

Azahexamethin-Neutrocyanine mit einem Diaminocyclopropenyliden-Auxochrom

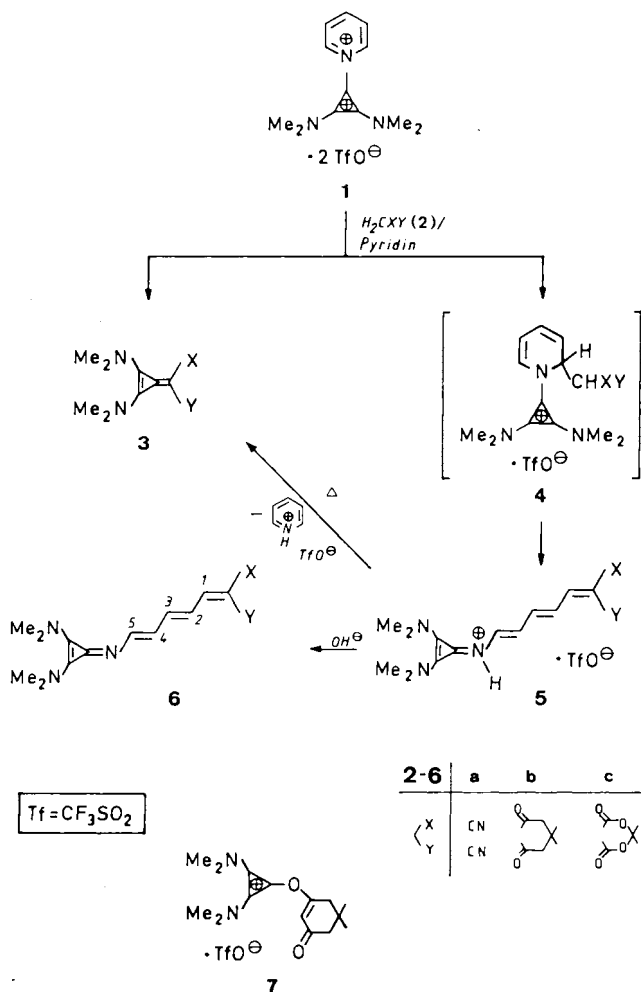
Hans-Martin Weber und Gerhard Maas*

Fachbereich Chemie, Universität Kaiserslautern,
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 29. März 1988

Durch Ringöffnung des *N*-(2,3-Diaminocyclopropenyl)pyridinium-Salzes **1** mit den Anionen von Malononitril, Dimedon oder Meldrums Säure entstehen die protonierten Polymethine **5a–c**, die sich zu den neutralen Farbstoffen **6a–c** deprotonieren lassen. In Lösung entstehen aus **5a, b** langsam die Triafulvene **3a, b**. Aus dem Diaminochlorocyclopropenyl-Salz **8**, Pyridin und Malononitril bildet sich analog das Polymethin **10**, obwohl das intermediär anzunehmende Pyridinium-Salz **9** in Lösung nur in einem weit auf die Seite seiner Komponenten verschobenen Gleichgewicht vorhanden ist.

Wir haben kürzlich über die Ringöffnung von *N*-(Tetraalkylamidino)pyridinium-Salzen durch Anionen methylenaktiver Verbindungen berichtet, die letztendlich zu den Aza-



Azahexamethine Neutrocyanines with a Diaminocyclopropenylidene Auxochrome

By ring opening of the *N*-(2,3-diaminocyclopropenyl)pyridinium salt **1** with the anions of malononitrile, dimedone, or Meldrum's acid the protonated polymethines **5a–c** are formed, which yield the neutral dyestuffs **6a–c** on deprotonation. In solution, **5a, b** are transformed slowly into the trifulvenes **3a, b**. Analogously, polymethine **10** is obtained from the diaminochlorocyclopropenyl salt **8**, pyridine, and malononitrile, although the equilibrium of formation of the presumed intermediary pyridinium salt **9** lies far on the side of the components.⁷

hexamethin-Neutrocyaninen **13** führt¹⁾. Andererseits wird das *N*-(2,3-Diaminocyclopropenyl)pyridinium-Salz **1** in zahlreichen Fällen am Dreiring angegriffen, woraus Push-pull-Triafulvene vom Typ **3** resultieren²⁾. Dies gilt auch für die Umsetzungen mit den Anionen von Malononitril (**2a**) und Dimedon (**2b**)²⁾.

Behandelt man jedoch den Reaktionsansatz in den beiden letztgenannten Fällen nach kurzer Zeit (Tab. 1) mit wäßrigem Ammoniak und arbeitet auf, so lassen sich neben den Triafulvenen **3a, b** in niedriger Ausbeute auch die Azahexamethin-Neutrocyanine **6a, b** isolieren. Das ambidente Anion von **2b** reagiert darüber hinaus zum Salz **7**. Dieses läßt sich ¹H-NMR-spektroskopisch in der Reaktionslösung nachweisen ($\delta = 5.70$, vgl. Lit.²⁾), geht allerdings bei der Aufarbeitung durch Hydrolyse verloren.

Offenbar findet parallel zum nucleophilen Angriff am Cyclopropenylsystem auch der α -Angriff am Pyridinium-Ring statt. Ringöffnung des so gebildeten Addukts **4** liefert das protonierte Polymethin **5**. Wenn man dieses nicht zu **6** deprotoniert, geht es in Lösung langsam vollständig in **3** über; naturgemäß kann diese Umwandlung thermisch beschleunigt werden (Tab. 1 und Lit.²⁾). Die Richtigkeit dieser

Tab. 1. Ausbeuten an **3** und **6** in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen

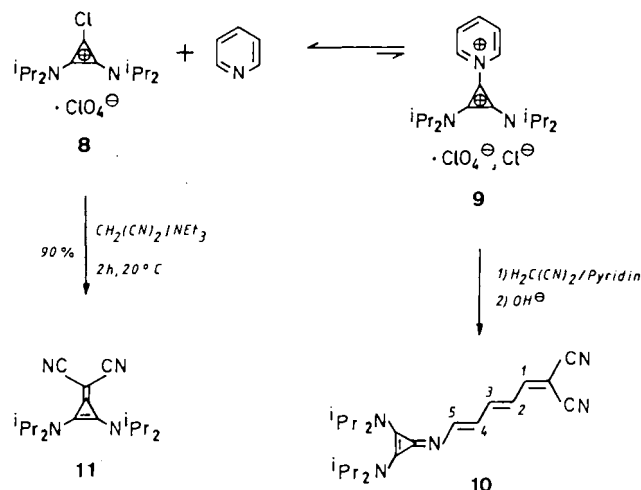
| Umsetzung | Bedingungen | Ausbeuten [%] | | |
|---------------|-------------|---------------|----|-----------------|
| | | 3 | 6 | 7 ^{a)} |
| 1 + 2a | 24 h/20°C | 15 | 41 | — |
| | 37 h/20°C + | | | |
| | 3 h/80°C | 41 | 21 | — |
| | 24 h/80°C | 60 | — | — |
| 1 + 2b | 30 min/20°C | 17 | 7 | 44 |
| | 3 h/80°C | 20 | — | 50 |

^{a)} Bestimmt am Hydrolyseprodukt von **7**: 2,3-Bis(dimethylamino)-cyclopropenon.

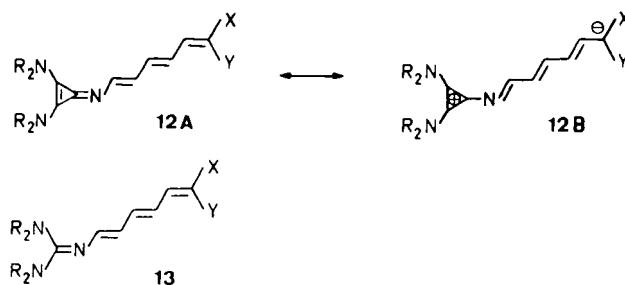
Vorstellung läßt sich zeigen, indem man **5a** durch Protonierung von **6a** unabhängig herstellt. Beim Erhitzen in Acetonitril geht es vollständig in **3a** über. Es ist anzunehmen, daß die Bildung von **5a, b** aus **1** und dem Anion von **2a, b** reversibel ist³⁾, so daß sich unter thermodynamisch kontrollierten Bedingungen nur noch die Triäfulvene **3** bilden. In einer Reihe weiterer Fälle (z. B. mit den Anionen von 1,3-Dimethylbarbitursäure, 1,3-Cyclohexandion, 1,3-Indandion) haben wir jedoch auch unter den als kinetisch kontrolliert erachteten Bedingungen (Raumtemperatur, ≤ 30 min) keinen Hinweis auf die Bildung von Polymethinen des Typs **5** erhalten²⁾. Mit den möglichen Gründen werden wir uns in einer eigenen Arbeit befassen.

Mit dem Anion von Meldrums Säure (**2c**) unterbleibt die Triäfulven-Bildung völlig; das aus der nucleophilen Öffnung des Pyridinium-Rings resultierende Polymethin **6** wird in guter Ausbeute erhalten.

Das zu **6a** analoge Polymethin **10** läßt sich erhalten, wenn man das Cyclopropenylperchlorat **8** mit Pyridin und Malononitril zur Reaktion bringt. Das als eigentlicher Reaktionspartner für das Carbanion anzunehmende Pyridinium-Salz **9** läßt sich dabei nicht isolieren⁴⁾, weil es sich offenbar in einem weit links liegenden Gleichgewicht mit seinen Komponenten befindet ($^1\text{H-NMR}$: $\leq 5\%$). Trotz der ungünstigen Gleichgewichtslage wird in diesem Fall die nucleophile Ringöffnung nicht von der Triäfulven-Bildung **8** \rightarrow **11** begleitet; diese Reaktion findet erst mit dem stärker basischen Triethylamin statt⁵⁾.



Die Azahexamethin-Neutrocyanine **6** und **10** sind typische Polymethine, deren Bindungs- und Elektronenstruktur aus dem Beitrag der beiden Grenzstrukturen **12A** und **12B** resultiert. Den damit verbundenen weitgehenden Bindungsausgleich längs der Polyenkette bei alternierender π -Elektronendichteverteilung⁶⁾ haben wir bereits für die verwandten Polymethine **13** ausführlich dokumentiert¹⁾. Demgemäß findet man für die Protonen der Polymethin-Kette (Tab. 2) alternierende chemische Verschiebungen und eine Angleichung der 3J -Werte, deren Größe darüber hinaus auf eine *all-trans*-Anordnung der Polyenkette schließen läßt¹⁾.



Die relative Zuordnung der Protonen 1-H bis 5-H (Tab. 2) erfolgte durch Entkopplungsexperimente. Die absolute Zuordnung ergibt sich am deutlichsten anhand der chemischen Verschiebungen von 2- und 4-H. Während das Signal von 4-H in allen vier Polymethinen ziemlich lagekonstant ist, findet man für $\delta(2\text{-H})$ im Fall von **6b, c** eine drastische Tieffeldverschiebung gegenüber **6a** und **10**. Dies ist nur dann zu erwarten, wenn sich 2-H in der Knotenebene der π -Bindung einer Carbonyl-Gruppe von **6b, c** befindet⁷⁾. Auch die Beeinflussung von $\delta(1\text{-H})$ und $\delta(5\text{-H})$ durch die jeweiligen Endgruppen der Polymethine deckt sich mit der getroffenen Zuordnung. Im Sinne dieser Zuordnung weist ein LIS-Experiment an **10** mit dem Verschiebungsreagenz $\text{Eu}(\text{fod})_3$ auf eine Komplexierung des Europium-Ions am N-Atom der Polymethin-Kette in der σ -Ebene (oder in deren Nähe) hin. Dadurch erfährt 4-H eine drastische Pseudokontakt-Verschiebung⁸⁾, während von den übrigen Protonen nur noch 5-H nennenswert beeinflusst wird (Abb. 1). Nach einem Molekülmodell des *all-trans*-konfigurierten Polymethins hat 5-H unter den Methinprotonen nicht nur den zweitkleinsten Abstand zum Europium, sondern auch einen besonders günstigen Beitrag des Winkelterms zur McConnell-Robertson-Gleichung für die Pseudokontakt-Verschiebung⁸⁾.

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Polymethine **6** und **10** (200 MHz, in CDCl_3 , δ in ppm rel. zu TMS, J in Hz, Bezifferung siehe Formeln)

| Verbindung | NMe_2 | 1-H | 2-H | 3-H | 4-H | 5-H | Sonstige | $\underline{J}_{1,2}$ | $\underline{J}_{2,3}$ | $\underline{J}_{3,4}$ | $\underline{J}_{4,5}$ |
|------------|----------------|-------------|----------|----------|----------|---------|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 6a | 3.20 | 7.10(d) | 6.28(dd) | 6.99(dd) | 5.99(dd) | 7.70(d) | | 12.6 | 12.9 | 11.8 | 11.6 |
| 6b | 3.15 | 7.51 - 7.75 | | 7.43(dd) | 6.09(dd) | 8.11(d) | 0.98(CCH ₃) 2.20(CH ₂) | a) | a) | 12.7 | 10.4 |
| 6c | 3.20 | 7.53(d) | 7.27(dd) | 7.09(dd) | 6.16(dd) | 7.86(d) | 1.67(CCH ₃) | 13.5 | 12.3 | 13.2 | 10.7 |
| 10 | | 7.05(d) | 6.15(dd) | 7.00(dd) | 5.82(dd) | 8.00(d) | 1.36(d, CCH ₃) 3.82(sept, CH) | 13.0 | 12.7 | 11.5 | 10.8 |

^{a)} Wegen Signalüberlagerung nicht bestimmt.

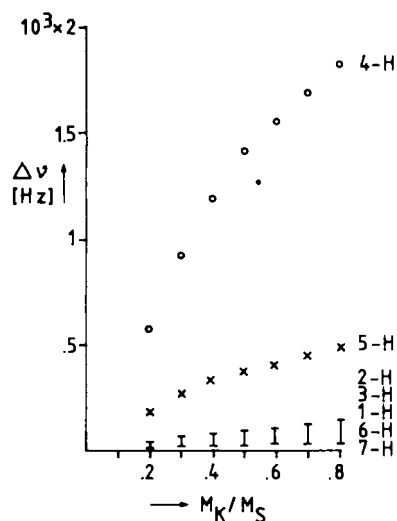


Abb. 1. Eu(fod)₃-induzierte Verschiebungen für **10** in Abhängigkeit vom Molverhältnis Shift-Reagens zu Substrat (M_K/M_S); $[10] = 0.065 \text{ mol l}^{-1}$; 6-H $\equiv \text{CHMe}_2$, 7-H $\equiv \text{CH}_3$

Tab. 3. UV/VIS-Absorptionen (λ in nm, lg ϵ in Klammern) der Azahexamethin-Neurocyanine **6** und **10** in verschiedenen Lösungsmitteln

| Solvens | <u>6a</u> | <u>6b</u> | <u>6c</u> | <u>10</u> |
|-------------|------------------------|------------------------|------------------------|-----------|
| Benzol | 546 ^{a)} | 583 ^{a)} | 561 ^{a)} | 550(4.94) |
| Chloroform | 551(5.08) 292(3.69) | 585(4.86) 289(3.93) | 563(5.09) 270(3.93) | 558(5.06) |
| Aceton | 550(5.10) | 582(4.94) | 557(4.91) | 552(4.93) |
| Acetonitril | 549(5.05) 294(3.50) | 577(4.71) 291(4.24) | 553(4.82) 270(3.94) | 550(5.01) |
| Ethanol | 547(4.89) 295(3.36) | 572(4.55) 284(3.86) | 553(4.90) 275(3.98) | 549(4.96) |

^{a)} lg ϵ wurde aufgrund der Schwerlöslichkeit der Verbindung nicht exakt bestimmt.

bung. Daß die violette Eigenfarbe des Polymethins bei Zugabe einer äquimolaren Menge des Shift-Reagens einen zur Protonierung analogen Farbumschlag nach orange zeigt, spricht ebenfalls für den Imin-Stickstoff als Ort der Komplexierung.

In den Elektronenanregungsspektren (Tab. 3) sorgt das 2,3-Diaminocyclopropenyliiden-Auxochrom für eine bathochrome Verschiebung der farbgebenden längstwelligen Absorption im Vergleich zu den strukturell ähnlichen Polymethinen **13** (in Chloroform: 33–41 nm gegenüber **13**, R = Me). Mit steigender Solvenspolarität wird diese Absorption zunächst bathochrom, dann hypsochrom verschoben, wobei die Änderungen relativ gering sind. Dieses Verhalten ist charakteristisch für Verbindungen, die sich sehr nahe am idealen Polymethin-Zustand befinden⁹⁾; in Größe und Richtung bestehen hier enge Parallelen zu **13**¹⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Spektroskopie und Analytik siehe Lit.^{1b)}. — Acetonitril wurde mit Calciumchlorid vorgetrocknet und von Phosphorpentoxid destilliert.

Reaktion von 1-[2,3-Bis(dimethylamino)cyclopropenylium]pyridinium-bis(trifluormethansulfonat) (1) mit 2a–c; allgemeine Vorschrift: Zur Lösung von 1.50 g (3.0 mmol) **1**²⁾ in 50 ml Acetonitril gibt man 0.48 ml (6.0 mmol) Pyridin und 3.0 mmol der Methylenverbindung **2a–c** und rührt bei Raumtemp. (**2a** 24 h; **2b** 30 min; **2c** 2 h). Man ersetzt das Lösungsmittel durch 200 ml Chloroform, schüttelt mit 20 ml 10proz. Ammoniak-Lösung aus und trocknet mit Magnesiumsulfat. Man entfernt das Solvens i. Vak. und trennt den Rückstand durch Säulenchromatographie an 100 g Kieselgel auf. Man erhält so:

1. Aus **2a** durch Eluieren mit 400 ml Aceton: a) 85 mg (15%) *2,3-Bis(dimethylamino)-2-cyclopropen-1-yliden]malononitril (3a)*, Schmp. 287–289°C (Lit.²⁾ 287–289°C); b) nach Umkristallisieren aus Methanol 0.326 g (41%) *{5-[[2,3-Bis(dimethylamino)-2-cyclopropen-1-yliden]amino]-2,4-pentadienyliiden}malononitril (6a)* als dunkelrote Kristalle mit violetter Oberflächenglanz, Schmp. 203°C. — IR (KBr): 2190 cm^{-1} , 2165 (s, C \equiv N), 1928 (m, C₃-Ring), 1454 (s). — ¹H-NMR und UV/VIS siehe Tab. 2, 3.

C₁₅H₁₇N₅ (267.3) Ber. C 67.39 H 6.41 N 26.20
Gef. C 67.1 H 6.53 N 25.2

2. Aus **2b** durch Eluieren mit 500 ml Methanol: a) 0.183 g (44%) *2,3-Bis(dimethylamino)-2-cyclopropen-1-on*. — b) 0.135 g (17%) *2-[2,3-Bis(dimethylamino)-2-cyclopropen-1-yliden]-5,5-dimethyl-1,3-cyclohexandion (3b)*, Schmp. 209°C (aus Methanol; Lit.²⁾ Schmp. 209°C). — c) 73 mg (7%) *2-{5-[[2,3-Bis(dimethylamino)-2-cyclopropen-1-yliden]amino]-2,4-pentadienyliiden}-5,5-dimethyl-1,3-cyclohexandion (6b)* als dunkelrote, bläuviolett glänzende Kristalle vom Schmp. 206°C (aus Methanol). — IR (KBr): 1915 cm^{-1} (m, C₃-Ring), 1590 (s), 1473 (s). — ¹H-NMR und UV/VIS siehe Tab. 2, 3.

C₂₀H₂₇N₃O₂ (342.0) Ber. C 70.35 H 7.97 N 12.31
Gef.¹⁰⁾ C 66.7 H 7.61 N 11.5

3. Aus **2c** durch Umkristallisieren aus Methanol (keine Säulenchromatographie) 0.81 g (78%) *5-{5-[[2,3-Bis(dimethylamino)-2-cyclopropen-1-yliden]amino]-2,4-pentadienyliiden}-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dion (6c)* als dunkelrote, violett glänzende Kristalle vom Schmp. 202°C. — IR (KBr): 1916 cm^{-1} (m, C₃-Ring), 1650 (s), 1486 (s). ¹H-NMR und UV/VIS siehe Tab. 2, 3.

C₁₈H₂₃N₃O₄ (345.4) Ber. C 62.59 H 6.71 N 12.17
Gef. C 61.2 H 6.55 N 11.9

Umwandlung von 6a in 3a: Zu 27 mg (0.10 mmol) **6a** in 15 ml Chloroform tropft man solange mit Chlorwasserstoff gesättigtes Chloroform, bis die Farbe von tiefviolett nach rot umschlägt. Man dampft bei 12 Torr ein, nimmt in 10 ml Acetonitril auf und erhitzt 3 h unter Rückfluß. Säulenchromatographie an Kieselgel (10 g, 50 ml Aceton) liefert 13 mg (69%) **3a**.

{5-[[2,3-Bis(diisopropylamino)-2-cyclopropen-1-yliden]amino]-2,4-pentadienyliiden}malononitril (10): Die Lösung von 0.371 g (1.0 mmol) 1-Chlor-2,3-bis(diisopropylamino)cyclopropenylium-perchlorat (**8**)¹¹⁾, 0.066 g (1.0 mmol) Malononitril und 0.17 ml (2.0 mmol) Pyridin in 30 ml Acetonitril wird 24 h gerührt. Man ersetzt das Lösungsmittel durch 100 ml Chloroform, schüttelt mit 10 ml 10proz. wäßriger Ammoniak-Lösung aus und trocknet (MgSO₄). Nach Entfernen des Lösungsmittels wird aus Methanol umkristallisiert: 0.276 g (73%) **10** als rotviolette Nadelchen vom Schmp. 202–203°C. — IR (KBr): 2182 cm^{-1} (s, C \equiv N), 1910–1870 (sehr

schwach, C₃-Ring), 1574 (s), 1498 (vs), 1447 (s, br). — ¹H-NMR und UV/VIS siehe Tab. 2, 3.

C₂₃H₃₃N₅ (379.5) Ber. C 72.78 H 8.76 N 18.45
Gef. C 72.4 H 8.69 N 18.4

CAS-Registry-Nummern

1: 115096-47-4 / **2a**: 109-77-3 / **2b**: 126-81-8 / **2c**: 2033-24-1 / **3a**: 115096-40-7 / **3b**: 115096-42-9 / **6a**: 115096-41-8 / **6b**: 115096-43-0 / **6c**: 115096-44-1 / **8**: 32269-08-2 / **10**: 115096-45-2 / 2,3-Bis(dimethylamino)-2-cyclopropen-1-on: 50338-18-6

^{1) 1a)} G. Maas, B. Feith, *Angew. Chem.* **97** (1985) 518; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 511. — ^{1b)} B. Feith, H.-M. Weber, G. Maas, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3276.

²⁾ H.-M. Weber, G. Maas, *Synthesis*, im Druck.

³⁾ Die Rückbildung von **1** aus **5** dürfte als electrocyclische Reaktion eines zu **5** tautomeren N-Cyclopropenylio-1-aza-1,3,5-he-

xatriens anzusehen sein. Die wohlbekannte Cyclisierung protonierter 5-Amino-1-aza-1,3,5-hexatriene wird analog interpretiert: E. N. Marvell, G. Caple, I. Shahidi, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 5641; E. N. Marvell, I. Shahidi, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 5646. — Siehe auch: J. Becher, *Synthesis* **1980**, 589.

⁴⁾ R. Zentgraf, *Dissertation*, Universität München 1984.

⁵⁾ H.-M. Weber, G. Maas, unveröffentlicht. Siehe auch: Z. I. Yoshida, *Topics Curr. Chem./Fortschr. Chem. Forsch.* **40** (1973) 47. **11** wurde auch in Lit.⁴⁾ beschrieben.

^{6) 6a)} S. Dähne, D. Leupold, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **70** (1966) 618. — ^{6b)} J. Fabian, H. Hartmann, *J. Mol. Struct.* **27** (1975) 67.

⁷⁾ H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2. Auflage, S. 78, Thieme, Stuttgart 1983.

⁸⁾ Zur Europium-induzierten Pseudokontakt-Verschiebung bei einfachen Merocyaninen, siehe: R. Radeglia, A. Weber, *J. Prakt. Chem.* **314** (1972) 884.

⁹⁾ C. Reichardt, *Solvent Effects in Organic Chemistry*, S. 196f., Verlag Chemie, Weinheim 1979.

¹⁰⁾ Die Elementaranalyse ließ sich durch Umkristallisieren der Substanz nicht verbessern.

¹¹⁾ Z.-I. Yoshida, Y. Tawara, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 2573.

[82/88]