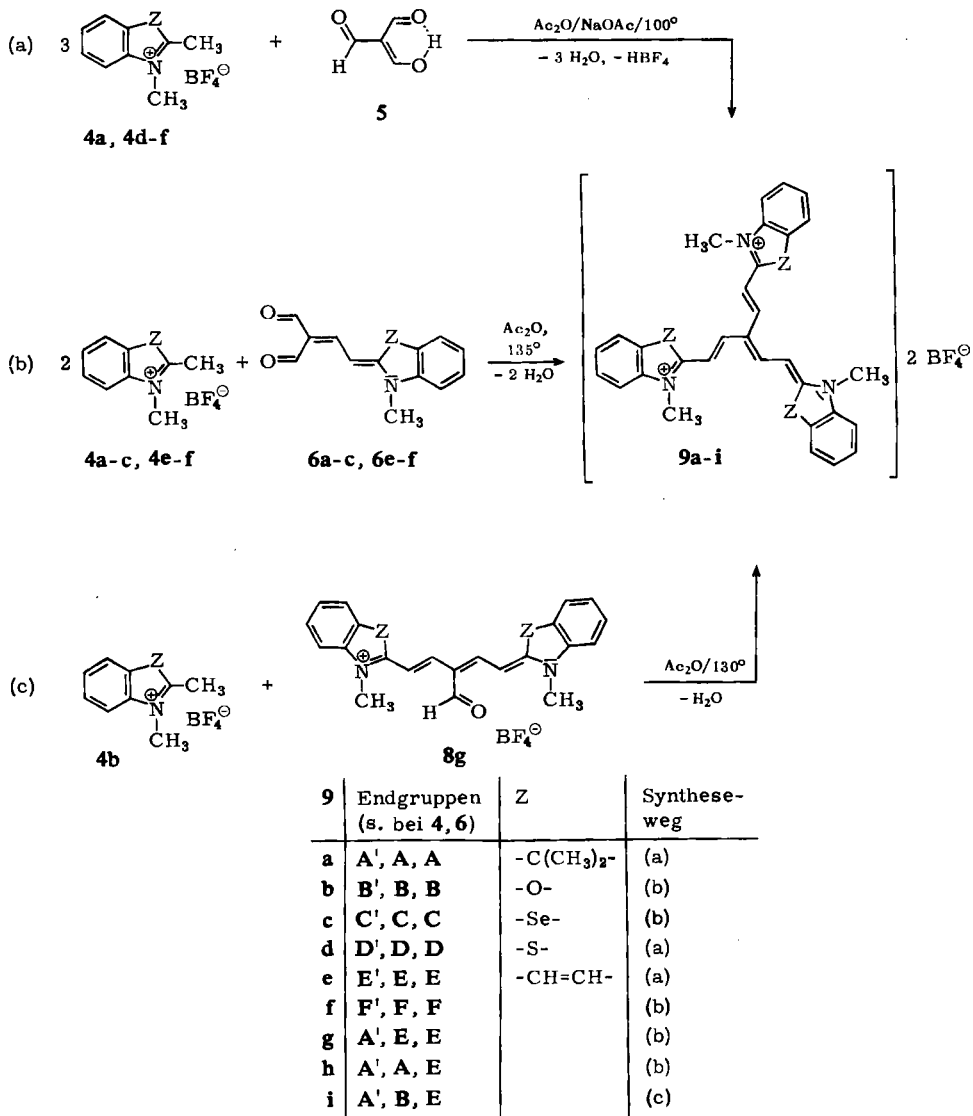
(c) Schließlich konnte ein mit drei verschiedenen Endgruppen versehenes unsymmetrisches [2.2.2]Heptamethincyanin (**9i**) durch Umsetzung von **4b** mit dem unsymmetrischen γ -Formyl-pentamethincyanin **8g** in Acetanhydrid mit 60proz. Ausbeute erhalten werden.

Der Reaktionsverlauf wurde durch Aufnahme der UV/Vis-Spektren des Reaktionsgemisches in bestimmten Zeitintervallen verfolgt. Dabei konnte nachgewiesen werden, daß nach (b) zunächst die γ -Formyl-pentamethincyanine **8** entstehen, die bei Reaktionstemperaturen unterhalb von 90° auskristallisieren. Bei 130° nimmt nach kurzer Zeit die Intensität der längstwelligigen Bande von **8** ab und es entsteht gleichzeitig eine neue Absorptionsbande bei höherer Wellenlänge, die dem Endprodukt **9** der Kondensation zuzuordnen ist. Die Reaktion wurde abgebrochen, sobald die längstwellige Bande der γ -Formyl-pentamethincyanine **8** verschwunden war.

Auf diesen drei Synthesewegen sollten sich alle 56 symmetrischen und unsymmetrischen [2.2.2]Heptamethincyanine **9** darstellen lassen, die durch Kombination der sechs verschiedenen heterocyclischen Endgruppen A–F (vgl. Fußnote S. 1818) mit dem verzweigten Heptamethingerüst im Prinzip zu erwarten sind³⁸⁾.

³⁷⁾ Die Bestimmung des pK'_s -Wertes erfolgte auf früher angegebene Weise³⁴⁾ wegen der in wäßrigen Pufferlösungen zu geringen Löslichkeit von **8e** in Methanol/Wasser (1 : 10) auf optischem Wege.

³⁸⁾ Bezeichnet man die drei Endgruppen der Farbstoffe **9** allgemein mit X, Y oder Z, so sollten sich mit sechs verschiedenen heterocyclischen Imoniumsalzen **4** insgesamt 6 Farbstoffe vom Typ X₃ (mit drei gleichen Endgruppen), 30 Farbstoffe vom Typ X₂Y (mit zwei gleichen und einer davon verschiedenen Endgruppe) und 20 Farbstoffe vom Typ XYZ (mit drei voneinander verschiedenen Endgruppen) darstellen lassen.



Die [2.2.2]Heptamethincyanine **9** sind unter Zersetzung hochschmelzende, kristalline Verbindungen mit starkem metallischem Oberflächenglanz, die sich in polaren Lösungsmitteln mit roter (**9b**) oder tiefblauer Farbe mäßig lösen, und deren Konstitution durch Elementaranalysen, IR- (Fehlen einer C=O-Valenzschwingungsbande), ¹H-NMR- (Fehlen eines Aldehydsignals) und UV/Vis-Spektren gesichert wurde.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **9a** (aufgenommen in CD₃COCD₃) weist neben den beiden Singulets der sechs C-Methylgruppen und der drei N-Methylgruppen der Indolin-Endgruppen bei 1.9 und 4.1 ppm und dem Aromatenmultiplett bei ca. 7.5 ppm

nur noch zwei Dubletts mit Schwerpunkten bei 7.1 und 8.5 ppm und einer Kopplungskonstanten von $^3J = 15$ Hz auf, die einem AB-System entsprechen, das von den H^α - und H^β -Protonen der verzweigten Heptamethinkette gebildet wird.

Aus diesen Daten folgt, daß alle drei Äste des verzweigten [2.2.2]Heptamethincyanins chemisch und magnetisch äquivalent sind. Die große Kopplungskonstante ist nur mit einer *trans*-Stellung der H^α - und H^β -Protonen zu vereinbaren.

Daher muß **9a** (und wahrscheinlich alle Farbstoffe **9**) entlang der Polymethinkette die formulierte *all-trans*-Konfiguration besitzen und eine dreizählige Symmetrieachse senkrecht zur Molekülebene durch das γ -C-Atom aufweisen. Die drei Äste des trinuclearen Farbstoffes sind vermutlich geringfügig propellerartig verdrillt, so daß das Molekülkation zur Punktgruppe C_3 gehört. Völlige Planarität und damit C_{3h} -Symmetrie ist aus sterischen Gründen nicht möglich, wie die Betrachtung von Stuart-Briegleb-Kalottenmodellen lehrt. Durch eine geringe Verdrillung der drei Äste aus der Ebene (im Sinne eines dreiflügeligen Propellers) wird die gegenseitige sterische Behinderung der H-Atome der Polymethinkette verringert, die Überlappung der $2p_z$ -Orbitale der Ketten-C-Atome und damit die Delokalisierung der π -Elektronen jedoch nur geringfügig vermindert³⁹). Eine endgültige Klärung der Feinstruktur dürfte erst eine Röntgenstrukturanalyse erbringen.

UV/Vis-Spektren der [2.2.2]Heptamethincyanine **9**

Das in Abbild. 5 dargestellte repräsentative Absorptionsspektrum des [2.2.2]-Heptamethincyanins **9e** sowie die in Tab. 3 zusammengefaßten Absorptionsdaten aller Farbstoffe **9a–i** weisen die für Polymethinfarbstoffe charakteristischen intensiven Absorptionsbanden im langwelligen Bereich auf.

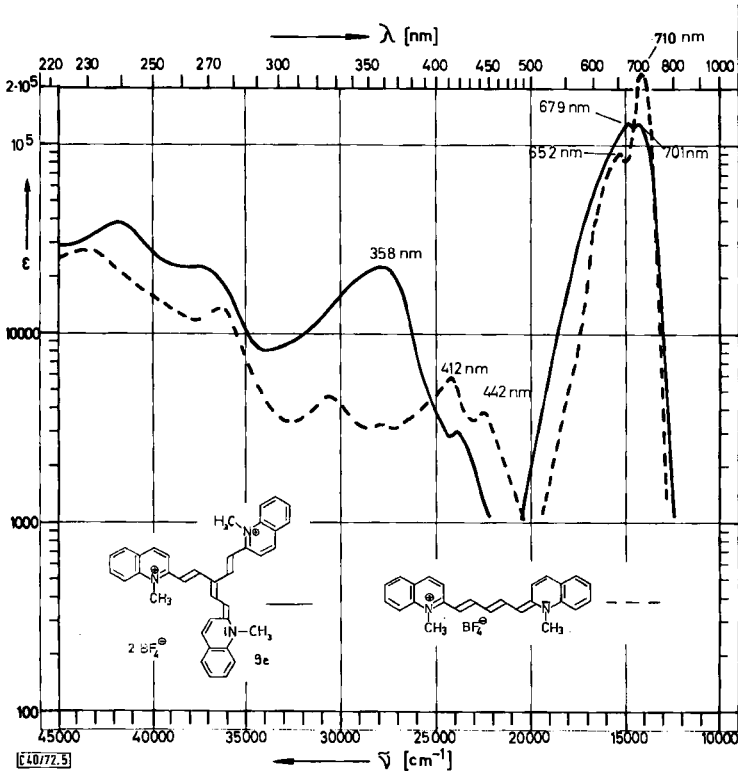
Im Vergleich zu den entsprechenden dinuclearen Pentamethincyanin-Farbstoffen sind die längstwelligen Absorptionsbanden der trinuclearen [2.2.2]Heptamethincyanine **9a–e** um 1–17 nm (ΔE_T ca. 0.1–1.2 kcal/Mol) hypsochrom verschoben⁴⁰), mit Ausnahme von **9f**, das eine bathochrome Verschiebung aufweist. Außerdem besitzen **9e** und **9f** ein weiteres Absorptionsmaximum bei etwas kürzerer Wellenlänge mit etwa gleicher Intensität wie die der längstwelligen Bande.

Das abweichende Verhalten von **9e–f** ist vermutlich auf das Vorliegen eines Gleichgewichtes zwischen verschiedenen Konfigurations- bzw. Konformationsisomeren in Lösung zurückzuführen⁴¹).

³⁹) Vgl. hierzu *F. J. Adrian*, *J. chem. Physics* **28**, 608 (1958); *M. J. S. Dewar* in *v. Gray* (Herausgeber), *Steric Effects in Conjugated Systems*, S. 46, Butterworths, London 1958, C. A. **53**, 19837 (1959).

⁴⁰) Diese hypsochrome Verschiebung findet ihre Parallele bei den *phenylogen* Guanidiniumionen: beim Übergang vom Diphenylmethanfarbstoff Michlers Hydroblau ($\lambda = 603$ nm) zum Triphenylmethanfarbstoff Kristallviolett ($\lambda = 590$ nm) beobachtet man ebenfalls eine hypsochrome Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande⁵).

⁴¹) ^{41a}) Vgl. hierzu *L. G. S. Brooker*, *D. W. Heseltine* und *L. L. Lincoln*, *Chimia [Aarau]* **20**, 327 (1966); *L. G. S. Brooker* in *C. E. K. Mees* und *T. H. James*, *The Theory of the Photographic Process*, 3. Aufl., Kapitel II (insbes. S. 211 f.), MacMillan Company, New York – London 1966. ^{41b}) Analoge Gleichgewichte zwischen Stereoisomeren findet man auch bei Triphenylmethanfarbstoffen: *G. N. Lewis*, *T. T. Magel* und *D. Lipkin*, *J. Amer. chem. Soc.* **64**, 1774 (1942); *F. Feichtmayr* und *J. Schlag*, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **68**, 95 (1964).



Abbild. 5. UV/Vis-Absorptionsspektren des trinuclearen 1.5.7-Tris-[1-methyl-chinolin-2-yl]-[2.2.2]heptamethindium-bis-tetrafluorborates (**9e**) (—) und des entsprechenden dinuclearen Bis-[1-methyl-chinolin-2-yl]-pentamethinium-tetrafluorborates (---) in Methanol

Tab. 3. Längstwellige Absorptionsmaxima der trinuclearen [2.2.2]Heptamethincyanine **9a – i** und der entsprechenden dinuclearen Pentamethincyanine in Methanol

Verbindung	λ_{\max} [nm]	$\epsilon \cdot 10^{-5}$ [l/Mol·cm]	$\lambda_{\max}^a)$ [nm]	$\Delta E_T^b)$ [kcal/Mol]
9a	635	1.60	636	0.07
9b	574	1.05	578	0.35
9c	643	0.60	660	1.15
9d	633	1.01	650	1.18
9e	701	1.25	710	0.52
	679	1.26		
9e' c)	714	1.19	—	—
	689	1.19		
9f	825	1.00	813	−0.51
	788	0.99		
9g	634	1.06	—	—
9h	628	1.34	—	—
9i	601	1.06	—	—

a) Absorptionsmaxima der dinuclearen Pentamethincyanine²⁶⁾. Die unsymmetrischen trinuclearen Farbstoffe **9g – i** besitzen keine vergleichbaren Analoga unter den dinuclearen Pentamethincyaninen.

b) $\Delta E_T = E_T'$ (trinuclear) – E_T' (dinuclear).

c) Farbstoff **9e'** unterscheidet sich von **9e** nur durch das Vorhandensein von *N*-n-Octadecylresten anstatt der *N*-Methylgruppen an den drei heterocyclischen Endgruppen. **9e'** ist im Gegensatz zu **9e** in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol löslich.

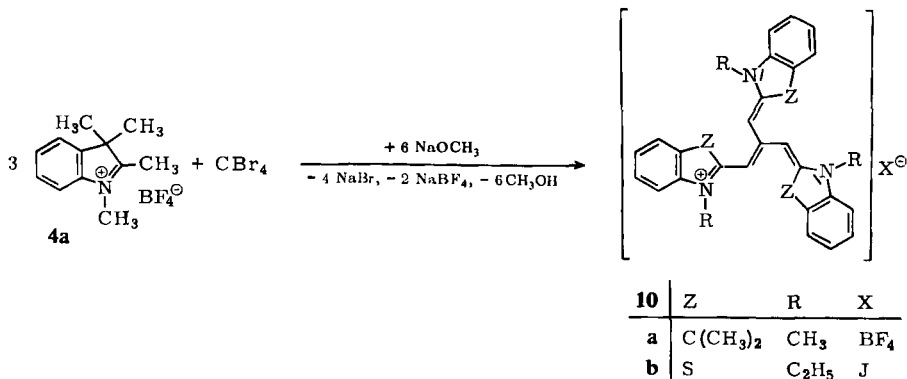
Die Wellenzahldifferenz zwischen den beiden etwa gleich intensiven Absorptionsmaxima beträgt für **9e** 463/cm und für **9f** 569/cm. Diese Werte sind für eine Schwingungsfineinstruktur zu niedrig, da alle Schwingungen des gesamten Moleküls im Wellenzahlbereich von 1500 bis 800/cm liegen.

Gegen eine Schwingungsfineinstruktur sprechen ferner die Umriss der Absorptionsbanden. Bei den trinuclearen [2.2.2]Heptamethincyaninen handelt es sich um Moleküle mit einem großen Konjugationssystem und weitgehendem Bindungsausgleich. Die Bindungslockerung bei der Promotion eines π -Elektrons in den ersten Anregungszustand ist daher gering, so daß die Minima der Potentialkurven von Grund- und erstem Anregungszustand im Morse-Diagramm praktisch senkrecht übereinander liegen. Nach dem Franck-Condon-Prinzip ist dann der 0-0-Übergang der intensivste und die Schwingungsteilbanden können nur als weniger intensive Schultern auf der kurzwelligen Flanke der Absorptionsbanden erscheinen.

Weiteren Aufschluß könnten die Fluoreszenzspektren liefern, doch fluoreszieren die Farbstoffe **9a**–**i** in Methanol bei Raumtemperatur nicht meßbar.

Solche Isomeren könnten dadurch entstehen, daß der eine Ast der trinuclearen [2.2.2]Heptamethincyanine um ca. 90° aus der Ebene der beiden anderen herausgedreht wird, wobei dieser Teilchromophor als γ -Substituent eines Pentamethincyanins mit (–I)-Effekt aufgefaßt werden kann. Der aus der Ebene gedrehte Ast trägt eine positive Formalladung, die nicht mehr durch Delokalisierung über das gesamte π -Elektronensystem verteilt werden kann wie in dem nur leicht verdrillten Molekül mit C_3 -Symmetrie. Da polare Lösungsmittel eine isolierte positive Ladung besser stabilisieren können als unpolare, sollte in ersteren die stark verdrillte Form begünstigt sein. Tatsächlich wurde gefunden, daß das Absorptionsspektrum von **9e'** (vgl. Fußnote^{c)} der Tab. 3) vom Lösungsmittel abhängt: beim Wechsel von Methanol nach Benzol verschwindet das Absorptionsmaximum bei 714 nm zugunsten einer Bande bei 675 nm. In einem Benzol/Methanol-Gemisch (2 : 3) sind beide Banden zu beobachten⁴¹⁾. Eine endgültige Klärung bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten.

In der vinylogenen Reihe der dinuclearen symmetrischen Polymethinfarbstoffe wird die längstwellige Absorptionsbande pro Vinylengruppe um ca. 100 nm bathochrom verschoben. Diesem „Vinylensprung“ entspricht bei den trinuclearen symmetrischen Polymethinfarbstoffen diejenige Bandenverschiebung, die bei Verlängerung eines jeden Astes um jeweils eine Methingruppe auftreten sollte. Um diese bestimmen zu



können, wurde durch Abwandlung eines von *Ogata* und *Tamura*^{18,42)} angegebenen Verfahrens das [1.1.1]Tetramethincyanin **10a**¹⁵⁾ durch Erhitzen einer Lösung von **4a** und Tetrabromkohlenstoff im Molverhältnis 3:1 in Äthanol/Natriummethylat mit 20proz. Ausbeute dargestellt.

Der methinyloge Farbstoff **10a** besitzt nach dem ¹H-NMR-Spektrum ebenfalls C₃-Symmetrie und absorbiert in Methanol bei $\lambda = 552$ nm. Die bathochrome Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande beim Übergang vom [1.1.1]Tetramethincyanin **10a** zum nächsthöheren methinylogen [2.2.2]Heptamethincyanin **9a** ($\lambda = 635$ nm; s. Tab. 3) beträgt $\Delta\lambda = 83$ nm und liegt damit ungefähr in der gleichen Größenordnung wie der „Vinylensprung“ der dinuclearen Polymethinfarbstoffe.

Da die Variation von *N*-Alkylgruppe und Anion das Absorptionsspektrum von Polymethinfarbstoffen in der Regel kaum beeinflusst, ist ein Vergleich der Absorptionsmaxima vom [1.1.1]Tetramethincyanin **10b**^{19,20,22)} ($\lambda = 555$ nm) mit dem methinylogen [2.2.2]Heptamethincyanin **9d** ($\lambda = 633$ nm; s. Tab. 3) zulässig: der „Methinsprung“ beträgt in diesem Falle $\Delta\lambda = 78$ nm.

LCAO-HMO-Berechnungen

(zusammen mit *H.-D. Försterling*⁴³⁾)

Das π -Elektronensystem des [2.2.2]Heptamethincyanins **9e** und des entsprechenden dinuclearen Bis-[1-methyl-chinolin-2-yl]-pentamethinium-Farbstoffes wurde nach der LCAO-HMO-Methode⁴⁴⁾ berechnet. Da in die Rechnung Annahmen bezüglich der Geometrie und Ladungsverteilung der Moleküle eingehen, lassen sich aus der Güte der Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Daten Rückschlüsse auf die Zulässigkeit der zugrundegelegten Annahmen machen.

Der Rechnung wurde die in Abbild. 6 dargestellte ebene Molekülstruktur mit C_{3h}-Symmetrie zugrundegelegt. Die punktierten, den heterocyclischen Endgruppen ankondensierten Benzolkerne wurden zur Vereinfachung der Rechnung vernachlässigt. Für die Stickstoffatome der Endgruppen wurde das Coulomb-Integral $\alpha_N = \alpha_0 + \beta_0$ verwendet. Die C—C-Bindungslängen wurden als gleich angenommen, für das Resonanzintegral der C—N-Bindungen wurde der Wert $\beta_{CN} = \beta_0/\sqrt{2}$ gewählt⁴⁵⁾.

Die π -Elektronenverteilung und die Bindungsordnungen im Elektronen-Grundzustand gehen aus Abbild. 7 hervor. Die π -Elektronen-Bindungsordnungen liegen zwischen 0.5 und 0.7 und sind für alle drei Äste jeweils gleich. Die π -Elektronenzahl ist an den α -C-Atomen (Nr. 3, 11 und 19) größer als an den β -C-Atomen (Nr. 2, 10 und 18). Wegen der damit verbundenen größeren Kernabschirmung kann das Dublett bei 7.1 ppm im ¹H-NMR-Spektrum von **9a** (vgl. S. 1826) den α -Protonen, das bei 8.5 ppm den β -Protonen der Polymethinkette zugeordnet werden.

42) Nach den von *Ogata* und *Tamura*¹⁸⁾ angegebenen Reaktionsbedingungen wurden Produkte erhalten, deren Schmelzpunkte zwar mit den in der Literatur angegebenen übereinstimmen, dem Dünnschichtchromatogramm zufolge aber aus mindestens drei verschiedenen Produkten bestanden, die nicht voneinander getrennt werden konnten.

43) Fachbereich Physikalische Chemie der Univ. Marburg.

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

45) *F. Gerson* und *E. Heilbronner*, Helv. chim. Acta **41**, 2332 (1958); **42**, 1877 (1959).

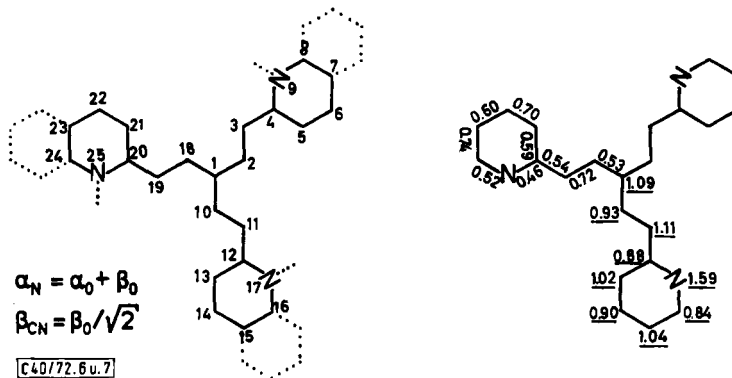


Abbildung. 6 (links). Der HMO-Rechnung zugrundegelegte Molekülstruktur des [2.2.2]Heptamethincyanins **9e** (25 Zentren, 27 Bindungen, 26 π -Elektronen), Coulomb-Integral α des Heteroatoms und Resonanz-Integral β der C—N-Bindung

Abbildung. 7 (rechts). Moleküldiagramm des vereinfachten [2.2.2]Heptamethincyanins **9e** 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)

In Abbild. 8 sind für das vereinfachte [2.2.2]Heptamethincyanin **9e** und das entsprechende dinucleare Pentamethincyanin die berechneten Energieniveaus und die LCAO-Koeffizienten der obersten besetzten und der ersten unbesetzten Zustände dargestellt.

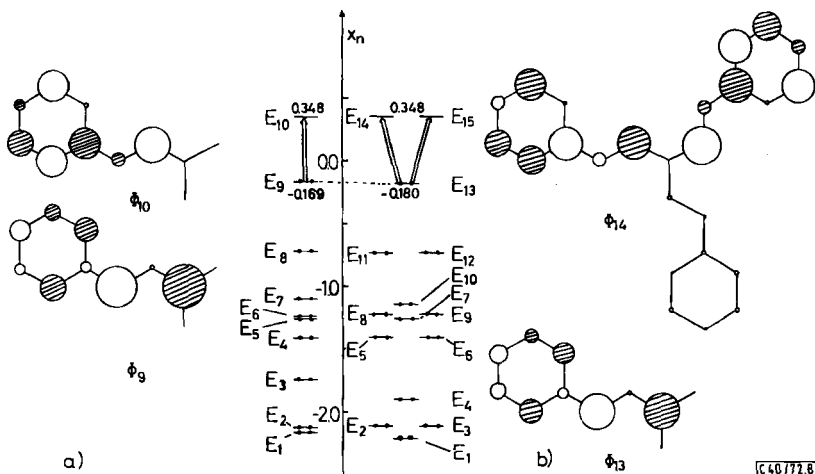


Abbildung. 8. Pentamethincyanin- (a) und [2.2.2]Heptamethincyanin-Farbstoff (b). Schemata der Energieniveaus E_n ($n = 1-10$ bei (a); $n = 1-15$ bei (b)) und graphische Darstellung der Koeffizienten c_{ni} der Linearkombinationen Φ_n ($n = 9$ und 10 für (a); $n = 13$ und 14 für (b)). $x_n = -(E_n - \alpha_0)/\beta_0$. Die Radien der Kreise entsprechen dem Betrag der Koeffizienten c_{ni} , das relative Vorzeichen ist durch die Schraffierung gekennzeichnet. Wegen der Symmetrie der beiden Moleküle sind die rechten Formelhälften teilweise weggelassen

Im Energieschema des trinuclearen [2.2.2]Heptamethincyanins wechseln sich zweifach entartete und nicht entartete Zustände ab. Beim [2.2.2]Heptamethincyanin gibt es zwei Elektronenübergänge von E_{13} nach E_{14} bzw. E_{15} , deren Übergangsmomente senkrecht zueinander in der Molekülebene liegen.

Die Energien der ersten unbesetzten Zustände beider Farbstoffmoleküle sind gleich groß (E_{10} bzw. $E_{14,15}$), die Energie des obersten besetzten Zustandes des [2.2.2]Heptamethincyanins ist gegenüber der des dinuclearen Pentamethincyanins geringfügig erniedrigt (E_9 bzw. E_{13}). Die damit verbundene Erhöhung der Anregungsenergie steht in Übereinstimmung mit der experimentell gefundenen hypsochromen Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande beim Übergang vom dinuclearen Pentamethin zum trinuclearen [2.2.2]Heptamethincyanin-Farbstoff (vgl. Tab. 3).

Zum quantitativen Vergleich wurde das Resonanz-Integral β_0 so angepaßt, daß die längstwellige Bande des Pentamethincyanins richtig wiedergegeben wird. Mit $\lambda_{\text{exp}} = 710$ nm (in Methanol) und $\Delta E = 0.517 \beta_0$ (Abbild. 8a) ergibt sich $\beta_0 = 3.38$ eV. Mit diesem Wert errechnet sich die Anregungsenergie des [2.2.2]Heptamethincyanins $9e$ zu $\Delta E = 0.528 \beta_0 = 1.78$ eV, entsprechend einer Absorptionswellenlänge von $\lambda_{\text{ber}} = 695$ nm ($\lambda_{\text{exp}} = 701$ nm). Mit $\Delta\lambda = 6$ nm ist die Abweichung zwischen experimentellem und berechnetem Wert recht gering.

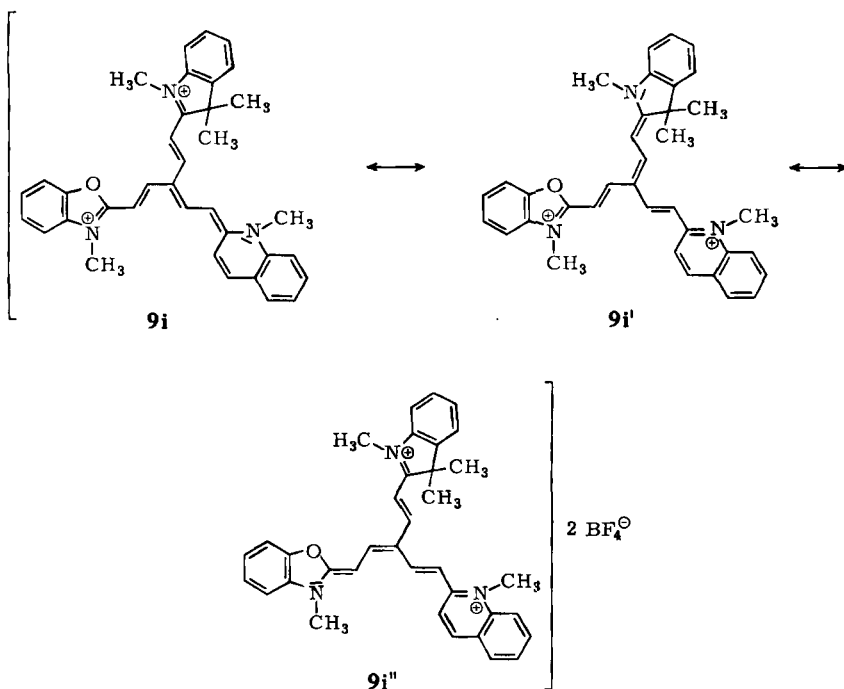
Zur theoretischen Bestätigung des „Methinsprungs“ beim Übergang vom [1.1.1]-Tetramethincyanin **10a** zum methinylogen [2.2.2]Heptamethincyanin **9a** wurden die π -Elektronensysteme beider Farbstoffe zusammen mit dem **10a** entsprechenden dinuclearen Bis-[1.3.3-trimethyl-indolin-2-yl]-trimethinium-Farbstoff berechnet. Wird das Resonanz-Integral β_0 so angepaßt, daß die längstwellige Absorptionsbande des dinuclearen Trimethincyanins ($\lambda_{\text{exp}} = 544$ nm in Methanol) richtig wiedergegeben wird, so erhält man $\beta_0 = 3.01$ eV. Die Anregungsenergie des trinuclearen [1.1.1]Tetramethincyanins **10a** beträgt dann $\Delta E = 0.743 \beta_0 = 2.24$ eV, entsprechend einer Absorptionswellenlänge von $\lambda_{\text{ber}} = 556$ nm ($\lambda_{\text{exp}} = 552$ nm). Diejenige des trinuclearen [2.2.2]Heptamethincyanins **9a** ergibt sich zu $\Delta E = 0.619 \beta_0 = 1.86$ eV, entsprechend einer Absorptionswellenlänge von $\lambda_{\text{ber}} = 668$ nm ($\lambda_{\text{exp}} = 635$ nm; s. Tab. 3). Die Rechnung bestätigt also die beim Übergang **10a** \rightarrow **9a** beobachtete bathochrome Verschiebung, allerdings ist der berechnete „Methinsprung“ mit $\Delta\lambda_{\text{ber}} = 112$ nm größer als der gemessene ($\Delta\lambda_{\text{exp}} = 83$ nm).

Nomenklatur der trinuclearen Polymethinfarbstoffe⁴⁶⁾

Die korrekte Bezeichnung der trinuclearen Polymethinfarbstoffe **9** nach den derzeit allgemein akzeptierten Nomenklaturregeln ist schwierig und führt zu sehr umständlichen Namen, wie das Beispiel des trinuclearen unsymmetrischen Polymethinfarbstoffes **9i** zeigt.

Die Schwierigkeit der Benennung solcher Verbindungen hat ihren Grund in der Abhängigkeit der rationalen Namen von der gewählten mesomeren Grenzstruktur, die oft nicht willkürfrei festgelegt werden kann.

⁴⁶⁾ Herrn Dr. O. Weißbach und Herrn Prof. Dr. H.-G. Boit vom Beilstein-Institut für Literatur der Organischen Chemie, Frankfurt (Main), danken wir sehr herzlich für die ausführlichen und hilfreichen Nomenklatur-Vorschläge.



Legt man als Konvention zugrunde, daß

(a) als Hauptkette des verzweigten Polymethinteiles diejenige zwischen den nach dem Alphabet vorrangigen heterocyclischen Endgruppen gewählt wird, und daß

(b) die positiven Ladungen den nach dem Alphabet nachrangigen heterocyclischen Endgruppen zugeteilt werden (entsprechend $9i''$), so lautet der Name unter Benutzung der eingeführten Nomenklatur-Hilfsmittel:

5-[3-Methyl-3H-benzoxazol-2-yliden]-1-[1-methyl-chinolinium-2-yl]-3-[2-(1.3.3-trimethyl-indolinium-2-yl)-vinyl]-penta-1.3-dien-bis-tetrafluorborat.

Angemessener wäre für Polymethinfarbstoffe eine spezielle Nomenklatur-Konvention, die insbesondere der symmetrischen Verteilung der positiven Ladung(en) über das gesamte Molekül gerecht wird. Nach einem Vorschlag des Beilstein-Institutes⁴⁶⁾ könnte man die Anzahl der Ladungen durch eine Endung am Namensstamm ausdrücken (-ium für einfache, -dium für zweifache positive Ladung; -id für einfache, -diid für zweifache negative Ladung⁴⁷⁾) und die heterocyclischen Endgruppen völlig gleich behandeln, und zwar so, als ob sie alle durch eine Einfachbindung mit dem acyclischen Polymethin-Teilgerüst verknüpft wären und die jeweils größtmögliche Anzahl von Doppelbindungen (d. h. eine Ladung) enthielten. Die Verbindungsklassen-Bezeichnungen „cyanin“, „oxonol“ und „merocyanin“ in den individuellen Namen

⁴⁷⁾ IUPAC, Nomenclature of Organic Chemistry, Section C-82.2 und C-84.3, Butterworths, London 1969; vgl. auch *A. M. Patterson, L. T. Capell und D. F. Walker, The Ring Index*, 2. Aufl., Supplement III, Nr. 13 802, American Chemical Society, Washington 1965.

werden dann entbehrlich, weil die Unterscheidung zwischen Cyaninen, Oxonolen und Merocyaninen bereits durch die Endgruppen-Bezeichnungen und die die Ladungen spezifizierenden Endungen gegeben ist⁴⁸⁾.

Bei verzweigten Polymethinen könnte dann zur Spezifizierung des acyclischen Polymethin-Gerüsts eine Matrikel dienen, wie sie bei den von-Baeyer-Namen für Polycyclen, Spiroalkan-Namen und „Phan“-Namen Verwendung findet: z. B. [2.2.2]Heptamethin für den acyclischen Teil der verzweigten Polymethinfarbstoffe **9**, bei denen zwischen Verzweigungspunkt und Endgruppe jeweils zwei Methingruppen angeordnet sind.

Unter Berücksichtigung dieser Konvention würde der Name von **9i** lauten:

1-[3-Methyl-benzoxazol-2-yl]-5-[1-methyl-chinolin-2-yl]-7-[1.3.3-trimethyl-indolin-2-yl]-[2.2.2]heptamethindiium-bis-tetrafluoroborat.

Der Namensstamm für die entsprechenden niedriger-methinylogene Farbstoffe **10** wäre *-[1.1.1]tetramethinium-*. Auch trinucleare Polymethinfarbstoffe mit ungleich langen Methinketten zwischen Verzweigungspunkt und heterocyclischen Endgruppen lassen sich mit Hilfe dieser Konvention zwanglos benennen. So ist das von König⁴⁹⁾ in seiner Konstitution erstmals korrekt formulierte Neocyanin ein 1.3.5-Tris-[1-äthyl-chinolin-4-yl]-[2.2.0]pentamethindiium-dijodid.

Im experimentellen Teil werden die neuen Polymethinfarbstoffe entsprechend dieser Konvention benannt.

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. W. M. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Stipendium.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte sind korrigiert und wurden mit dem Mikroheiztisch FP 2 mit Platinwiderstandsthermometer und digitaler Temperaturanzeige der Fa. E. Mettler, Zürich, bestimmt. — Die Elementaranalysen führten Herr Prof. Dr. H. Klamberg, Marburg, und das Mikroanalytische Laboratorium A. Bernhardt, Elbach, aus. Die Verbrennung der Tetrafluoroborate erfolgte nach Zusatz von V₂O₅. — Die Aufnahme der Absorptionsspektren geschah mit den Spektrographen Perkin-Elmer 237 und 521 (IR; KBr-Preßling), Cary 14 (UV/Vis; bei ca. 23°, $c = 1 \cdot 5 \cdot 10^{-5}$ m in Methanol) sowie Varian A-60 und XL-100 (¹H-NMR; Tetramethylsilan als innerer Standard mit $\delta = 0$ ppm). — Die Massenspektren wurden mit dem Gerät Atlas CH-4 erhalten. — Alle Einwaagen unter 5 mg wurden mit der Mikrowaage M 5 der Fa. E. Mettler, Zürich, vorgenommen. — Zur dünnenschichtchromatographischen Reinheitsprüfung dienten DC-Karten „Riedel“ (Kieselgel SIF). — Die pH-Messungen erfolgten bei 23° mit einer Glaselektrode und dem pH-Meter der Fa. Knick, Berlin.

*Triformylmethan (5)*¹³⁾: Durch rasches Einleiten von Phosgen in trockenes Chloroform wurde eine Lösung von 74.2 g (750 mMol) Phosgen in ca. 230 g (154 ccm) Chloroform herge-

⁴⁸⁾ Die Nomenklatur kennt bereits eingeführte Verbindungsklassen-Bezeichnungen, die nicht Bestandteile der Namen individueller Verbindungen sind (z. B. „Cumulene“).

⁴⁹⁾ W. König, Z. wiss. Photogr., Photoophysik, Photochem. **34**, 15 (1935), C. 1935 I, 3752; vgl. auch l. c.¹⁶⁾, S. 627 ff.

stellt. Diese Lösung wurde unter Rühren und Eiskühlung innerhalb von 20 Min. zu einer Lösung von 65.8 g (900 mMol) *Dimethylformamid* in 60 ccm Chloroform getropft. Nach 45 Min. Rühren bei Raumtemperatur wurde die gelbe Suspension des Formylierungsreagenzes unter Eiskühlung und Rühren innerhalb von 15 Min. mit einer Lösung von 38.2 g (300 mMol) *3-Diäthylamino-acrolein*⁵⁰ in 60 ccm Chloroform tropfenweise versetzt; anschließend wurde das Reaktionsgemisch 3 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dabei färbte sich die zunächst rote Lösung tiefschwarz. Nach 12stdg. Stehenlassen wurde das Reaktionsgemisch unter Eiskühlung und Rühren während 20 Min. in ca. 500 ccm 20proz. wäbr. Natriumcarbonat-Lösung getropft. Die ausfallenden anorganischen Salze wurden durch Hinzufügen von Wasser gelöst, die Chloroform-Schicht wurde abgetrennt und zweimal mit Wasser gewaschen. Die wäbr. Anteile werden vereinigt und nach Zusatz von Aktivkohle filtriert. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer zur Trockne eingedampft und der feste bräunliche Rückstand mit ca. 500 ccm Benzol gut gewaschen. Nach Zusatz von 300 ccm verd. Schwefelsäure unter Rühren und Kühlen wurde die Lösung zwanzigmal mit je 100 ccm Chloroform im Scheidetrichter gründlich extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, das Chloroform abdestilliert und der gelbliche Rückstand im Vakuumexsikkator über P₄O₁₀ getrocknet. Man erhielt 21.0 g (68%) Rohprodukt, das durch Sublimation bei 14 Torr/90° Badtemperatur gereinigt wurde: 15.2 g (50%) farblose Kristalle vom Schmp. 101° (Lit.: 102.5–103.5°¹³).

¹H-NMR (CCl₄): 14.63 (s, verschwindet bei Zugabe von D₂O), 9.63 (s) und 9.13 ppm (s) im Intensitätsverhältnis 1 : 1 : 2.

Massenspektrum: *m/e* 100 (M⁺, 35%), 72 (M – CO, 100%), 44 (M – 2 CO, 80%) und 29 (CHO, 38%).

Heterocyclische Imoniumsalze 4

1.2-Dimethyl-chinolinium-tetrafluoroborat (**4e**): 40.0 g (280 mMol) *2-Methyl-chinolin* wurden in einem Gemisch aus 150 ccm trockenem 1.2-Dichlor-äthan und 15 ccm Nitromethan mit 41.5 g (280 mMol) *Trimethyloxonium-tetrafluoroborat*⁵¹ versetzt und 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen auf 0° wurde der Niederschlag abfiltriert, mit eiskaltem 1.2-Dichlor-äthan sowie Äther gewaschen und getrocknet. Man erhielt 44.0 g (65%) farblose Kristalle, die nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bei 142–143° schmolzen.

C₁₁H₁₂N]BF₄ (245.0) Ber. C 53.92 H 4.94 N 5.72 Gef. C 53.72 H 5.06 N 5.66

Analog wurden die heterocyclischen Imoniumsalze **4b–f** (Tab. 4) erhalten.

Tab. 4. Heterocyclische *N*-Methyl-imonium-tetrafluoroborate **4b–f**

	-tetrafluoroborat	Schmp. (% Ausb.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen		
				C	H	N
4b	2.3-Dimethyl- benzoxazolium-	129° (78)	C ₉ H ₁₀ NO]BF ₄ (235.0)	Ber. 46.00 Gef. 45.53	4.29 4.50	5.96 6.00
4c	2.3-Dimethyl- benzoselenazolium-	142.5° (74)	C ₉ H ₁₀ NSe]BF ₄ (298.0)	Ber. 36.28 Gef. 36.70	3.38 3.40	—
4d	2.3-Dimethyl- benzothiazolium-	120° (91)	C ₉ H ₁₀ NS]BF ₄ (251.8)	Ber. 42.93 Gef. 42.63	4.29 4.07	5.56 5.63
4f	1.4-Dimethyl- chinolinium-	166° (74)	C ₁₁ H ₁₂ N]BF ₄ (245.0)	Ber. 53.92 Gef. 53.85	4.94 5.02	5.72 5.63

1.2.3.3-Tetramethyl-indolinium-tetrafluoroborat (**4a**): Darstellung s. I. c. 26).

⁵⁰ *Badische Anilin- & Sodafabrik AG*, Ludwigshafen, Engl. Pat. 769 652 (1957), C. A. **51**, 12 986 d (1957).

*Heterocyclische Methylenbasen (7)*²⁴⁾: Die *N*-Methyl-imonium-tetrafluoroborate **4** wurden in Wasser mit einem dreifachen Überschuß 2 *n* NaOH versetzt, der Niederschlag abfiltriert, in Äther aufgenommen und sofort weiterverarbeitet.

γ -Formyl-tetramethinmerocyanine **6**

(a) *1.3.3-Trimethyl-2-[3.3-diformyl-allyliden]-indolin (6a)*: Eine Lösung von 0.87 g (5.0 mMol) *1.3.3-Trimethyl-2-methylen-indolin* („Fischerbase“) in 20 ccm Äther wurde in eine Lösung von 0.55 g (5.5 mMol) *Triformylmethan (5)* in 20 ccm Äther bei Raumtemperatur eingerührt. Nach dem Abkühlen auf 0° wurde der Niederschlag abfiltriert, mit wenig Äthanol sowie Äther gewaschen und getrocknet; Ausb. 1.27 g (100%). Nach Reinigung durch Heißextraktion mit 96 proz. Äthanol und Sublimation bei 10⁻³ Torr/170° Badtemperatur erhielt man orangefarbene Kristalle vom Schmp. 219.5°.

C₁₆H₁₇NO₂ (255.3) Ber. C 75.27 H 6.71 N 5.49 Gef. C 75.17 H 6.73 N 5.60

UV/Vis (CH₃OH): λ_{\max} (log ϵ) 456 (4.77) und 267 nm (4.07).

IR (KBr): $\nu_{C=O}$ 1608/cm.

¹H-NMR (CDCl₃): 9.76 (d, ⁴J = 1 Hz), 8.12 (d, ³J = 14.5 Hz), 7.61 (d, ³J = 14.5 Hz), ca. 7.3 (m), 3.58 (s) und 1.72 ppm (s) im Intensitätsverhältnis 2 : 1 : 1 : 4 : 3 : 6.

Massenspektrum: Charakteristische Spitzen bei *m/e* 255 (M⁺, 100%), 227 (M - CO, 57%), 226 (M - CHO, 96%), 198 (226 - CO, 22%) und 127.5 (M²⁺, 16%).

(b) *3-Methyl-2-[3.3-diformyl-allyliden]-benzoxazolin (6b)*: 1.18 g (5.0 mMol) *2.3-Dimethylbenzoxazolium-tetrafluoroborat (4b)* und 0.55 g (5.5 mMol) *Triformylmethan (5)* wurden in 10 ccm Pyridin 5 Min. bei 120° (Badtemperatur) gerührt. Nach dem Abkühlen auf 0° wurde der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser, Äthanol und Äther gewaschen und getrocknet; Ausb. 0.62 g (52%). Nach Reinigung durch Heißextraktion mit CHCl₃/CCl₄ (1 : 1) und Sublimation bei 10⁻³ Torr/170° Badtemperatur erhielt man hellgelbe Kristalle vom Schmp. 254.5–255.0°.

C₁₃H₁₁NO₃ (229.2) Ber. C 68.12 H 4.84 N 6.11 Gef. C 68.26 H 4.92 N 6.21

UV/Vis (CH₃OH): λ_{\max} (log ϵ) 426 (4.77) und 273 nm (4.39).

IR (KBr): $\nu_{C=O}$ 1610/cm.

¹H-NMR (d₆-DMSO): 9.68 (s), 9.42 (s), 7.98 (d, ³J = 14.5 Hz), ca. 7.6 (m), 7.22 (d, ³J = 14.5 Hz) und 3.76 ppm (s) im Intensitätsverhältnis 1 : 1 : 1 : 4 : 1 : 3.

Massenspektrum: Charakteristische Spitzen bei *m/e* 229 (M⁺, 98%), 201 (M - CO, 75%), 200 (M - CHO, 44%), 172 (201 - CHO, 81%) und 114.5 (M²⁺, 15%).

Analog wurden nach (a) die γ -Formyl-tetramethinmerocyanine **6c** und **6d** sowie nach (b) **6e** und **6f** erhalten (Tab. 5).

Tab. 5. γ -Formyl-tetramethinmerocyanine **6c**–**f**

...-[3.3-diformyl-allyliden]-...	Schmp. (% Ausb.)	Aussehen	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen C H N
6c 3-Methyl-2-...-benzosenazolin ^{a)}	253.5–254.5° (96)	Orangefarbene Kristalle	C ₁₃ H ₁₁ NO ₂ Se (292.2)	Ber. 53.44 3.79 4.79 Gef. 53.53 3.95 4.98
6d 3-Methyl-2-...-benzothiazolin ^{a)}	252.5° (100)	Orangefarbene Kristalle	C ₁₃ H ₁₁ NO ₂ S (245.3)	Ber. 63.65 4.52 5.71 Gef. 63.77 4.64 5.64
6e 1-Methyl-2-...-1.2-dihydro-chinolin ^{b)}	235–236° (93)	Rotbraune Kristalle	C ₁₅ H ₁₃ NO ₂ (239.3)	Ber. 75.30 5.48 5.85 Gef. 75.20 5.46 5.91
6f 1-Methyl-4-...-1.4-dihydro-chinolin ^{c)}	226–227° (70)	Grünlänzende Kristalle	C ₁₅ H ₁₃ NO ₂ (239.3)	Ber. 75.30 5.48 5.85 Gef. 75.12 5.46 6.05

^{a)} Heißextraktion mit CHCl₃/CCl₄ (1 : 1).

^{b)} Reaktionsdauer 30 Min.; Heißextraktion mit Äthanol.

^{c)} Reaktionsdauer 30 Min.; Heißextraktion mit Chloroform.

⁵¹⁾ H. Meerwein, Org. Syntheses **46**, 120 (1966); T. J. Curphey, Org. Syntheses **51**, 142 (1971).

γ -Formyl-pentamethincyanine 8

γ -Formyl-bis-[1.3.3-trimethyl-indolin-2-yl]-pentamethinium-tetrafluorborat (**8a**)

(a) 2.61 g (10.0 mMol) 1.2.3.3-Tetramethyl-indolinium-tetrafluorborat (**4a**), 0.55 g (5.5 mMol) *Triformylmethan* (**5**) und 0.2 ccm *Triäthylamin* wurden in 25 ccm 96proz. Äthanol 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen auf 0° und Zugabe von 15 ccm Äther (bei **8c-f** entfiel die Ätherzugabe) wurde der Niederschlag abfiltriert (bei **8c-f** mit Wasser, Äthanol und Äther gewaschen) und getrocknet; Ausb. 0.90 g (36%) nach Heißeextraktion mit Methanol/Wasser (2:1). Nach nochmaliger Heißeextraktion erhielt man grünglänzende Kristalle vom Schmp. 226–227°.

(b) 0.64 g (2.5 mMol) 1.3.3-Trimethyl-2-[3.3-diformyl-allyliden]-indolin (**6a**) und 0.65 g (2.5 mMol) 1.2.3.3-Tetramethyl-indolinium-tetrafluorborat (**4a**) wurden in 10 ccm *Acetanhydrid* 15 Min. unter Rühren bei 85° gehalten. Nach dem Abkühlen auf 0° (bei **8a** nach dem Eindampfen bis fast zur Trockne) wurde der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser sowie Äther gewaschen und getrocknet; Ausb. nach Heißeextraktion wie bei (a) 1.06 g (85%). Reinigung wie unter (a).

$C_{28}H_{31}N_2O]BF_4$ (498.4) Ber. C 67.48 H 6.27 Gef. C 67.57 H 6.70

UV/Vis (CH₃OH): λ_{max} (log ϵ) 596 (5.00), 390 (4.24), 356 (4.23) und 268 nm (4.02).

IR (KBr): $\nu_{C=O}$ 1660/cm.

¹H-NMR (CDCl₃): 9.73 (s), 8.20 (d, ³J = 15 Hz), 7.24 (d, ³J = 15 Hz), ca. 7.3 (m), 3.90 (s) und 1.75 ppm (s) im Intensitätsverhältnis 1 : 2 : 2 : 8 : 6 : 12.

Analog wurden nach (a) die γ -Formyl-pentamethincyanine **8c-f** und nach (b) **8b** und **8g** erhalten (Tab. 6).

Tab. 6. γ -Formyl-pentamethincyanine **8b-g**

γ -Formyl-...-pentamethinium-tetrafluorborat	Schmp. (% Ausb.) ^{a)}	Aussehen	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen C H N
8b -bis-[3-methyl-benzoxazol-2-yl]- ^{a)}	254–255° (80)	Grünglänzende Kristalle	C ₂₂ H ₁₉ N ₂ O ₃]BF ₄ (446.2)	Ber. 59.22 4.29 6.28 Gef. 59.42 4.09 6.44
8c -bis-[3-methyl-benzoselenazol-2-yl]- ^{b)}	246.5–247.0° (88)	Dunkelgrüne Kristalle	C ₂₂ H ₁₉ N ₂ OSe ₂]BF ₄ (572.1)	Ber. 46.19 3.35 4.90 Gef. 46.02 3.47 5.15
8d -bis-[3-methyl-benzothiazol-2-yl]- ^{c)}	270–271° (84)	Dunkelgrüne Kristalle	C ₂₂ H ₁₉ N ₂ O ₂ S ₂]BF ₄ (478.3)	Ber. 55.24 4.00 5.86 ^{h)} Gef. 54.42 3.86 6.22
8e -bis-[1-methyl-chinolin-2-yl]- ^{d)}	279.0–279.5° (56)	Grünglänzende Kristalle	C ₂₆ H ₂₃ N ₂ O]BF ₄ (466.3)	Ber. 66.97 4.97 6.01 Gef. 66.92 5.09 5.61
8f -bis-[1-methyl-chinolin-4-yl]- ^{e)}	263.0–263.5° (26)	Dunkelgrüne Kristalle	C ₂₆ H ₂₃ N ₂ O]BF ₄ (466.3)	Ber. 66.97 4.97 6.01 Gef. 66.79 4.95 6.18
8g -[1-methyl-chinolin-2-yl]-[1.3.3-trimethyl-indolin-2-yl]- ^{f)}	255–256° (71)	Grüne Kristalle	C ₂₇ H ₂₇ N ₂ O]BF ₄ (482.3)	Ber. 67.24 5.64 5.81 Gef. 66.92 5.32 6.19

^{a)} Nach (b) aus **4b** und **6b**; Reaktionsdauer 30 Min.; Heißeextraktion mit Chloroform.

^{b)} Nach (a) aus **4c** und **5**; Heißeextraktion mit Aceton.

^{c)} Nach (a) aus **4d** und **5**; Heißeextraktion mit Methanol.

^{d)} Nach (a) aus **4e** und **5**; Heißeextraktion mit Chloroform/Aceton (2:1).

^{e)} Nach (a) aus **4f** und **5**; Heißeextraktion mit Methanol.

^{f)} Nach (b) aus **4e** und **6a**; Heißeextraktion mit Chloroform.

^{g)} Rohausbeuten.

^{h)} Ber. S 13.41, Gef. S 13.69.

[2.2.2]Heptamethincyanine 9

(a) 1.5.7-Tris-[1.3.3-trimethyl-indolin-2-yl]-[2.2.2]heptamethindium-bis-tetrafluorborat (**9a**): 3.92 g (15.0 mMol) 1.2.3.3-Tetramethyl-indolinium-tetrafluorborat (**4a**), 0.55 g (5.5 mMol) *Triformylmethan* (**5**) und 0.82 g (10.0 mMol) *Natriumacetat* wurden in 35 ccm *Acetanhydrid* 2 Stdn. unter Rühren bei 100° gehalten. Die Reaktionslösung wurde zur Trockne eingedampft, in 50 ccm Methanol aufgenommen und das Eindampfen und Aufnehmen solange wiederholt, bis der Rückstand nicht mehr nach *Acetanhydrid* roch (bei **9d** und **9e** wurde der beim Ab-

kühlen der Reaktionslösung auf 0° entstandene Niederschlag abfiltriert, mit Wasser, Äthanol und Äther gewaschen und getrocknet. Nach Reinigung durch dreimalige Heißeextraktion mit $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$ erhielt man 2.60 g (71%) metallisch glänzende grüne Kristalle vom Schmp. 252.5–253.0°.

$\text{C}_{40}\text{H}_{45}\text{N}_3(\text{BF}_4)_2$ (741.4) Ber. C 64.80 H 6.12 N 5.67 Gef. C 64.68 H 6.04 N 5.64

UV/Vis (CH_3OH): λ_{max} (log ϵ) 635 (5.20), 340 (4.24) und 284 nm (4.27).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3): 8.48 (d, $^3J = 15$ Hz), ca. 7.6 (m), 7.10 (d, $^3J = 15$ Hz), 4.05 (s) und 1.86 ppm (s) im Intensitätsverhältnis 1 : 4 : 1 : 3 : 6.

(b) 1.5.7-Tris-[3-methyl-benzoxazol-2-yl]-[2.2.2]heptamethindium-bis-tetrafluoroborat (**9b**): 0.58 g (2.5 mMol) 3-Methyl-2-[3.3-diformyl-allyliden]-benzoxazolin (**6b**) und 1.18 g (5.0 mMol) 2.3-Dimethyl-benzoxazolium-tetrafluoroborat (**4b**) wurden in 10 ccm Acetanhydrid 10 Min. unter Rühren bei 135° gehalten. Nach dem Abkühlen auf 0° wurde der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser, Äthanol und Äther gewaschen und getrocknet; Ausb. 1.30 g (78%). Nach Reinigung durch Heißeextraktion mit Aceton erhielt man dunkelgrüne Kristalle vom Schmp. 284.0–284.5°.

$\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_3(\text{BF}_4)_2$ (663.2) Ber. C 56.15 H 4.10 N 6.34 Gef. C 56.90 H 4.33 N 5.87

UV/Vis (CH_3OH): λ_{max} (log ϵ) 574 (5.02), 328 (4.18) und 317 nm (4.18).

(c) 1-[3-Methyl-benzoxazol-2-yl]-5-[1-methyl-chinolin-2-yl]-7-[1.3.3-trimethyl-indolin-2-yl]-[2.2.2]heptamethindium-bis-tetrafluoroborat (**9i**): 0.80 g (1.6 mMol) γ -Formyl-[1-methyl-chinolin-2-yl]-[1.3.3-trimethyl-indolin-2-yl]-pentamethinium-tetrafluoroborat (**8g**) und 0.40 g (1.6 mMol) 2.3-Dimethyl-benzoxazolium-tetrafluoroborat (**4b**) wurden in 10 ccm Acetanhydrid 45 Min. unter Rühren bei 130° gehalten. Nach dem Abkühlen auf 0° wurde der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser, Äthanol und Äther gewaschen und getrocknet; Ausb. 0.70 g (61%). Nach Reinigung durch Heißeextraktion mit Aceton erhielt man dunkelblaue feine Kristalle vom Schmp. 253.5–254.0°.

$\text{C}_{36}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}(\text{BF}_4)_2$ (699.3) Ber. C 61.83 H 5.05 N 6.01 Gef. C 62.21 H 5.14 N 6.47

UV/Vis (CH_3OH): λ_{max} (log ϵ) 601 (5.03), 638 (Schulter) (4.88), 346 (4.24) und 243 nm (4.25).

Analog wurden nach (a) die [2.2.2]Heptamethincyanine **9d**, **e** und nach (b) **9c** sowie **9f**–**h** erhalten (Tab. 7).

Tab. 7. [2.2.2]Heptamethincyanine **9c**–**h**

		Schmp. (% Ausb.) ^{a)}	Aussehen	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen C H N
	-[2.2.2]heptamethindium-bis-tetrafluoroborat				
9c	1.5.7-Tris-[3-methyl-benzoseienazol-2-yl]- ^{a)}	252.5–253.0° (76)	Bronzefarbene Kristalle	$\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{Se}_3(\text{BF}_4)_2$ (852.1)	Ber. 43.69 3.20 4.93 Gef. 42.88 3.23 5.06
9d	1.5.7-Tris-[3-methyl-benzothiazol-2-yl]- ^{b)}	284.5–286.0° (52)	Dunkelblaue Kristalle	$\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{S}_3(\text{BF}_4)_2$ (711.4)	Ber. 52.34 3.83 5.91 Gef. 52.17 4.02 5.90
9e	1.5.7-Tris-[1-methyl-chinolin-2-yl]- ^{c)}	>300° (52)	Rotbraune Kristalle	$\text{C}_{37}\text{H}_{33}\text{N}_3(\text{BF}_4)_2$ (693.3)	Ber. 64.10 4.80 6.06 Gef. 63.90 4.74 5.85
9f	1.5.7-Tris-[1-methyl-chinolin-4-yl]- ^{d)}	278.5–279.0° (38)	Grüne Kristalle	$\text{C}_{37}\text{H}_{33}\text{N}_3(\text{BF}_4)_2$ (693.3)	Ber. 64.10 4.80 6.06 Gef. 63.58 5.13 5.90
9g	1.5-Bis-[1-methyl-chinolin-2-yl]-7-[1.3.3-trimethyl-indolin-2-yl]- ^{e)}	275.5–276.0° (85)	Messingfarbene Kristalle	$\text{C}_{38}\text{H}_{37}\text{N}_3(\text{BF}_4)_2$ (709.3)	Ber. 64.34 5.26 5.92 Gef. 63.94 4.99 5.98
9h	1-[1-Methyl-chinolin-2-yl]-5.7-bis-[1.3.3-trimethyl-indolin-2-yl]- ^{f)}	267.0–268.5° (77)	Goldglänzende Kristalle	$\text{C}_{39}\text{H}_{41}\text{N}_3(\text{BF}_4)_2$ (725.4)	Ber. 64.58 5.70 5.79 Gef. 63.92 5.52 6.25

^{a)} Nach (b) aus 2 mMol **6e** und 4 mMol **4c** in 25 ccm Acetanhydrid, 2 Stdn. bei 100°.

^{b)} Nach (a) aus **4d** und **5**; Heißeextraktion mit Methanol.

^{c)} Nach (a) aus **4e** und **5**; Heißeextraktion mit Methanol.

^{d)} Nach (b) aus **6f** und **4f**; Heißeextraktion mit Methanol.

^{e)} Nach (b) aus **6a** und **4e**; 2 Stdn. bei 105°.

^{f)} Nach (b) aus **6e** und **4a**; Reaktionsdauer 1 Stde.; Heißeextraktion mit Chloroform.

^{g)} Rohausbeuten.

[1.1.1]Tetramethincyanin 10a

1.3.4-Tris-[1.3.3-trimethyl-indolin-2-yl]-[1.1.1]tetramethinium-tetrafluorborat (10a): 3.92 g (15 mMol) *1.2.3.3-Tetramethyl-indolinium-tetrafluorborat (4a)*, 1.66 g (5 mMol) *Tetrabrommethan* und 1.65 g (30 mMol) *Natriummethylat* wurden in 35 ccm absol. Äthanol 1.5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Einengen des Reaktionsvolumens auf 10 ccm wurde auf 0° abgekühlt, der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser, Äthanol und Äther gewaschen und getrocknet; Ausb. 0.62 g (20%). Nach Reinigung durch mehrfache Heißextraktion mit Äthanol erhielt man grünglänzende Kristalle vom Schmp. 287–288°.

$C_{37}H_{42}N_3BF_4$ (615.6) Ber. C 72.19 H 6.88 N 6.83 Gef. C 72.37 H 6.71 N 6.85

UV/Vis (CH₃OH): λ_{max} (log ϵ) 552 (4.95), 307 (4.30), 280 (4.28) und 256 nm (4.29).

¹H-NMR (CDCl₃): 5.10 (s), 3.52 (s) und 1.48 ppm (s) im Intensitätsverhältnis 1 : 3 : 6.

Bestimmung des pK'_s-Wertes von 8e: 5 ccm einer ca. $1.5 \cdot 10^{-4}$ m Stammlösung des Farbstoffes **8e** in Methanol wurden mit wäßr. Pufferlösung auf 50 ccm aufgefüllt, dann wurde verfahren, wie bereits früher beschrieben³⁴).

[40/72]