

ÜBER EINE NEUE SYNTHESE VON DREIKERNIGEN FARBSTOFFEN DES NEOCYANINTYPS

J. ČIERNÍK* und V. HRUŠKOVÁ

Lachema, Forschungsinstitut für reine Chemikalien, Brno

Eingegangen am 27. Dezember 1971

Durch Formylierung quartärer Salze heterocyclischer Basen, die in α - oder γ -Stellung zum Stickstoffheteroatom eine Methylgruppe enthalten, mit Dimethylchlormethylenammoniumchlorid wurden die primären Formylierungsprodukte in die zweite Stufe, die betreffenden Propeniumsalze, erhalten. Diese liefern bei der Reaktion mit den quartären Ausgangssalzen in Triäthylamin-haltigem Äthanol dreikernige Farbstoffe des Neocyanintyps. Der Einfluß der Heterocyclen verschiedener Basizität auf die spektralen Eigenschaften dieser Farbstoffe wurde untersucht.

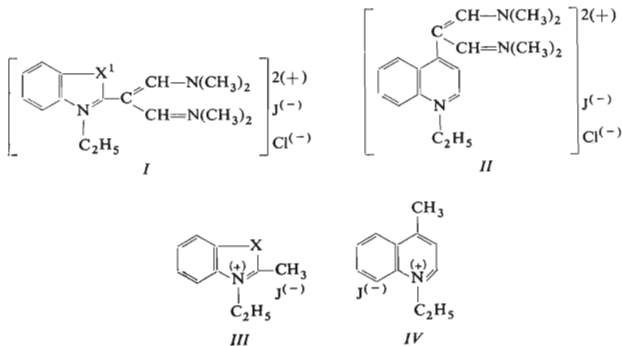
Bei der Formylierung quartärer Salze heterocyclischer Basen, die eine Methylgruppe in α - oder γ -Stellung zum Stickstoffheteroatom enthalten, mit Dimethylchlormethylenammoniumchlorid in Chloroform wurden in einigen Fällen neben den grundlegenden Trimethinfarbstoffen auch ihre α -Formylderivate und dreikernige Farbstoffe vom Neocyanintyp isoliert. Bei Ausführung der Formylierung in Dimethylformamid entstehen nur die Formylierungsprodukte der Methylgruppe in die zweite Stufe, die betreffenden Propeniumsalze¹. Die Bildung der dreikernigen Farbstoffe wurde durch Umsetzung des Propeniumsalzes mit dem noch nicht in Reaktion getretenen quartären Salz der heterocyclischen Stickstoffbase erklärt. Um diese Voraussetzung bestätigen zu können, isolierten wir diese Propeniumsalze *I* ($X^1 = O, Se, S, CH=CH$) und *II* und überprüften ihre Reaktion mit den quartären Ausgangssalzen *III* ($X = O, Se, S, CH=CH$) und *IV*. Wie wir feststellten, lassen sich durch dieses neue Verfahren auch weitere dreikernige Farbstoffe des Neocyanintyps (*V*) mit gleichen heterocyclischen Kernen ($A = B$) oder mit einem unterschiedlichen heterocyclischen Kern** (*B*) bereiten.

So reagiert in Triäthylamin-haltigem Äthanol oder in Pyridin 1,3-Bis(dimethylamino)-2-(3-äthyl-2-benzoxazolyl)propeniumjodchlorid (*I*; $X^1 = O$) mit 2-Methyl-3-äthylbenzoxazoliumjodid (*III*; $X = O$) unter Bildung von 3,3'-Diäthyl-10-(3-äthyl-2-benzoxazolyl)oxapentamethincyanindijodid (*VI*; $X^1 = X = O$), mit 2-Methyl-3-

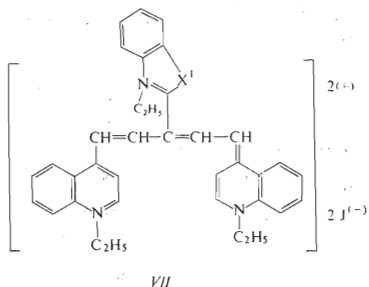
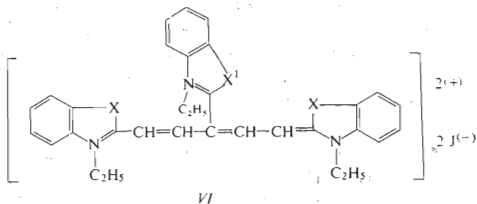
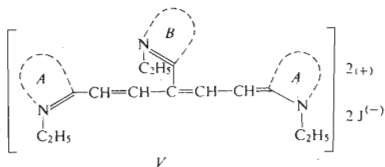
* Jetzige Adresse: Forschungsinstitut für Makromolekulare Chemie, Brno.

** Die Nomenklatur dieser Farbstoffe wird von dem in *meso*-Stellung der Pentamethinkette durch einen Heterocyclen substituierten Pentamethin-Grundfarbstoff abgeleitet²⁻⁴.

äthylbenzselenazoliumjodid (*III*; $X = Se$) unter Bildung von 3,3'-Diäthyl-10-(3-äthyl-2-benzoxazolyl)selenapentamethincyanindijodid (*VI*; $X^1 = O$, $X = Se$), mit 2-Methyl-3-äthylbenzthiazoliumjodid (*III*, $X = S$) unter Bildung von 3,3'-Diäthyl-10-(3-äthyl-2-benzoxazolyl)thiapentamethincyanindijodid (*VI*; $X^1 = O$, $X = S$), mit 1-Äthyl-2-methylchinoliniumjodid (*III*; $X = CH=CH$) unter Bildung von 1,1'-Diäthyl-11-(3-äthyl-2-benzoxazolyl)-2,2'-pentamethincyanindijodid (*VI*; $X^1 = O$, $X = CH=CH$) und mit 1-Äthyl-4-methylchinoliniumjodid (*IV*) unter Bildung von 1,1'-Diäthyl-11-(3-äthyl-2-benzoxazolyl)-4,4'-pentamethincyanindijodid (*VII*; $X^1 = O$). Ähnlich reagiert 1,3-Bis(dimethylamino)-2-(3-äthyl-2-benzeselenazolyl)propeniumjodchlorid (*I*; $X^1 = Se$) mit Verbindung *III* ($X = O$) unter Bildung von 3,3'-Diäthyl-10-(3-äthyl-2-benzeselenazolyl)oxapentamethincyanindijodid (*VI*; $X^1 = Se$, $X = O$), mit Verbindung *III* ($X = Se$) unter Bildung von 3,3'-Diäthyl-10-(3-äthyl-2-benzeselenazolyl)selenapentamethincyanindijodid (*VI*; $X^1 = X = Se$), mit Verbindung *III* ($X = S$) unter Bildung von 3,3'-Diäthyl-10-(3-äthyl-2-benzeselenazolyl)thiapentamethincyanindijodid (*VI*; $X^1 = Se$, $X = S$), mit Verbindung *III* ($X = CH=CH$) unter Bildung von 1,1'-Diäthyl-11-(3-äthyl-2-benzeselenazolyl)-2,2'-pentamethincyanindijodid (*VI*; $X^1 = Se$; $X = CH=CH$) und mit Verbindung *VI* unter Bildung von 1,1'-Diäthyl-11-(3-äthyl-2-benzeselenazolyl)-4,4'-pentamethincyanindijodid (*VII*; $X^1 = Se$).



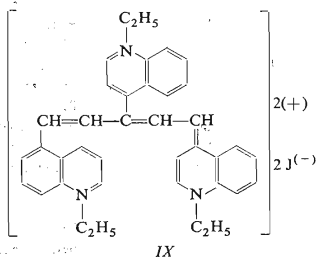
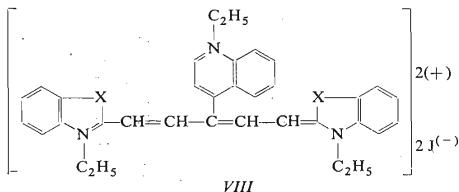
1,3-Bis(dimethylamino)-2-(3-äthyl-2-benzthiazolyl)propeniumjodchlorid (*I*; $X^1 = S$) liefert mit Verbindung *III* ($X = O$) 3,3'-Diäthyl-10-(3-äthyl-2-benzthiazolyl)oxapentamethincyanindijodid (*VI*; $X^1 = S$; $X = O$), mit Verbindung *III* ($X = Se$) 3,3'-Diäthyl-10-(3-äthyl-2-benzthiazolyl)selenapentamethincyanindijodid (*VI*; $X^1 = S$; $X = Se$), mit Verbindung *III* ($X = S$) 3,3'-Diäthyl-10-(3-äthyl-2-benzthiazolyl)thiapentamethincyanindijodid (*VI*; $X^1 = X = S$), mit Verbindung *III* ($X =$



CH=CH) 1,1'-Diäthyl-11-(3-äthyl-2-benzthiazolyl)-2,2'-pentamethincyanindijodid (VI; $X^1 = S$; $X = CH=CH$), mit Verbindung IV 1,1'-Diäthyl-11-(3-äthyl-2-benzthiazolyl)-4,4'-pentamethincyanindijodid (VII; $X^1 = S$). Auch 1,3-Bis(dimethylamino)-2-(1-äthyl-2-chinolyl)propeniumjodchlorid (I; $X = CH=CH$) liefert mit Verbindung III ($X = O$) 3,3'-Diäthyl-10-(1-äthyl-2-chinolyl)oxapentamethincyanindijodid (VI; $X^1 = CH=CH$; $X = O$), mit Verbindung III ($X = Se$) 3,3'-Diäthyl-10-(1-ethyl-2-chinolyl)selenapentamethincyanindijodid (VI; $X^1 = CH=CH$; $X = Se$), mit Verbindung III ($X = S$) 3,3'-Diäthyl-10-(1-äthyl-2-chinolyl)thiapentamethincyanindijodid (VI; $X^1 = CH=CH$; $X = S$), mit Verbindung III ($X = CH=CH$) 1,1'-Diäthyl-11-(1-äthyl-2-chinolyl)-2,2'-pentamethincyanindijodid (VI; $X^1 = X = CH=CH$) und mit Verbindung IV 1,1'-Diäthyl-11-(1-äthyl-2-chinolyl)-4,4'-pen-

tamethincyanindijodid (VII; $X^1 = CH=CH$). In gleicher Weise ergibt 1,3-Bis(dimethylamino)-2-(1-äthyl-4-chinoly)propeniumjodchlorid (II) mit Verbindung III ($X = O$) 3,3'-Diäthyl-10-(1-äthyl-4-chinoly)oxapentamethincyanindijodid (VIII; $X = O$), mit Verbindung III ($X = Se$) 3,3'-Diäthyl-10-(1-äthyl-4-chinoly)selenapentamethincyanindijodid (VIII; $X = Se$), mit Verbindung III ($X = S$) 3,3'-Diäthyl-10-(1-äthyl-4-chinoly)thiapentamethincyanindijodid (VIII; $X = S$), mit Verbindung III ($X = CH=CH$) 1,1'-Diäthyl-11-(1-äthyl-4-chinoly)-2,2'-pentamethincyanindijodid (VIII; $X = CH=CH$) und mit Verbindung IV 1,1'-Diäthyl-11-(1-äthyl-4-chinoly)-4,4'-pentamethincyanindijodid (IX; sog. Neocyanin).

Andere Darstellungsverfahren der dreikernigen Farbstoffe des Neocyanintyps stammen von Hamer^{2,5-9} und König¹⁰, die auch viel Mühe ihrer Strukturermittlung entgegenbrachten. Das Ergebnis war der Befund, daß ihre Pentamethinkette durch zwei heterocyclischen Kerne begrenzt wird und der dritte heterocyclische Kern ein Substituent in *meso*-Stellung dieser Kette ist und daß der Träger der Farbigeit das zweiwertige Kation ist.



Die Absorptionsmaxima der bereiteten Farbstoffe (in Methanol) sind in Tabelle I aufgeführt. Dort sind auch ihre Abweichungen von den Werten der entsprechenden, in der Polymethinkette nicht substituierten Pentamethinfarbstoffe tabelliert. Die größte hypsochrome Wirkung weisen die Farbstoffe Nr. 1 – 5 mit dem N-Äthylbenzoxazolkern als Substituenten der Polymethinkette in *meso*-Stellung auf. Die Verschiebung des

TABELLE I

Absorptionsmaxima (λ_{\max} , in Methanol) der dreikernigen Farbstoffe des Neocyanintyps V und die durch die Substitution der Polymethinkette der Pentamethinfarbstoffe bewirkte Verschiebung (Δ , nm)

Nr.	Formel	A	λ_{\max}	Δ nm
		B = Benzoxazol		
1	VI; X ¹ = O; X = O	Benzoxazol	535	-45
2		Benzselenazol	607	-53
3		Benzthiazol	592	-58
4		Chinaldin	646	-62
5	VII; X ¹ = O; CH=CH	Lepidin	675	-135
		B = Benzselenazol		
6	VI; X ¹ = Se; X = O	Benzoxazol	546	-33
7		Benzselenazol	620	-40
8		Benzthiazol	608	-41
9		Chinaldin	643	-64
10	VII; X ¹ = Se; CH=CH	Lepidin	730	-80
		B = Benzthiazol		
11	VI; X ¹ = S; X = O	Benzoxazol	540	-40
12		Benzselenazol	615	-44
13		Benzthiazol	601	-48
14		Chinaldin	636	-71
15	VII; X ¹ = S; CH=CH	Lepidin	720	-90
		B = Chinaldin		
16	VI; X ¹ = CH=CH; X = O	Benzoxazol	557	-23
17		Benzselenazol	631	-29
18		Benzthiazol	618	-32
19		Chinaldin	657	-51
20	VII; X ¹ = CH=CH; CH=CH	Lepidin	752	-58
		B = Lepidin		
21	VIII; X = O;	Benzoxazol	566	-14
22		Benzselenazol	644	-16
23		Benzthiazol	632	-18
24		Chinaldin	672	-35
25	IX; CH=CH	Lepidin	775	-35
		B = H		
26	—	Benzoxazol	580 ⁵	
27	—	Benzselenazol	660 ⁵	
28	—	Benzthiazol	650 ⁵	
29	—	Chinaldin	708 ⁵	
30	—	Lepidin	810 ⁵	

Absorptionsmaximums nach kleineren Wellenlängen nimmt mit der Basizität der das Chromophorsystem begrenzenden Heterocyclen zu, d. i. von Benzoxazol (Nr. 1) mit einer hypsochromen Verschiebung von -45 nm zu Lepidin (Nr. 5) mit einer hypsochromen Verschiebung von -135 nm. Bei Anwesenheit des stark basischen N-Äthylchinolinkerns in der Polymethinkette in *meso*-Stellung verringert sich die hypsochrome Verschiebung, besonders wenn der Kern mittels Stellung 4 an die Polymethinkette gebunden ist (Farbstoffe Nr. 21–25). Aber auch in diesen Fällen nimmt mit wachsender Basizität der das Chromophorsystem begrenzenden Heterocyclen die hypsochrome Verschiebung zu, z.B. vom Farbstoff Nr. 21 mit Benzoxazol-kernen und einer hypsochromen Verschiebung von -14 nm zum Farbstoff Nr. 25 mit Lepidinkernen und einer hypsochromen Verschiebung von -35 nm. Der Einfluß der übrigen Heterocyclen (Benzselenazol und Benzthiazol) auf die Verschiebung der Absorptionsmaxima liegt zwischen diesen Werten. Die Einflüsse des N-Äthylbenzselenazol- und N-Äthylbenzthiazolkerns in *meso*-Stellung der Polymethinkette sind einander sehr naheliegend (ihre Basizität unterscheidet sich nur geringfügig). Aus den Absorptionsmaxima dieser dreikernigen Farbstoffe des Neocyanintyps ist zu entnehmen, daß sich der heterocyclische Kern als Substituent in *meso*-Stellung der Polymethinkette durch elektronenakzeptorische Eigenschaften auszeichnet. Diese bewirken eine teilweise Trennung der konjugierten Kette in zwei Systeme und eine Verschiebung der Absorptionsmaxima nach kleineren Wellenlängen. Auf die Größe dieser Verschiebung ist von Einfluß die Basizität sowohl des Heterocyclen in *meso*-Stellung der Polymethinkette als auch der das Chromophorsystem begrenzenden Heterocyclen. Durch ähnliche Verschiebung der Absorptionsmaxima, allerdings in kleinerem Ausmaß, zeichnen sich auch die Pentamethincyaninfarbstoffe (Dicarbocyanine) mit einem Heterocyclen als Substituenten in *meso*-Stellung der Polymethinkette aus, bei dem aber das Stickstoffheteroatom dieses Heterocyclen nicht substituiert ist¹¹ und bei denen der Träger der Farbigkeit das einwertige Kation ist.

Einige der in Tabelle I verzeichneten Farbstoffe sind bereits früher bereitet worden². Nach unserem neuen Verfahren sind sie aber, ebenso wie auch viele andere, wesentlich leichter zugänglich. Die in dieser Arbeit angeführten Farbstoffe illustrieren bloß die Möglichkeit dieses neuen Verfahrens. Gleichzeitig ermöglichen sie die komplexe Bewertung des Einflusses der verschiedenen Heterocyclen als Substituenten in *meso*-Stellung der Polymethinkette mit dem Pentamethin-Chromophorsystem sowohl bei den Dicarbocyaninen¹¹ als auch bei den dreikernigen Farbstoffen des Neocyanintyps.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunktangaben sind nicht korrigiert. Die Trimethiniumsalze *I* ($X^1 = 0, \text{Se}, \text{S}, \text{CH}=\text{CH}$) und *II* wurden nach dem bereits beschriebenen Verfahren¹ bereitet. Der spektrale Absorptionsverlauf der Verbindungen wurde im Methanol mit dem Spektrophotometer SF-10 (UdSSR) gemessen und die Lage des Absorptionsmaximums mit einer Genauigkeit von ± 1 nm abgelesen.

TABELLE II
Eigenschaften und Analyse der Farbstoffe

Nr.	Smp., °C ^a (Ausbeute, %)	Formel (Mol.-Gew.)	Berechnet/Gefunden			
			% C	% H	% J	% N
1	236—237 (59,4)	C ₃₂ H ₃₁ J ₂ N ₃ O ₃ (759,4)	50,61	4,11	33,42	5,53
			50,49	4,04	33,26	5,46
2	228—229 (17,1)	C ₃₂ H ₃₁ J ₂ N ₃ OSe ₂ (885,4)	43,41	3,53	28,67	4,74
			43,31	3,44	28,53	4,62
3	218—219 (35,3)	C ₃₂ H ₃₁ J ₂ N ₃ OS ₂ (791,5)	48,56	3,95	32,06	5,31
			48,58	3,78	32,01	5,19
4	204—205 (30,1)	C ₃₆ H ₃₅ J ₂ N ₃ O (779,5)	55,48	4,52	32,56	5,39
			55,42	4,40	32,42	5,25
5	235—236 (66,8)	C ₃₆ H ₃₅ J ₂ N ₃ O (779,5)	55,48	4,52	32,56	5,39
			55,36	4,38	32,47	5,31
6	222—223 (13,4)	C ₃₂ H ₃₁ J ₂ N ₃ O ₂ Se (882,4)	43,57	3,54	28,78	4,76
			43,52	3,43	28,65	4,64
7	225—226 (24,7)	C ₃₂ H ₃₁ J ₂ N ₃ Se ₃ (948,3)	40,53	3,29	26,77	4,43
			40,45	3,23	26,66	4,31
8	235—236 (32,4)	C ₃₂ H ₃₁ J ₂ N ₃ S ₂ Se (854,5)	45,00	3,65	29,72	4,92
			44,92	3,54	29,64	4,85
9	234—235 (37,5)	C ₃₆ H ₃₅ J ₂ N ₃ Se (832,5)	51,96	4,24	30,50	5,05
			51,85	4,13	30,45	5,02
10	213—214 (24,1)	C ₃₆ H ₃₅ J ₂ N ₃ Se (832,5)	51,96	4,24	30,50	5,05
			51,82	4,17	30,41	4,97
11	236—237 (54,3)	C ₃₂ H ₃₁ J ₂ N ₃ O ₂ S (775,5)	49,56	4,03	32,73	5,42
			49,52	4,01	32,64	5,31
12	233—234 (57,6)	C ₃₂ H ₃₁ J ₂ N ₃ Se ₂ S (901,4)	42,64	3,46	28,14	4,66
			42,58	3,37	28,06	4,52
13	242—243 (82,0)	C ₃₂ H ₃₁ J ₂ N ₃ S ₃ (807,6)	47,59	3,87	31,43	5,20
			47,56	3,78	31,33	5,14
14	250—251 (35,4)	C ₃₆ H ₃₅ J ₂ N ₃ S (795,5)	54,36	4,43	31,90	5,28
			54,30	4,35	31,82	5,19
15	223—224 (85,2)	C ₃₆ H ₃₅ J ₂ N ₃ S (795,5)	54,36	4,43	31,90	5,28
			54,27	4,41	31,86	5,16
16	227—228 (13,6)	C ₃₄ H ₃₃ J ₂ N ₃ O ₂ (769,5)	53,07	4,32	32,98	5,46
			53,03	4,23	32,92	5,33
17	231—232 (22,3)	C ₃₄ H ₃₃ J ₂ N ₃ Se ₂ (896,4)	45,56	3,82	28,31	4,69
			45,43	3,74	28,25	4,60
18	251—252 (28,7)	C ₃₄ H ₃₃ J ₂ N ₃ S ₂ (801,6)	50,95	4,15	31,66	5,24
			50,87	4,11	31,59	5,16
19	208—209 (30,8)	C ₃₈ H ₃₇ J ₂ N ₃ (789,5)	57,81	4,72	32,15	5,32
			57,73	4,65	32,13	5,22
20	232—233 (24,5)	C ₃₈ H ₃₇ J ₂ N ₃ (789,5)	57,81	4,72	32,15	5,32
			57,77	4,63	32,17	5,28

TABELLE II
(Fortsetzung)

Nr.	Smp., °C ^a (Ausbeute, %)	Formel (Mol.-Gew.)	Berechnet/Gefunden			
			% C	% H	% J	% N
21	266—267 (31,3)	C ₃₄ H ₃₃ J ₂ N ₃ O ₂ (769,5)	53,07	4,32	32,98	5,46
			53,05	4,25	32,90	5,35
22	242—243 (74,9)	C ₃₄ H ₃₃ J ₂ N ₃ Se ₂ (896,4)	45,56	3,82	28,31	4,69
			45,51	3,73	28,22	4,64
23	281—282 (60,2)	C ₃₄ H ₃₃ J ₂ N ₃ S ₂ (801,6)	50,95	4,15	31,66	5,24
			50,91	4,07	31,62	5,18
24	276—277 (34,0)	C ₃₈ H ₃₇ J ₂ N ₃ (789,5)	57,81	4,72	32,15	5,32
			57,75	4,64	32,13	5,23
25	278—279 (72,1)	C ₃₈ H ₃₇ J ₂ N ₃ (789,5)	57,81	4,72	32,15	5,32
			57,78	4,70	32,14	5,24

^aSmp. unter Zersetzung.

Darstellung der dreikernigen Farbstoffe des Neocyanintyps

Die Lösung von 0,03 mol des quartären Salzes *III* (X = O, Se, S, CH=CH) oder *IV* in 25 ml Pyridin wird mit 0,015 mol Propeniumsals *I* (X¹ = O, Se, S, CH=CH) oder *II* versetzt und das Gemisch 15 Minuten unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches und Stehenlassen über Nacht wird der ausgeschiedene Farbstoff abfiltriert, mit 100 ml Wasser kurz gekocht und der abfiltrierte Farbstoff aus Methanol umkristallisiert. In Tabelle II sind die Ausbeuten, Schmelzpunkte und Elementaranalysen der bereiteten Farbstoffe aufgeführt.

LITERATUR

- Čiernik J.: diese Zeitschrift 37, 2273 (1972).
- Hamer F. M., Rathbone R. J., Winton B. S.: J. Chem. Soc. 1948, 1872.
- Fisher N. I., Hamer F. M.: J. Chem. Soc. 1937, 907.
- Beilenson B., Hamer F. M.: J. Chem. Soc. 1942, 98.
- Hamer F. M.: J. Chem. Soc. 1927, 2796.
- Hamer F. M.: J. Chem. Soc. 1928, 1472.
- Hamer F. M., Rathbone R. J., Winton B. S.: J. Chem. Soc. 1947, 1434.
- Hamer F. M.: *The Cyanine Dyes and Related Compounds*, S. 628. Interscience, London 1964.
- Hamer F. M., Rathbone R. J., Winton B. S.: J. Chem. Soc. 1947, 954.
- König W.: Z. Wiss. Phot. 34, 15 (1935).
- Čiernik J., Hrušková V.: diese Zeitschrift 37, 2771 (1972).

Übersetzt vom M. Wichsová.