

NEUE PENTAMETHINCYANINFARBSTOFFE

J. ČIERNÍK* und V. HRUŠKOVÁ

Lachema, Forschungsinstitut für reine Chemikalien, Brno

Eingegangen am 25. August 1971

Bei der Formylierung heterocyclischer Basen, die eine Methylgruppe in α - oder γ -Stellung zum Heteroatom enthalten, mit Dimethylchlormethylenammoniumchlorid wurden die primären Formylierungsprodukte der Methylgruppe in die zweite Stufe — die betreffenden Propeniumsalze isoliert. Diese lieferten durch Reaktion mit den quartären Salzen der heterocyclischen Ausgangsstickstoffbasen Pentamethincyaninfarbstoffe mit dem Heterocyclus als Substituenten in der Polymethinkette in *meso*-Stellung. Es wurde der Einfluß der Heterocyclen verschiedener Basizität als Substituenten in der Polymethinkette auf die spektralen Eigenschaften dieser Farbstoffe bestimmt.

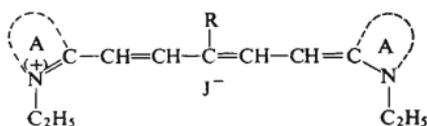
Die Synthese der symmetrischen Pentamethincyaninfarbstoffe *I* (A = heterocyclischer Rest; R = H) beruht^{1,2} auf der Reaktion der quartären Salze heterocyclischer Stickstoffbasen, die eine Methylgruppe in α - oder γ -Stellung zum Stickstoffheteroatom enthalten, mit 1-Anilino-3-aniloprop-1-en. Analog wurden auch die Farbstoffe *I* mit R = Cl, Br (Zit.³), CH₃, C₂H₅ (Zit.^{4,5}) und CN (Zit.^{6,7}) bereitet. Beim Studium der Formylierung der eine Methylgruppe in α - oder γ -Stellung zum Stickstoffheteroatom enthaltenden heterocyclischen Stickstoffbasen mit Dimethylchlormethylenammoniumchlorid in Dimethylformamid wurde festgestellt⁸, daß es möglich ist, aus dem Reaktionsgemisch das primäre Formylierungsprodukt in die zweite Stufe — die betreffenden Propeniumsalze *II* (X¹ = 0, Se, S, CH=CH) und *III* in Form der Hydrochloride zu isolieren. Die durch Formylierung der quartären Salze der heterocyclischen Stickstoffbasen gewonnenen analogen Propeniumsalze ergeben mit diesen quartären Salzen dreikernige Farbstoffe vom Neocyanintyp⁸.

Wir überprüften deshalb die Möglichkeit der Anwendung dieser Propeniumsalze *II* (X¹ = 0, Se, S, CH=CH) und *III* zur Reaktion mit den quartären Salzen *IV* (X = 0, Se, S, CH=CH) und *V* und synthetisierten neue Pentamethincyaninfarbstoffe mit einem Heterocyclus als Substituenten in *meso*-Stellung der Polymethinkette. Als geeignetes Reaktionsmilieu für diese Reaktion erwies sich ein Gemisch aus Äthanol und Triäthylamin oder bloßes Pyridin.

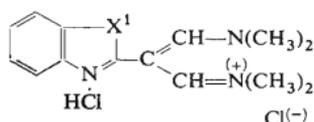
So entsteht bei der Reaktion des Hydrochlorids des 1,3-Bis(dimethylamino)-2-(2-benzoxazolyl)propeniumchlorids (*II*; X¹ = 0) mit 2-Methyl-3-äthylbenzoxazo-

* Jetzige Adresse: Forschungsinstitut für makromolekulare Chemie, Brno.

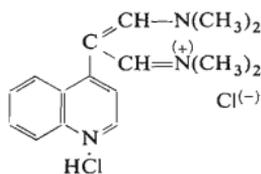
liumjodid (IV; X = O) 3,3'-Diäthyl-10-(2-benzoxazolyl)oxadiazoliumjodid (VI; X¹ = X = O), mit 2-Methyl-3-äthylbenzelenazoliumjodid (IV; X = Se) 3,3'-Diäthyl-10-(2-benzoxazolyl)selenadiazoliumjodid (VI; X¹ = O; X = Se), mit 2-Methyl-3-äthylbenzthiazoliumjodid (IV; X = S) 3,3'-Diäthyl-10-(2-benzoxazolyl)thiadiazoliumjodid (VI; X¹ = O; X = S), mit 1-Äthyl-2-methylchinoliniumjodid (IV; X = CH=CH) 1,1'-Diäthyl-11-(2-benzoxalyl)-2,2'-dicarbocyaninjodid (VI; X¹ = O; X = CH=CH) und mit 1-Äthyl-4-methylchinoliniumjodid (V) 1,1'-Diäthyl-11-(2-benzoxazolyl)-4,4'-dicarbocyaninjodid (VII; X¹ = O). Das Hydrochlorid des 1,3-Bis(dimethylamino)-2-(2-benzelenazolyl)propeniumchlorids (II; X¹ = Se) reagiert mit Verbindung IV (X = O) unter Bildung von 3,3'-Diäthyl-10-(2-benzelenazolyl)oxadiazoliumjodid (VI; X¹ = Se; X = O), mit Verbindung IV (X = Se) unter Bildung von 3,3'-Diäthyl-10-(2-benzelenazolyl)selenadiazoliumjodid (VI; X¹ = X = Se), mit Verbindung IV (X = S) unter Bildung von 3,3'-Diäthyl-10-(2-benzelenazolyl)thiadiazoliumjodid (VI; X¹ = Se; X = S), mit Verbindung IV (X =



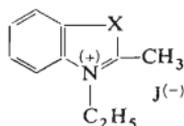
I



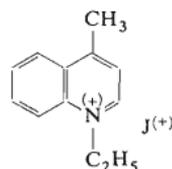
II



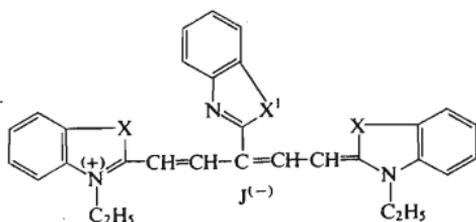
III



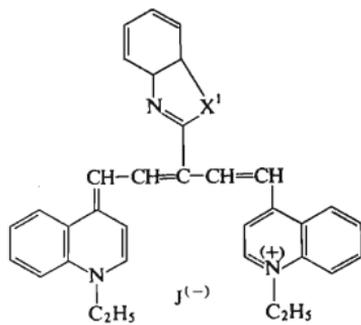
IV



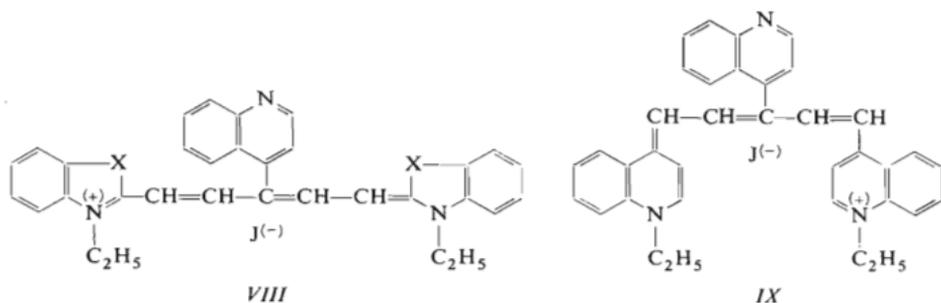
V



VI



VII



CH=CH) unter Bildung von 1,1'-Diäthyl-11-(2-benzselenzazoly)-2,2'-dicarbocyaninjodid (VI; $X^1 = \text{Se}$; $X = \text{CH}=\text{CH}$) und mit Verbindung V unter Bildung von 1,1'-Diäthyl-11-(2-benzselenzazoly)-4,4'-dicarbocyaninjodid (VII; $X^1 = \text{Se}$). Ähnlich liefert das Hydrochlorid des 1,3-Bis(dimethylamino)-2-(2-benzthiazoly)propeniumchlorids (II; $X^1 = \text{S}$) mit Verbindung IV ($X = 0$) 3,3'-Diäthyl-10-(2-benzthiazoly)oxadibocyaninjodid (VI; $X^1 = \text{S}$; $X = 0$), mit Verbindung IV ($X = \text{Se}$) 3,3'-Diäthyl-10-(2-benzthiazoly)selenadibocyaninjodid (VI; $X^1 = \text{S}$; $X = \text{Se}$), mit Verbindung IV ($X = \text{S}$) 3,3'-Diäthyl-10-(2-benzthiazoly)thiadibocyaninjodid (VI; $X^1 = X = \text{S}$), mit Verbindung IV ($X = \text{CH}=\text{CH}$) 1,1'-Diäthyl-11-(2-benzthiazoly)-2,2'-dicarbocyaninjodid (VI; $X^1 = \text{S}$; $X = \text{CH}=\text{CH}$) und mit Verbindung V 1,1'-Diäthyl-11-(2-benzthiazoly)-4,4'-dicarbocyaninjodid (VII; $X^1 = \text{S}$). Auch das Hydrochlorid des 1,3-Bis(dimethylamino)-2-(2-chinoly)propeniumchlorids (II; $X^1 = \text{CH}=\text{CH}$) liefert mit Verbindung IV ($X = 0$) 3,3'-Diäthyl-10-(2-chinoly)oxadibocyaninjodid (VI; $X^1 = \text{CH}=\text{CH}$; $X = 0$), mit Verbindung IV ($X = \text{Se}$) 3,3'-Diäthyl-10-(2-chinoly)selenadibocyaninjodid (VI; $X^1 = \text{CH}=\text{CH}$; $X = \text{Se}$), mit Verbindung IV ($X = \text{S}$) 3,3'-Diäthyl-10-(2-chinoly)thiadibocyaninjodid (VI; $X^1 = \text{CH}=\text{CH}$; $X = \text{S}$), mit Verbindung IV ($X = \text{CH}=\text{CH}$) 1,1'-Diäthyl-11-(2-chinoly)-2,2'-dicarbocyaninjodid (VI; $X^1 = X = \text{CH}=\text{CH}$) und mit Verbindung V 1,1'-Diäthyl-11-(2-chinoly)-4,4'-dicarbocyaninjodid (VII; $X^1 = \text{CH}=\text{CH}$). In gleicher Weise kann man erhalten: aus dem Hydrochlorid des 1,3-Bis(dimethylamino)-2-(4-chinoly)propeniumchlorids (III) und der Verbindung IV ($X = 0$) 3,3'-Diäthyl-10-(4-chinoly)oxadibocyaninjodid (VIII; $X = 0$), aus Verbindung III und der Verbindung IV ($X = \text{Se}$) 3,3'-Diäthyl-10-(4-chinoly)selenadibocyaninjodid (VIII; $X = \text{Se}$), aus Verbindung III und der Verbindung IV ($X = \text{S}$) 3,3'-Diäthyl-10-(4-chinoly)thiadibocyaninjodid (VIII; $X = \text{S}$), aus Verbindung III und der Verbindung IV ($X = \text{CH}=\text{CH}$) 1,1'-Diäthyl-11-(4-chinoly)-2,2'-dicarbocyaninjodid (VIII; $X = \text{CH}=\text{CH}$) und aus Verbindung III und Verbindung V 1,1'-Diäthyl-11-(4-chinoly)-4,4'-dicarbocyaninjodid (IX).

Eine spezifische Eigenschaft dieser Pentamethincyaninfarbstoffe sowie auch der übrigen Cyaninfarbstoffe ist die markante selektive Absorption im sichtbaren Spektral-

TABELLE I

Absorptionsmaxima (in Methanol) der Pentamethincyaninfarbstoffe I und die durch die Substitution bewirkte Verschiebung (Δ)

Nr.	Formel	A	Absorptions- maximum, nm	Δ , nm
R = 2-Benzoxazolyl				
1	VI; X ¹ = O; X = O	Benzoxazol	555	-25
2	X = Se	Benzselenazol	633	-27
3	X = S	Benzthiazol	621	-29
4	X = CH=CH	Chinaldin	670	-38
5	VII; X ¹ = O	Lepidin	768	-42
R = 2-Benzselenazolyl				
6	VI; X ¹ = Se; X = O	Benzoxazol	562	-18
7	X = Se	Benzselenazol	643	-19
8	X = S	Benzthiazol	632	-18
9	X = CH=CH	Chinaldin	680	-28
10	VII; X ¹ = Se	Lepidin	781	-29
R = 2-Benzthiazolyl				
11	VI; X ¹ = S; X = O	Benzoxazol	563	-17
12	X = Se	Benzselenazol	642	-18
13	X = S	Benzthiazol	632	-18
14	X = CH=CH	Chinaldin	680	-28
15	VII; X ¹ = S	Lepidin	783	-29
R = 2-Chinolyl				
16	VI; X ¹ = CH=CH; X = O	Benzoxazol	570	-10
17	X = Se	Benzselenazol	649	-11
18	X = S	Benzthiazol	640	-10
19	X = CH=CH	Chinaldin	691	-17
20	VII; X ¹ = CH=CH	Lepidin	789	-19
R = 4-Chinolyl				
21	VIII; X = O	Benzoxazol	571	-9
22	X = Se	Benzselenazol	650	-10
23	X = S	Benzthiazol	641	-9
24	X = CH=CH	Chinaldin	693	-15
25	IX	Lepidin	795	-15
R = H				
26	—	Benzoxazol	580 ²	
27	—	Benzselenazol	660 ²	
28	—	Benzthiazol	650 ²	
29	—	Chinaldin	708 ²	
30	—	Lepidin	810 ²	

TABELLE II
Eigenschaften und Analysen der Farbstoffe

Nr.	Smp., °C (Ausbeute, %)	Formel (Mol.-Gew.)	Berechnet/Gefunden			
			% C	% H	% J	% N
1	175—176 (13,3)	$C_{30}H_{26}JN_3O_3$ (603,5)	59,71	4,34	21,03	6,96
			59,58	4,21	21,05	6,87
2	193—194 (67,8)	$C_{30}H_{26}JN_3OSe_2$ (729,4)	49,50	3,59	17,40	5,76
			49,41	3,42	17,28	5,69
3	170—172 (72,8)	$C_{30}H_{26}JN_3OS_2$ (635,6)	56,70	4,12	19,97	6,61
			56,51	4,03	19,83	6,47
4	261—262 (61,9)	$C_{34}H_{30}JN_3O$ (623,5)	65,50	4,85	20,35	6,74
			65,35	4,69	20,27	6,65
5	235—236 (21,2)	$C_{34}H_{30}JN_3O$ (623,5)	65,50	4,85	20,35	6,74
			65,41	4,72	20,17	6,61
6	164—165 (17,4)	$C_{30}H_{26}JN_3O_2Se$ (666,4)	54,10	3,93	19,05	6,31
			54,10	4,02	18,93	6,24
7	194—195 (14,3)	$C_{30}H_{26}JN_3Se_3$ (792,3)	45,49	3,30	16,02	5,30
			45,38	3,19	16,05	5,17
8	188—189 (48,7)	$C_{30}H_{26}JN_3S_2Se$ (698,6)	51,33	3,89	18,13	6,01
			51,16	3,82	18,04	5,87
9	202—203 (51,6)	$C_{34}H_{30}JN_3Se$ (686,5)	52,52	4,40	18,50	6,09
			52,37	4,24	18,37	5,91
10	197—198 (27,4)	$C_{34}H_{30}JN_3Se$ (686,6)	52,52	4,40	18,50	6,09
			52,41	4,33	18,32	6,06
11	191—192 (22,8)	$C_{30}H_{26}JN_3O_2S$ (619,5)	58,16	4,23	20,48	6,78
			58,08	4,08	20,31	6,74
12	173—174 (76,6)	$C_{30}H_{26}JN_3SSe_2$ (745,4)	48,34	3,52	17,02	5,64
			48,14	3,48	17,05	5,49
13	237—238 (69,3)	$C_{30}H_{26}JN_3S_3$ (651,6)	55,29	4,02	19,47	6,45
			55,22	3,86	19,29	6,42
14	248—249 (57,1)	$C_{34}H_{30}JN_3S$ (639,6)	64,02	4,73	19,98	6,57
			63,87	4,63	19,84	6,48
15	245—246 (20,5)	$C_{34}H_{30}JN_3S$ (639,6)	64,02	4,73	19,98	6,57
			63,93	4,66	18,81	6,51
16	197—198 (15,7)	$C_{32}H_{28}JN_3O_2$ (613,5)	62,65	4,60	20,69	6,85
			62,57	4,49	20,53	6,69
17	211—212 (24,3)	$C_{32}H_{28}JN_3Se_2$ (739,4)	53,19	3,81	17,16	5,68
			53,04	3,75	17,08	5,57
18	168—169 (27,7)	$C_{32}H_{28}JN_3S_2$ (654,6)	59,53	4,37	19,66	6,51
			59,38	4,24	19,62	6,43
19	192—193 (27,5)	$C_{36}H_{32}JN_3$ (635,6)	57,28	5,07	20,03	6,63
			57,12	4,94	19,96	6,57
20	211—212 (23,7)	$C_{36}H_{32}JN_3$ (635,6)	57,28	5,07	20,03	6,63
			57,21	5,02	19,88	6,50

TABELLE II
 (Fortsetzung)

Nr.	Smp., °C (Ausbeute, %)	Formel (Mol.-Gew.)	Berechnet/Gefunden			
			% C	% H	% J	% N
21	215—216 (70,2)	C ₃₂ H ₂₈ JN ₃ O ₂ (613,5)	62,65	4,60	20,69	6,85
			62,62	4,51	20,53	6,72
22	268—269 (43,4)	C ₃₂ H ₂₈ JN ₃ Se ₂ (739,4)	53,19	3,81	17,16	5,68
			53,11	3,72	17,12	5,51
23	248—249 (35,2)	C ₃₂ H ₂₈ JN ₃ S ₂ (645,6)	59,53	4,37	19,66	6,51
			59,41	4,19	19,53	6,40
24	232—233 (37,9)	C ₃₆ H ₃₂ JN ₃ (635,6)	57,28	5,07	20,03	6,63
			57,13	4,89	19,84	6,62
25	228—229 (23,0)	C ₃₆ H ₃₂ JN ₃ (635,6)	57,28	5,07	20,03	6,63
			57,19	4,90	19,84	6,62

bereich, die für die untersuchte Substanz kennzeichnend ist. Deshalb wurde der Verlauf der spektralen Absorption gemessen und die Lage des Absorptionsmaximums (in Methanol) eines jeden dieser Farbstoffe bestimmt. Auch wurde die Verschiebung des Absorptionsmaximums gegenüber den gleichen symmetrischen, in der Polymethinkette unsubstituierten Pentamethinfarbstoffen bestimmt (Tab. I).

Bei der Beurteilung des Einflusses der Struktur auf die Farbeigenschaften der Polymethinfarbstoffe muß man den Einfluß der Natur des heterocyclischen Kerns, der Länge der Polymethinkette, der Substituenten und der gesamten Anordnung des Moleküls in Betracht ziehen. Dabei hängen diese Faktoren selbstverständlich miteinander zusammen und beeinflussen sich gegenseitig. Eine grundlegende Eigenschaft des heterocyclischen Kerns, die einen Einfluß auf die resultierende Farbe ausübt, ist seine Basizität, d. i. die Fähigkeit des freien Elektronenpaares des Heteroatoms, sich in das konjugierte Doppelbindungssystem einzugliedern. Kiprianov⁹ und Brooker¹⁰ bestimmten unabhängig voneinander die Basizität zahlreicher in der Synthese der Polymethinfarbstoffe angewandter heterocyclischer Stickstoffverbindungen, und zwar der erstgenannte Autor nach der Entfärbungsleichtigkeit der Lösungen der symmetrischen Trimethincyaninfarbstoffe mit Mineralsäuren und der zweitgenannte Autor auf Grund der Abweichung der Absorptionsmaxima der unsymmetrischen Polymethinfarbstoffe vom Mittelwert der betreffenden symmetrischen Farbstoffe. Nach den Ergebnissen der beiden Autoren nimmt die Basizität dieser Verbindungen gemäß der Reihenfolge 2-Methylbenzoxazol, 2-Methylbenzselenazol, 2-Methylbenzthiazol, 2-Methylchinolin und 4-Methylchinolin zu.

Aus den in Tabelle I aufgeführten Absorptionsmaxima ist zu ersehen, daß der heterocyclische Kern als Substituent in *meso*-Stellung der Polymethinkette in allen

Fällen eine hypsochrome Verschiebung bewirkt. Das Ausmaß dieser Verschiebung ist seiner Basizität proportional. Bei den Farbstoffen mit den gleichen Heteroresten, die das Chromophorsystem begrenzen, z.B. bei den Farbstoffen Nr. 5, 10, 15, 20 und 25, sinkt diese hypsochrome Verschiebung in der Reihenfolge, in welcher die Basizität der Heterocyclen als Substituenten in der Polymethinkette zunimmt. Beim Farbstoff Nr. 5, bei dem der Substituent (R) in *meso*-Stellung der Benzoxazolkern mit der kleinsten Basizität ist, beträgt die hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums 42 nm. Beim Farbstoff Nr. 10 bewirkt der basischere Benzselenzolkern eine Verschiebung um 29 nm ebenso wie der Benzthiazolkern von fast gleicher Basizität beim Farbstoff 15. Die Farbstoffe 20 und 25 mit dem in 2- und 4-Stellung gebundenen Chinolinkern wiesen eine Verschiebung von bereits nur 19 und 15 nm auf. Bei den Farbstoffen Nr. 1–5 mit dem Benzoxazolkern als Substituenten in *meso*-Stellung in der Polymethinkette (R), aber mit verschiedenen basischen Heteroresten (A), die das Chromophorsystem begrenzen, ist zu ersehen, daß die hypsochrome Verschiebung mit steigender Basizität dieser Heteroreste zunimmt. Ähnlich ist dies auch bei den übrigen Farbstoffgruppen (Nr. 6–10, 11–15, 16–20 und 21–25). Die durch die Heterocyclen als Substituenten in der Polymethinkette bewirkte Verschiebung der Absorptionsmaxima verringert sich mit deren zunehmenden Basizität. Z.B. bei den Farbstoffen Nr. 1–5 beträgt die durch den Benzoxazolkern mit der niedrigsten Basizität bewirkte Verschiebung 17 nm und bei den Farbstoffen Nr. 21–25 die durch den an der Polymethinkette in 4-Stellung gebundenen Chinolinkern mit der höchsten Basizität bloß 6 nm. Die Absorptionsmaxima der entsprechenden in der Polymethinkette nicht substituierten symmetrischen Pentamethincyaninfarbstoffe sind unter Nr. 26–30 aufgeführt. Aus diesen Werten ist zu entnehmen, daß sich der heterocyclische Kern als Substituent in *meso*-Stellung der Polymethinkette durch elektronenakzeptorische Eigenschaften auszeichnet. Am Stickstoffheteroatom dieses Heterocyclus entsteht ein negatives Zentrum, das die teilweise Trennung der konjugierten Kette in zwei Systeme bewirkt. Dies ist der Grund für die Verschiebung der Absorptionsmaxima nach kleineren Wellenlängen. Auf die Größe dieser Verschiebung ist von Einfluß sowohl die Basizität des Heterocyclus in *meso*-Stellung der Polymethinkette als auch die Basizität der Heteroreste, die das Chromophorsystem begrenzen. Die relative Leichtigkeit mit welcher die bei der Formylierung der heterocyclischen Stickstoffbasen gewonnenen Trimethiniumsalze mit den quartären Salzen dieser Basen Polymethincyaninfarbstoffe geben, ist eine reale Voraussetzung für die Anwendung der Formylierungsprodukte heterocyclischer Verbindungen zur Synthese von weiteren neuen Polymethinfarbstofftypen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunktsangaben sind nicht korrigiert. Die Trimethiniumsalze *II* ($X^1 = O, Se, S, CH=CH$) und *III* wurden nach dem früher beschriebenen Verfahren⁸ bereitet. Der spektrale Absorptionsverlauf wurde in Methanol mit dem Spektrophotometer SF-10 (UdSSR) gemessen und die Lage des Absorptionsmaximums mit einer Genauigkeit von ± 1 nm abgelesen.

Bereitung der Pentamethincyaninfarbstoffe

Die Lösung von 0,015 mol des Salzes *II* ($X^1 = O, Se, S, CH=CH$) oder *III* in 25 ml Äthanol und 2,5 ml Triäthylamin wird mit 0,03 mol quartärem Salze *IV* ($X = O, Se, S, CH=CH$) oder *V* versetzt und das Gemisch 1 Stunde unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf 0°C wird der ausgeschiedene Farbstoff abgesaugt, mit 100 ml Wasser kurz gekocht, filtriert und aus Äthanol umkristallisiert. Falls der Farbstoff nicht chromatographisch rein ist, wird er an einer Al_2O_3 -Säule gereinigt. Die Ausbeuten, Schmelzpunkte und Elementaranalysen der bereiteten Farbstoffe sind in Tabelle II aufgeführt.

LITERATUR

1. Hamer F. M.: *The Cyanine Dyes and Related Compounds*, S. 200. Interscience, London 1964.
2. Heilbron I. M., Irving F.: Brit. Pat. 353 889 (1930); Chem. Abstr. 25, 2437 (1931).
3. Beattie S., Heilbron I. M., Irving F.: J. Chem. Soc. 1932, 260.
4. Hamer F. M., Rathbone R. J.: J. Soc. 1945, 595.
5. Ogata T.: Proc. Imp. Acad. (Tokio) 13, 325 (1937).
6. Doyle F. P., Kendal J. D.: Brit. Pat. 620 801 (1947); Chem. Abstr. 43, 7842 (1949).
7. Doyle F. P.: Brit. Pat. 640 127 (1948); Chem. Abstr. 45, 6915 (1951).
8. Čiernik J.: diese Zeitschrift 37, 2771 (1972).
9. Kiprianov A. I., Fridman S. G., Pupko L. S.: Sbornik Nauč. Rabot Inst. Org. Chim. Akad. Nauk USSR 13, 40 (1947).
10. Brooker L. G. S., Sklan A. L., Cressman H. W., Keyes G. H. Smith L. A., Sprague R. H., Van Lare E., Van Zandt G., White F. L., Williams W. W.: J. Am. Chem. Soc. 67, 1875 (1945).

Übersetzt von M. Wichsová.