

185. Neue Dimethinmerocyaninfarbstoffe mit J-Aggregation in stark verdünnter Lösung

von Elke Langhals¹⁾ und Heinz Balli*

Institut für Farbenchemie der Universität Basel, St. Johans-Vorstadt 10, CH-4056 Basel

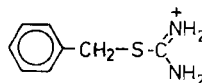
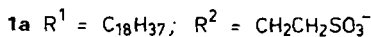
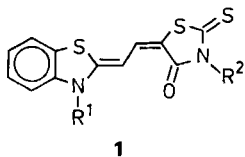
(12.VI.85)

Novel Dimethinmerocyanine Dyes Performing J-Aggregation in Highly Diluted Solution

A series of various novel long-chain alkyl-dimethinmerocyanine dyes containing sulfonate groups is obtained in high yield by modified condensation reactions of sulfoalkyl- or sulfophenylsubstituted methylene ketones. The dyes exhibit intense, red-shifted absorption bands (ϵ up to 263 000) due to J-aggregation in DMSO/H₂O mixtures without addition of salt even at dye concentrations of $5 \cdot 10^{-8}$ M. The influence of dye structure and medium on the aggregation tendency is investigated. Besides it is found that exchange of the cationic counterions does not affect J-aggregation.

1. Problemstellung. – Die Neigung vieler Farbstoffe zur Aggregatbildung ist seit langem bekannt und Gegenstand zahlreicher Untersuchungen [1–8]. Bei der Bildung eines Aggregates tritt oft eine gegenüber der Absorptionsbande des Monomeren hypsochrome Absorption auf, die man H-Bande nennt [6]. In einigen Fällen werden jedoch auch bathochrom verschobene Absorptionsbanden beobachtet [9], die man nach ihrem Entdecker *Jelley* [10] als J-Banden bezeichnet. Rein phänomenologisch teilt man dementsprechend Farbstoffaggregate in H- und in J-Aggregate ein [6]. Grundlegende Arbeiten zur Theorie der H- und J-Banden stammen von *Förster* [11]. Nur wenig ist aber über die Strukturen dieser Aggregate bekannt [12]. Dies betrifft insbesondere die J-Aggregate [13], die für praktische Anwendungen interessant sind, da ihre Bildung meist mit einer starken Änderung des visuellen Farbeindrucks einhergeht. Die vorliegenden Modelle ermöglichen jedoch keine Voraussagen darüber, wann Farbstoffmoleküle zur J-Aggregation befähigt sind.

Eine geeignete Farbstoffklasse zur Untersuchung des Einflusses der Struktur auf die J-Aggregation sind Dimethinmerocyanine, da deren prinzipielle J-Aggregationsfähigkeit nachgewiesen ist [1] [4] [14]. Es ist auch bekannt, dass Substanzen, die lange, hydrophobe Reste tragen, insbesondere in wässriger Lösung zur Aggregation neigen (vgl. Micellbil-

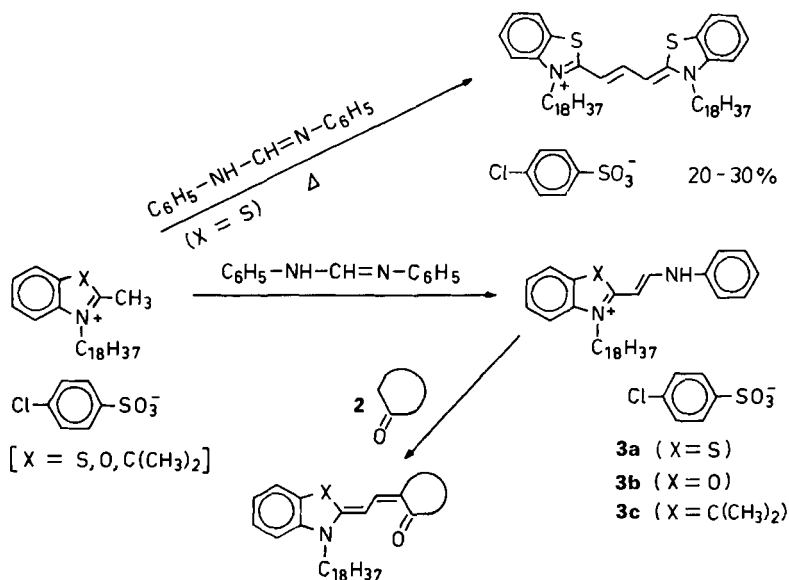


¹⁾ Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie der Universität München, Karlstrasse 23, D-8000 München 2.

dung [15] und die Wirkung von Detergenzien). *Balli* und *Wegmann* konnten nach diesem Konzept einen Farbstoff erhalten, der noch bei Konzentrationen um 10^{-7} M ohne Elektrolitzusatz J-Aggregation zeigt [16] – die für J-Aggregation erforderlichen Farbstoffkonzentrationen liegen üblicherweise bei *ca.* 10^{-2} M [5] oder die Aggregation tritt erst nach Zusatz von Salzen auf [6] [14]. *Balli* und *Wegmann* [16] führten am N-Atom des Donor-Heterocyclus des Farbstoffgrundgerüsts **1** eine Octadecylgruppe ein, während sie das N-Atom des Rhodaninsystems mit einer Sulfoethylgruppe substituierten. Das S-Benzylthiuronium-Salz **1a** zeigte die J-Aggregation in DMSO/H₂O-Gemischen bei der genannten niedrigen Konzentration. Eine sukzessive Verkürzung der C₁₈-Alkylkette führte unter gleichen Randbedingungen wie erwartet zu einer steten Verringerung der J-Aggregationsneigung [16a]. Interessanterweise ging die Fähigkeit des Farbstoffs zur J-Aggregation bei der Vertauschung des hydrophoben und hydrophilen Rests verloren [16b].

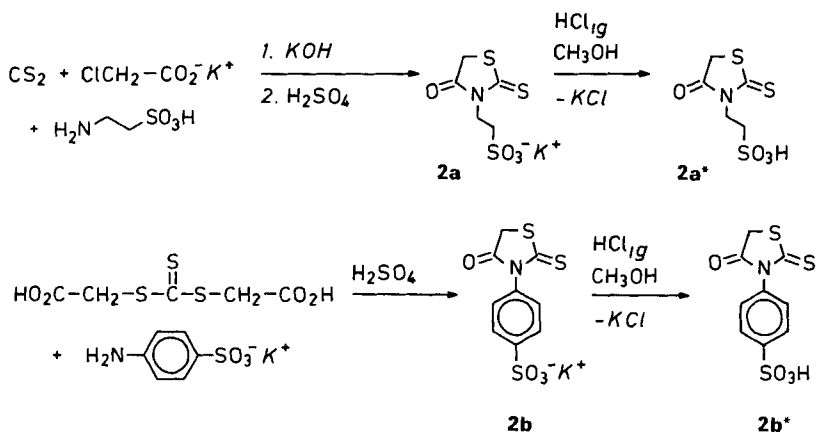
Ausgehend von der Struktur **1a** ist daher zu klären, wie sich kleinere strukturelle Veränderungen auf die Tendenz zur J-Aggregation auswirken. Es bietet sich an, die bewährte octadecyl-substituierte Benzothiazol-Teilstruktur zunächst beizubehalten und den Akzepterteil des Farbstoffs, das sulfoethylierte Rhodaninsystem, gegen andere Gruppen auszutauschen. Es ist weiter die Frage zu beantworten, welcher Einfluss dem Kation zuzuschreiben ist, das im Fall des genannten Farbstoffs **1a** gross und leicht polarisierbar ist.

Schema 1. Allgemeine Methode zur Herstellung der Farbstoffe **1** und **4-6**

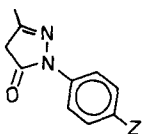
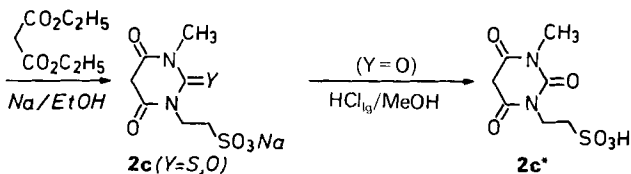
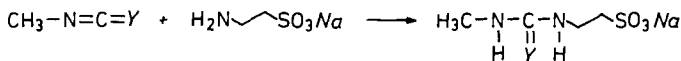


2. Synthesen. Die Herstellung der Dimethinmerocyanine geht üblicherweise von einem Methylen-keton **2** aus, das z. B. gemäss *Schema 1* über Kondensationsschritte zum gewünschten Farbstoff umgesetzt wird [17–22]. Es wurde daher zunächst eine Reihe verschiedener, sulfonierter Methylen-ketone hergestellt. Die 2-(Rhodanin-3-yl)ethansulfonsäure (**2a**) und 4-(Rhodanin-3-yl)benzolsulfonsäure (**2b**) erhält man in

Schema 2. Herstellung der Rhodanine 2a, 2b, 2a* und 2b*



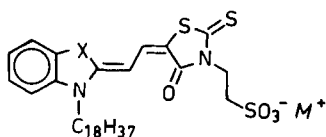
Anlehnung an [21] [22] jeweils durch Aufbau des Ringgerüsts (*Schema 2*). Entgegen den Angaben in [21] [22] fallen – wie sich analytisch nachweisen lässt – nicht die freien Sulfonsäuren sondern die K-Salze an (bei ausschliesslicher Gegenwart von Na-Ionen auch die Na-Salze), die gut kristallisieren. Die freien, stark hygroskopischen Sulfonsäuren **2a*** und **2b*** erhält man dagegen erst durch Einleiten von HCl-Gas in eine Suspension der K-Salze in MeOH (*Schema 2*).

Schema 3. Herstellung der sulfoethylierten Thiobarbitursäure und Barbitursäure **2c** (Y = S,O) und **2c*** (Y = O)**2d** (Z = SO₃H, CO₂H)

Zur Synthese des Na-Salzes der sulfoethylierten Thiobarbitursäure **2c** (Y=S) wird im ersten Schritt das Na-Salz des Taurins (= 2-Aminoethansulfonsäure) an Methylisothiocyanat addiert und der erhaltene Thioharnstoff analog [23] mit Malonsäure-diethylester kondensiert (*Schema 3*). Entsprechend wird auch das Na-Salz der sulfoethylierten Barbitursäure **2c** (Y = O, *Schema 3*) erhalten. Die freie Sulfonsäure **2c*** ist wiederum durch Einwirkung von HCl-Gas auf **2c** in MeOH herstellbar. Die Phenylpyrazolone **2d** (Z=SO₃H,COOH) sind käuflich.

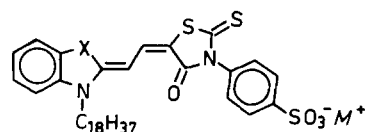
Zur Synthese der Dimethinmerocyanine werden gemäss *Schema 1* die bereits von *Sondermann* [24] beschriebenen octadecyl-substituierten Methylquartärsalze des Benzothiazols ($X = S$), des Benzoxazols ($X = O$) und des 3,3-Dimethylindolins ($X = (CH_3)_2C$) mit Diphenylformamidin zunächst zu den Zwischenprodukten **3a**, **3b** bzw. **3c** umgesetzt. Im Falle des Benzothiazol-Abkömmlings verläuft die Umsetzung zu **3a** bereits leicht bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2 in 85% Ausbeute. Beim üblichen Verfahren durch Schmelzen der Reaktionspartner erhält man dagegen ein Produkt, welches 20–30% eines Trimethincyanins als Verunreinigung enthält (*Schema 1*, UV- und 1H -NMR-spektroskopische Charakterisierung; vgl. auch [25]), das nur schwer abtrennbar ist.

Bei der nachfolgenden Kondensation von **3** mit **2** zu den Dimethinmerocyaninen **1** und **4–6** gemäss *Schema 1* sind Reaktionsbedingungen zu wählen, die den Farbstoff bereits in hoher Reinheit entstehen lassen, da dessen nachträgliche Reinigung insbesondere im präparativen Maßstab problematisch ist. Der Farbstoff **6** ($Z = SO_3^-K$) wird durch



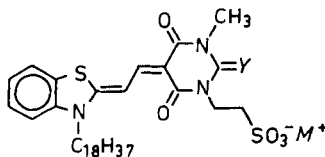
1 ($X = S$): $M^+ = K^+$, $HNEt_3^+$

1 ($X = (CH_3)_2C$): $M^+ = K^+$



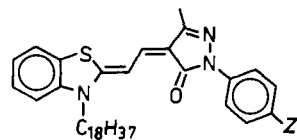
4 ($X = S$): $M^+ = K^+$, $HNEt_3^+$

4 ($X = O$): $M^+ = HNEt_3^+$



5 ($Y = S$): $M^+ = Na^+$

5 ($Y = O$): $M^+ = Na^+$, $HNEt_3^+$



6 ($Z = SO_3^-K^+$)

6 ($Z = CO_2H$)

Umsetzung von **3a** ($X = S$) mit dem Sulfophenylpyrazolon **2d** ($Z = SO_3H$) in $EtOH/Et_3N$ erhalten (vgl. [22]). Diese Reaktionsbedingungen führen bei der Umsetzung der Rhodanine **2a** und **2b** zu stark verunreinigten Produkten; wird jedoch in $MeCN/Et_3N$ kondensiert, so erhält man die Farbstoffe **1** ($M^+ = K^+$) und **4** ($M^+ = K^+$) in reiner Form. Analog lassen sich auch **5** ($Y = S, O$; $M^+ = Na^+$) und **6** ($Z = COOH$) auf einfache Weise in guten Ausbeuten herstellen.

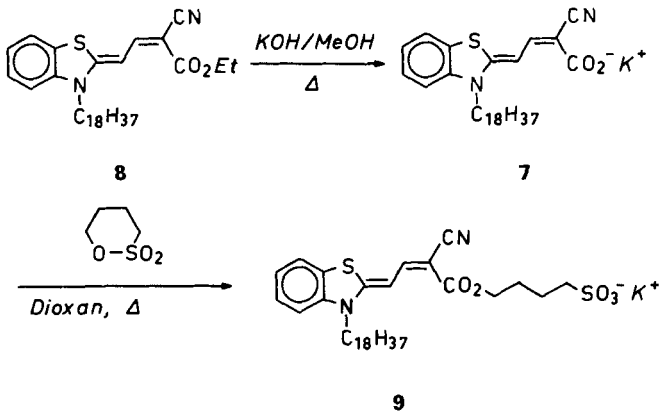
Bei Verwendung der freien Sulfonsäuren **2a***, **2b*** und **2c*** sowie im Falle der Umsetzung des Zwischenproduktes **3b** ($X = O$) mit **2a** (vgl. *Schema 1*) werden die Merocyanine **1**, **4** und **5** als Triethylammonium-Salze ($M^+ = HNEt_3^+$) erhalten.

Der Farbstoff **1** ($X = (CH_3)_2C$) ist als K-Salz ($M^+ = K^+$) durch direkte Umsetzung von **3c** ($X = (CH_3)_2C$) mit dem K-Salz des Sulfoethylrhodanins **2a** nicht zugänglich (Ausbeute unter 1%). Das im Reaktionsgemisch schwerlösliche **2a** kann nahezu quantitativ zurückgewonnen werden, während **3c** über Nebenreaktionen verbraucht wird. Ein

Säurezusatz hat nur eine geringfügige Ausbeutesteigerung auf ca. 5% zur Folge. Hingegen erhält man bei der Umsetzung der freien, homogen gelösten Sulfonsäure **2a*** den gewünschten Farbstoff **1** ($X = (\text{CH}_3)_2\text{C}$) bereits bei Raumtemperatur als Triethylammonium-Salz. Er lässt sich als K-Salz durch Zugabe von KOAc in MeOH quantitativ fällen (Ausbeute 71%).

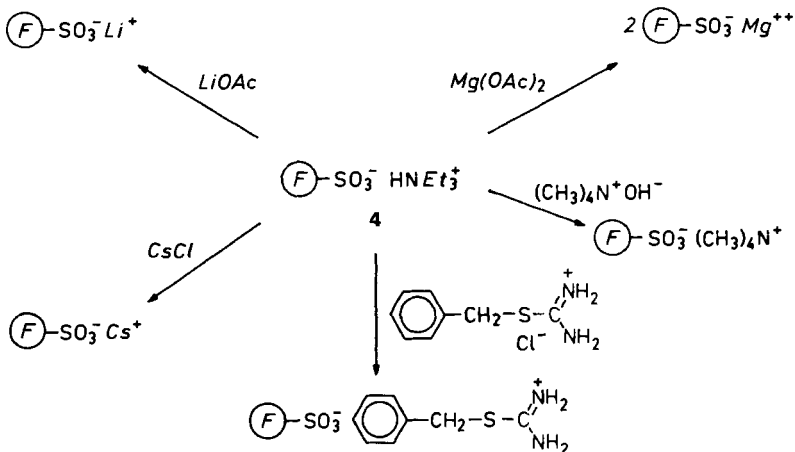
Farbstoff **7** wird durch Verseifung des von *Sondermann* [24] beschriebenen Ethylesters **8** mit KOH in MeOH hergestellt (*Schema 4*). Eine Umsetzung mit 1,4-Butansulton in Dioxan führt zum Sulfobutylester **9**.

Schema 4. Herstellung der Farbstoffe **7** und **9**



Die Einführung einer Reihe von verschiedenen Kationen ist auf einfache Weise ausgehend vom Triethylammonium-Salz **4** ($M^+ = \text{HNEt}_3^+$) möglich. Hierbei kommt entweder die Deprotonierbarkeit des Triethylammonium-Ions zum Tragen oder aber die Schwerlöslichkeit der Austauschprodukte gegenüber dem gut löslichen Triethylammonium-Salz. Nach diesem Verfahren sind ebenfalls Salze zweiwertiger Ionen zugänglich,

Schema 5. Einführung verschiedener Kationen in **4** ($X = \text{S}$) ausgehend vom Triethylammonium-Salz ($M^+ = \text{HNEt}_3^+$)



wie die Umsetzung mit $Mg(OAc)_2$ zeigt. *Schema 5* gibt eine Übersicht über die durchgeführten Austauschreaktionen.

Alle hergestellten Farbstoffe liegen nach einmaliger Umkristallisation in analysenreiner Form vor.

3. Aggregationsverhalten der Farbstoffe. – Um zu prüfen, ob die hergestellten Farbstoffe J-Aggregate bilden, wurden ihre UV/VIS-Spektren in reinem DMSO und in DMSO/H₂O-Gemischen aufgenommen. Es zeigt sich, dass alle vorliegenden Benzothiazol-Merocyanine mit der Rhodanin-Teilstruktur (**1** und **4**) J-Aggregate in DMSO/H₂O-

Tab. 1. UV/VIS-Banden der Farbstoffe **1**, **4–7** und **9** in DMSO und in DMSO/H₂O 18:72 (v/v). ϵ -Werte in DMSO/H₂O-Gemischen weisen Unsicherheiten um 10% auf

Farbstoff	Kation M ⁺	$c \cdot 10^{5a)}$ [mol · l ⁻¹]	$\lambda_{max}(\log \epsilon)^b)$ in DMSO	$\lambda_{max}(\log \epsilon)^b)$ in DMSO/H ₂ O 18:72
1 (X = S)	K ⁺	1,038	531 (4,84), 502 (4,59, sh)	613 (5,14), 596 (4,78, sh)
	HNEt ₃ ⁺	1,039	531 (4,98), 502 (4,72, sh)	610 (5,30), 595 (4,94, sh) 540 (4,46, sh)
1 (X = (CH ₃) ₂ C)	K ⁺	1,047	513 (4,88)	484 (4,63), 513 (4,57, sh) 566 (5,03), 522 (4,35, sh) ^{c)}
4 (X = S) ^{d)}	Li ⁺	0,8756	533 (5,00)	594 (5,40), 550 (4,50, sh)
	K ⁺	0,9003	534 (4,92)	594 (5,35), 550 (4,43, sh) ^{e)}
	Cs ⁺	0,9854	534 (4,96)	595 (5,38), 550 (4,40, sh)
	Mg ²⁺ /2	1,134	533 (4,93)	594 (5,30) ^{f)} , 550 (4,47, sh) ^{g)}
	HNEt ₃ ⁺	1,063	533 (5,00)	594 (5,36), 550 (4,47, sh)
	(CH ₃) ₄ N ⁺ SBTU ^{+h)}	0,7961 0,9349	533 (5,00) 533 (5,00)	595 (5,42), 550 (4,54, sh) 595 (5,39), 552 (4,55, sh)
4 (X = O)	HNEt ₃ ⁺	0,8863	502 (4,99)	497 (4,47) ^{h)}
5 (Y = S)	Na ⁺	0,729	501 (5,03), 480 (4,77, sh)	541 (5,08), 505 (4,58, sh)
			481 (4,96), 461 (4,69, sh)	481 (4,90), 494 (4,86, sh)
5 (Y = O)	Na ⁺	0,752	482 (4,95), 460 (4,69)	480 (4,93) ⁱ⁾ , 494 (4,83, sh) ⁱ⁾
			HNEt ₃ ⁺	0,858
6 (Z = SO ₃ K)	K ⁺	1,155	496 (4,77)	472 (4,58) ^{f)} , 496 (4,48, sh) ^{f)}
6 (Z = COOK) ^{j)}	K ⁺	0,856	499 (4,82)	463 (4,70) ^{f)} , 512 (4,37, sh) ^{f)}
7	K ⁺	1,750	454 (4,84), 435 (4,60, sh)	500 (4,99), 470 (4,46, sh)
			9	K ⁺

a) Konzentration des Farbstoffs.

b) λ_{max} in nm.

c) Bei $c = 1,070 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ in DMSO/H₂O 0,01:99,99 unter Zusatz von 0,5% KCl.

d) Alle Derivate von **4** (X = S) weisen neben der Monomerenabsorption in reinem DMSO kurzwellige, schwache Schultern auf.

e) DMSO/H₂O 36:64.

f) DMSO/H₂O 20:80.

g) S-Benzyl-thiouronium-Ion.

h) Breite Bande mit geringer zeitlicher Stabilität.

i) Aus der freien Säure durch Zusatz von 1 Äquiv. KOH.

Gemischen bilden, während sie in reinem DMSO in monomerer Form vorliegen (siehe *Tab. 1*). Bei der untersuchten Farbstoffkonzentration von *ca.* 10^{-5} M tritt die J-Bande ab einem H_2O -Gehalt von etwa 35 Vol.-% auf, die Monomerenbande (M-Bande) verschwindet ab *ca.* 50 Vol.-% vollständig zugunsten der J-Bande. Durch Salzzusatz (z. B. KCl, $c_{KCl} = 2 \cdot 10^{-3}$ M) ist die J-Aggregation bereits bei 35 Vol.-% H_2O vollständig. Am Beispiel der Farbstoffe **4** ($X = S$, $M^+ = S$ -Benzyl-thiuronium-Ion) und **1** ($X = (CH_3)_2C$) konnte gezeigt werden, dass sich J-Aggregate noch bei einem H_2O -Anteil von 99,9 Vol.-% (entsprechend *ca.* 0,1% DMSO) problemlos erzeugen lassen. Bei noch geringerem DMSO-Anteil (0,01%) muss für die Bildung des J-Aggregats bei der üblichen Farbstoffkonzentration von 10^{-5} M eine übersättigte DMSO-Stammlösung des Farbstoffs in H_2O gegeben werden, wobei dann eine partielle Ausfällung unvermeidlich ist.

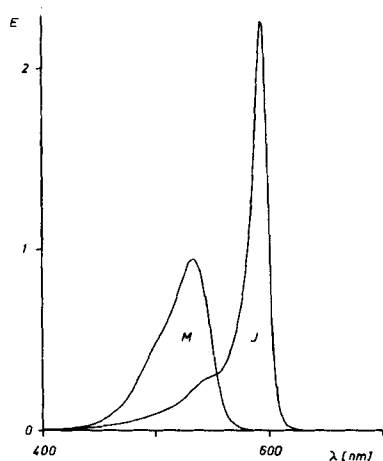


Fig. 1. UV/VIS-Spektren von **4** ($X = S$, $M^+ = S$ -Benzyl-thiuronium-Ion) in reinem DMSO (kurzwellige M-Bande) und in DMSO/ H_2O 18:72 (v/v) (langwellige J-Bande) bei 25°C. $c = 0,948 \cdot 10^{-5}$ M.

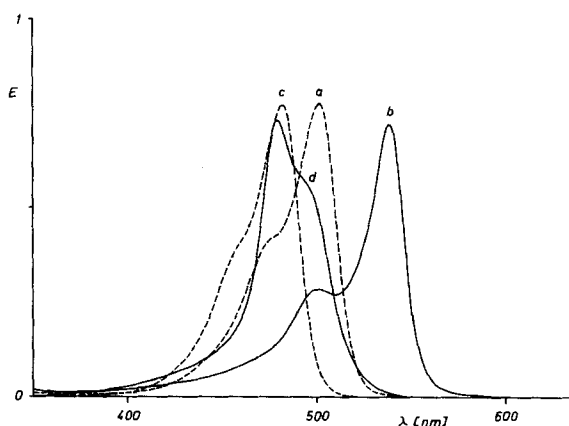


Fig. 2. UV/VIS-Spektren von **5** ($Y = S$, $c = 0,65 \cdot 10^{-5}$ M) und **5** ($Y = O$, $M^+ = HNEt_3^+$, $c = 0,86 \cdot 10^{-5}$ M) bei 25°C. Kurve a: **5** ($Y = S$) in DMSO; Kurve b: **5** ($Y = S$) in DMSO/ H_2O 20:80; Kurve c: **5** ($Y = O$, $M^+ = HNEt_3^+$) in DMSO; Kurve d: **5** ($Y = O$, $M^+ = HNEt_3^+$) in DMSO/ H_2O 20:80.

Fig. 1. zeigt das UV/VIS-Spektrum des Farbstoffs **4** ($X = S$, $M^+ = S$ -Benzyl-thiuronium-Ion) in reinem DMSO (M-Bande) und in DMSO/ H_2O 18:72 (J-Bande). Die J-Bande zeichnet sich durch eine gegenüber der M-Bande wesentlich geringere Halbwertsbreite aus, was für J-Banden typisch ist (vgl. [5]). Auffallend ist überdies, dass die Rhodanin-Merocyanine hohe ϵ -Werte für die J-Bande besitzen (ϵ bis zu 263000 bzw. $\log \epsilon$ bis zu 5,42, vgl. *Tab. 1*). Am Beispiel des Farbstoffs **4** ($X = S$, $M^+ = S$ -Benzyl-thiuronium-Ion) wurde festgestellt, dass eine vollständige J-Aggregation noch bei Konzentrationen von $5 \cdot 10^{-8}$ M stattfindet (messtechnische Grenze bei einer Schichtdicke von 10 cm), wenn der H_2O -Gehalt auf 99% gesteigert wird. Die Farbstoffe **5** zeigen unter ähnlichen Bedingungen ab *ca.* 40 Vol.-% H_2O ebenfalls J-Aggregation. Während **5** ($Y = S$) fast vollständig in die J-Form übergeht (Fig. 2, Kurve b)²⁾, ist **5** ($Y = O$) auch bei hohen

²⁾ Solvatochromie ist auszuschliessen aufgrund des aufgefundenen isosbestischen Punktes in den Spektren von a, b bei **5** ($Y = S$). Solvatochromie würde nur eine Verschiebung des Gesamtspektrums zeigen.

H₂O-Gehalten nur partiell aggregiert, unabhängig davon, ob es sich um das Na- oder das Triethylammonium-Salz handelt (siehe *Fig. 2*, Kurve *d*; vgl. auch *Tab. 1*). Schliesslich tritt J-Aggregation auch bei den Merocyaninen **7** und **9** auf, die ein offenkettiges Akzeptorsystem besitzen, während die Farbstoffe **6** ($Z = \text{SO}_3\text{K}$ und COOK) bei hohen H₂O-Gehalten lediglich breite Banden mit gegenüber der Monomerenbande hypsochrom verschobenen Maxima aufweisen (H-Aggregate, vgl. *Tab. 1*).

J-Aggregation ist ebenfalls beim 3,3-Dimethylindolin-Farbstoff **4** ($X = (\text{CH}_3)_2\text{C}, \text{M}^+ = \text{K}^+$) zu beobachten. Sie erfordert allerdings hohe H₂O-Gehalte (80 Vol.-%) und den Zusatz eines Salzes (0,5% KCl oder Na₂SO₄). Bei Abwesenheit von Salzen beobachtet man dagegen ab ca. 40 Vol.-% H₂O H-Aggregation. Für die verringerte J-Aggregationstendenz dürfte der Raumbedarf der beiden geminalen CH₃-Gruppen am Indolinsystem verantwortlich sein.

Eine Sonderstellung nimmt der Benzoxazol-Farbstoff **4** ($X = \text{O}, \text{M}^+ = \text{HNEt}_3^+$) ein. Während bei 32 Vol.-% H₂O lediglich eine M-Bande bei $\lambda_{\text{max}} 505$ nm in Erscheinung tritt, ist bei 56 Vol.-% H₂O ein H-Bande (Schulter bei ca. 480 nm) neben der M-Bande zu erkennen sowie eine schwache J-Bande bei $\lambda_{\text{max}} 546$ nm. Steigert man den H₂O-Gehalt auf 64 Vol.-% und mehr, so verschwindet die J-Bande ganz, während die Intensität der H-Bande steigt (Diskussion siehe *Kap. 4*).

4. Diskussion. – Die J-Aggregation tritt bei allen untersuchten Rhodanin-Farbstoffen auf. Die dabei verwendeten Kationen (vgl. *Tab. 1*) verändern die Löslichkeit der Farbstoffe – das Triethylammonium-Salz **4** ($X = \text{S}$) ist beispielsweise gut löslich in MeCN, das K-Salz dagegen schwerlöslich –, ihr Einfluss auf die J-Aggregation ist aber verschwindend gering. Sogar die Mischung des *S*-Benzyl-thiuronium-Salzes **4** ($X = \text{S}$, s. *Schema 5*) mit seinem Cs-Salz zeigt dasselbe Aggregationsverhalten wie die reinen Komponenten. Daraus folgt, dass die Aggregation durch die Farbstoffanionen selbst und das Medium bestimmt wird, während die Gegenionen lediglich die Elektroneutralität herstellen. Dass Fremdsalze wie KCl die J-Aggregation fördern, lässt sich durch eine Beeinflussung der Solvation erklären.

Bei Abwandlung des Akzeptorteils der Farbstoffe werden generell Verbindungen erhalten, die noch bei einer Konzentration um 10^{-5}M Aggregate bilden, meist wieder J-Aggregate (**5**, **7** und **9**), aber auch H-Aggregate (**6**). Hieraus ist zu folgern, dass die hohe Aggregationstendenz aller untersuchten Systeme durch die Verteilung der hydrophoben, hydrophilen und leicht polarisierbaren Bereiche sowie der Ladungsverteilung bestimmt wird. Eine untergeordnete Rolle kommt dagegen der für die Farbverschiebung wichtigen Kopplung der Chromophore zu, da sowohl bei kurz- als auch bei langwellig absorbierenden Farbstoffen in gleichem Umfang Aggregation auftritt (vgl. z. B. die Farbstoffe **4** und **7** in *Tab. 1*). Es kommt also dem Chromophor lediglich die Funktion eines Indikators zu, der die Aggregation sichtbar macht. Je nach Orientierung der Chromophore im Aggregat (vgl. [5] [11]) resultiert eine H- oder eine J-Bande.

Beim Benzoxazol-Farbstoff **4** ($X = \text{O}, \text{M}^+ = \text{HNEt}_3^+$) sind bei H₂O-Gehalten zwischen 40 und 50 Vol.-% beide Aggregatformen nebeneinander zu beobachten. Übersteigt der H₂O-Gehalt aber ca. 60 Vol.-%, so wird das J-Aggregat wieder vollständig abgebaut. Dies ist wahrscheinlich auf H-Brückenbindungen zum Oxazol-O-atom zurückzuführen, die zwar bei geringem H₂O-Gehalt die J-Aggregation noch zulassen, sie aber beim Übergang zur H-Brückenstruktur des H₂O [26] vollständig zerstören.

5. Dynamik der J-Aggregatbildung. – Die Indikator-Funktion der Farbstoff-Chromophore lässt ihrerseits Rückschlüsse auf die Dynamik der J-Aggregatbildung zu, die nun untersucht werden kann. Hierfür wurde eine Stammlösung des betreffenden Farbstoffs mit DMSO/H₂O-Gemischen unterschiedlichen H₂O-Gehalts versetzt und gemischt. Bei mittleren H₂O-Gehalten (etwa zwischen 50 und 80 Vol.-%) verläuft die J-Aggregatbildung rasch und die J-Bande ist bereits nach wenigen min vollständig ausgebildet, während bei hohen H₂O-Gehalten (über 80 Vol.-%) eine zunehmende Verlangsamung der J-Aggregatbildungsreaktion eintritt (Farbstoffkonzentration $c \text{ ca. } 10^{-5} \text{ M}$). Bei 99,9 Vol.-% H₂O erfordert die Ausbildung der J-Aggregatbande beim Farbstoff **4** ($X = S$, $M^+ = S$ -thiuronium-Ion) beispielsweise *ca.* 3 Tage. Die Geschwindigkeitsverringerung ermöglicht nun die einfache kinetische Verfolgung der J-Aggregatbildung.

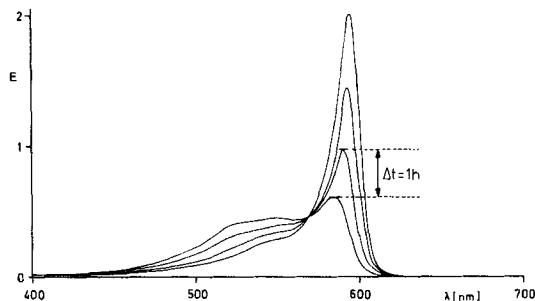


Fig. 3. Zeitliche Veränderung des UV/VIS-Spektrums von **4** ($X = S$, $M^+ = Li$) in DMSO/H₂O 20:80 bei 25°. $c = 0,8756 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

Fig. 3 zeigt die zeitliche Veränderung des UV/VIS-Spektrums für den Farbstoff **4** ($X = S$, $M^+ = Li^+$) bei 80 Vol.-% H₂O. Die Existenz eines isosbestischen Punkts beweist das Vorliegen stöchiometrischer Faktoren zwischen Edukt und Produkt der Umwandlung. Trägt man nun die Extinktion der J-Bande gegen die Reaktionszeit auf, so wird jedoch die Komplexität der Aggregationskinetik deutlich (Fig. 4): Nach einer anfänglichen Beschleunigung mündet die Kurve in einen nahezu linearen Abschnitt ein, in

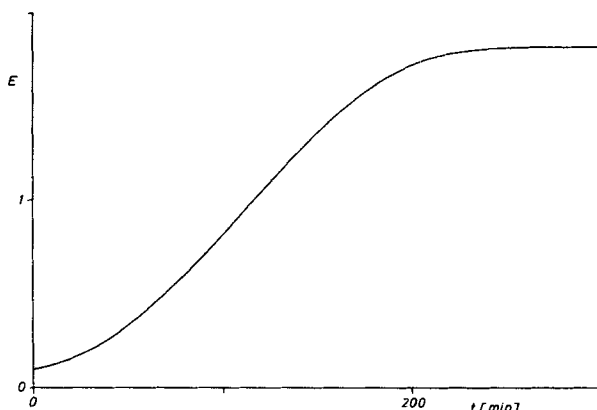


Fig. 4. Extinktions/Zeit-Kurve für die J-Aggregatbildung von **4** ($X = S$, $M^+ = S$ -Benzyl-thiuronium-Ion) bei $\lambda = 590 \text{ nm}$ in DMSO/H₂O 10:90, 25°C. $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

welchem die Reaktionsgeschwindigkeit weitgehend unabhängig ist von der Monomerenkonzentration. In der Endphase wird dann ein Plateau erreicht. Während die Reproduzierbarkeit der Geschwindigkeiten gering ist (Schwankungen bis zu einem Faktor 2), zeigen doch alle Kinetiken diesen S-förmigen Verlauf.

Tab. 2. *Absorptions- und Fluoreszenzmaxima der J-Aggregate verschiedener Farbstoffe*³⁾ ($c = 1 \cdot 10^{-6}$ M, 20°C)

Farbstoff	Kation M ⁺	λ_{\max} [nm] (Absorption)	λ_{\max} [nm] (Fluoreszenz)
1 ^{a)} (X = S)	Mg ⁺⁺	594	600
1 ^{b)} (X = (CH ₃) ₂ C)	K ⁺	566	574
5 ^{a)} (Y = S)	Na ⁺	538	545
9 ^{a)}	K ⁺	500	504

a) In DMSO/H₂O 20: 80.

b) In DMSO/H₂O 0,01: 99,99 unter Zusatz von 0,5% KCl.

Bemerkenswert ist, dass die J-Banden bei geringeren H₂O-Gehalten (ca. 30 bis 50 Vol.-%) breiter sind als bei hohen und zudem eine geringere zeitliche Stabilität aufweisen. Dagegen sind die J-Aggregate bei hohem H₂O-Gehalt des Mediums während Tagen, zum Teil auch wochenlang stabil. Die beobachtete Bandenverbreiterung, über die auch theoretische Betrachtungen vorliegen [13a], geht einher mit einer Trübung der Proben (*Tyndall*-Effekt), während die Proben mit hohem H₂O-Gehalt klar erscheinen.

In diesen H₂O-reichen Medien sind nun Fluoreszenzmessungen ohne Behinderung durch Streulicht möglich. Dabei zeigt sich, dass die J-Aggregate hier schwach, aber deutlich sichtbar fluoreszieren. In Tab. 2 sind die Maxima für Absorption und Fluoreszenz der J-Aggregate verschiedener Farbstoffe zusammengestellt. Die geringe *Stokes*-Verschiebung steht in einem angemessenen Verhältnis zu der geringen Halbwertsbreite der Banden. Dies wird besonders deutlich bei der Berechnung der Trennzahlen [27], die der spektralen Überlappung in den Flanken Rechnung trägt. Die erhaltenen Werte von 1,3 für 5 (Y = S, M⁺ = Na⁺) bis 2,8 für 1 (X = (CH₃)₂C, M⁺ = K⁺) geben keinen Hinweis auf aussergewöhnliches Fluoreszenzverhalten.

Auf der Basis des Dimethinmerocyanin-Strukturtyps sind Farbstoffe mit stark ausgeprägter J-Aggregationstendenz hergestellt worden. Die hohe Stabilität der J-Aggregate ermöglicht nun die nähere Untersuchung der Struktur solcher Molekülverbände. Dies wäre ein Beitrag zur Differenzierung bestehender Aggregatmodelle. Mit ihrer amphiphilen Struktur können die J-Aggregate für den Aufbau von Mono-Schichtsystemen [28] und zur Bindung an Biomembranen [29] interessant sein.

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt-Nr. 2.627-0.82) unterstützt.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Schmp. (nicht korrigiert): *Kofler*-Mikroheiztisch der Fa. *Leitz* (Wetzlar). IR-Spektren: *PE682* der Fa. *Perkin-Elmer*. UV/VIS-Spektren: *Lambda 5* der Fa. *Perkin-Elmer*. ¹H-NMR-Spektren: *EM 390* der Fa. *Varian* und *WM 250* der Fa. *Bruker*; als Referenz wurde bei Verwendung von D₂O oder D₂O-haltigen Proben DSS (4,4-Dimethyl-4-silapentansulfonsäure-natriumsalz) anstelle von TMS verwendet.

³⁾ Wir danken *H. Langhals* für die Aufnahme der Fluoreszenzspektren.

1. *Methylen-ketone*. 1.1. *Kalium-2-(rhodanin-3-yl)ethansulfonat (2a)*. In Anlehnung an [21] aus 7,5 g (60 mmol) 2-Aminoethansulfonsäure und 7,6 g (100 mmol) CS₂. Abweichend von [21] wird beim Ansäuern der Reaktionslg. mit H₂SO₄ das Produkt als K-Salz gefällt: 12,0 g (71,6%) blassgelbe Plättchen. Schmp. 285–300° (Zers.). IR (KBr): 2980_w (C–H), 1705_s (CO), 1350_s, 1220_s, 1210_s, 1195_s. Anal. ber. für C₃H₆KNO₄S₃ (279,4): C 21,49, H 2,16, K 13,99, N 5,01, S 34,43; gef.: C 21,50, H 2,24, K 13,93, N 5,11, S 34,32.

1.2. *2-(Rhodanin-3-yl)ethansulfonsäure (2a*)*. Man suspendiert 10,0 g (35,8 mmol) **2a** in ca. 300 ml MeOH und leitet unter Rühren im Eisbad HCl-Gas bis zur Sättigung ein. Das ausgefallene KCl wird abgesaugt und die Mutterlauge unter Zugabe von 500 g Eis verdünnt. Man dampft i. V. ein, kocht den Rückstand mit ca. 100 ml 96proz. EtOH auf, filtriert heiss vom Ungelösten, dampft ein und trocknet i. V. bei c. 60°: 7,45 g (86,3%) blassgelbes, hygroskopisches Pulver. Schmp. 162°, ab 120° Erweichen der Kristalle. IR (KBr): 2980_w, 2935_w (CH); 1680_s (CO).

1.3. *Kalium-4-(rhodanin-3-yl)benzolsulfonat (2b)*. Die Herstellung erfolgt nach [22] aus Trithiokohlensäure-bis(carboxymethyl)ester (erhalten durch Umsetzung von CS₂ mit Na₂S und Natriumchloracetat) und Sulfanilsäure, welche vor der Umsetzung mit K₂CO₃ anstelle von Na₂CO₃ neutralisiert wird. Beim Ansäuern der Lsg. mit H₂SO₄ und Einengen i. V. auf das ½ Volumen fällt **2b** aus: 38% ([22]: 57%), blassgelbe Plättchen. Schmp. 315–320° (Zers., aus EtOH/H₂O). IR (KBr): 2920_w (CH), 1760_s (CO), 1495_m, 1340_m, 1230_s. ¹H-NMR (D₂O): 7,6 (m, AA'BB'-Typ); die 2 H–C(5) tauschen mit D₂O aus. Anal. ber. für C₉H₆KNO₄S₃ (325,4): C 33,01, H 1,85, N 4,28, S 29,38; gef.: C 32,84, H 1,73, N 4,15, S 28,97.

1.4. *4-(Rhodanin-3-yl)benzolsulfonsäure (2b*)*. Analog der Umsetzung von **2a** zu **2a*** (Exper. 1.2) aus **2b**. Das Rohprodukt löst man in CHCl₃/EtOH 3:1, filtriert vom Ungelösten ab und dampft ein: 93,5% blassgelbes, hygroskopisches Pulver. IR (KBr): 1700_s (CO), 1500_m. ¹H-NMR (D₂O)/(D₆)DMSO): 7,71 (m, AA'BB'-Typ).

1.5. *Natrium-2-(1,2,3,4,5,6-hexahydro-3-methyl-4,6-dioxo-2-thioxopyrimidin-1-yl)ethansulfonat (2c, Y = S)*. 1.5.1. *Natrium-N-methyl-N'-(2-sulfonatoethyl)thioharnstoff*. Man löst 6,0 g (48 mmol) 2-Aminoethansulfonsäure in 20 ml H₂O und versetzt mit 1,9 g (48 mmol) NaOH. Man verdünnt mit 10 ml EtOH und gibt dann unter Rühren 5,0 g (68 mmol) Methylisothiocyanat in kleinen Portionen zu, wobei man die Temp. auf etwa 40° ansteigen lässt. Anschliessend erwärmt man 10 min auf 70°, engt i. V. auf die Hälfte ein, schüttelt mit CHCl₃ aus, dampft die H₂O-Phase zur Trockene ein und kristallisiert aus 96% EtOH um: 7,4 g (70%) farblose Kristalle. Schmp. 293° (Zers.). IR (KBr): 3280_m (NH), 1570_m, 1200_s. ¹H-NMR (D₂O): 2,85 (s, CH₃); 3,12 (t, J = 6,8, CH₂); 3,80 (t, J = 6,8, CH₂). Anal. ber. für C₄H₉N₂NaO₃S₂ (220,2): C 21,81, H 4,12, N 12,72, S 29,12; gef.: C 21,7, H 4,0, N 12,6, S 29,0.

1.5.2. **2c** (Y = S). In Gegenwart von NaOMe (aus 15 g Na) werden 25 g (114 mmol) Natrium-N-methyl-N'-2-sulfonatoethyl)thioharnstoff analog zu [23] mit Malonsäure-diethylester (103 g) in abs. EtOH kondensiert. Dann wird mit H₂O verdünnt, bis eine homogene Lsg. entsteht, mit konz. H₂SO₄ auf pH 4 angesäuert und i. V. eingedampft. Den Rückstand nimmt man in ca. 200 ml H₂O auf, wäscht mit CHCl₃, engt die Mutterlauge bis zur Kristallisation ein, saugt ab und trocknet i. V. bei 100°: 16,2 g (49,3%) ockerfarbene Kristalle. Schmp. ca. 300° (Zers.). IR (KBr): 2990_w (CH), 1725_m, 1640–1610_s (br.), 1390_m, 1190_s. ¹H-NMR (D₂O)/Spur CF₃COOH): 3,22 (m, CH₂); 3,57 (s, CH₃); 4,67 (m, CH₂). Anal. ber. für C₇H₉N₂NaO₄S₂ (288,3): C 29,17, H 3,15, N 9,72, S 22,25; gef.: C 29,0, H 3,3, N 9,6, S 22,0.

1.6. *Natrium-2-(1,2,3,4,5,6-hexahydro-3-methyl-2,4,6-trioxopyrimidin-1-yl)ethansulfonat (2c, Y = O)*. 1.6.1. *Natrium-N-Methyl-N'-2-sulfonatoethyl)harnstoff*. Analog Exper. 1.5.1 unter Verwendung von Methylisocyanat: 53% farblose Kristalle. Schmp. 254–256°. IR (KBr): 3380_m (NH), 1670_s (CO), 1580_s, 1200_s. ¹H-NMR (D₂O): 2,63 (s, CH₃); 3,00 (m, CH₂); 3,43 (m, CH₂). Anal. ber. für C₄H₉N₂NaO₄S (204,2): C 23,53, H 4,44, N 13,72, S 15,70; gef.: C 23,43, H 4,43, N 13,53, S 15,40.

1.6.2. **2c** (Y = O). Analog Exper. 1.5.2 unter Verwendung von Natrium-N-methyl-N'-2-sulfonatoethyl)harnstoff: 78,4% farbloses Pulver. Schmp. > 350° (aus MeOH/H₂O). IR (KBr): 1700_m, 1675_s (CO), 1180_s. ¹H-NMR (D₂O): 3,13 (m, CH₂), 3,22 (m, CH₃); 4,22 (m, CH₂). Anal. ber. für C₇H₉N₂NaO₆S (272,2): C 30,89, H 3,33, N 10,29, Na 8,45, S 11,78; gef.: C 30,80, H 3,44, N 10,25, Na 8,92, S 11,33.

2. *Zwischenprodukte* 3. 2.1. *2-(2-Anilinoethyl)-3-octadecylbenzo[d][1,3]thiazolium-(4-chlorbenzolsulfonat) (3a, X = S)*. Das 2-Methyl-3-octadecylbenzo[d][1,3]thiazolium-(4-chlorbenzolsulfonat) erhält man durch Umsetzung von 2-Methylbenzo[d][1,3]thiazol mit 4-Chlorbenzolsulfonsäure-octadecylester nach [24]. Schmp. 130–133° ([24]: 132–133, 5°) ¹H-NMR (CDCl₃): 0,87 (m, CH₃); 1,22 (m, 30 H); 1,78 (m, CH₂); 3,23 (s, CH₃); 4,70 (br. t, J = 7,5, CH₂); 7,32 (m, AA'BB'-Typ, 4 H); 7,47–8,17 (m, 4 H).

Man löst 4,50 g (22,9 mmol) N,N'-Diphenylformamidin in ca. 50 ml CH₂Cl₂ und versetzt bei RT. unter Umschwenken mit einer Lsg. von 3,0 g (5,0 mmol) (2-Methyl-3-octadecylbenzo[d][1,3]thiazolium-(4-chlorbenzolsulfonat) in 30 ml CH₂Cl₂. Man lässt 3–4 h verschlossen stehen, engt auf ca. 20 ml ein und versetzt mit ca. 100 ml Et₂O. Es fallen orangefarbene Kristalle aus. Man saugt ab, wäscht mit Et₂O in mehreren Portionen und trocknet i. V.:

Tab. 3. IR- und ¹H-NMR-Daten der Farbstoffe 1, 4–7 und 9

Farbstoff	Kation	IR ^{a)} (KBr), $\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]	¹ H-NMR ^{b)} (CDCl ₃ /(D ₆)DMSO), δ [ppm]
1 (X = S)	K ⁺	1515s, 1505s, 1210m	^{c)}
	HNEt ₃ ⁺	1690w, 1505s, 1380m, 1210s, 1145s	1,35 (t, J = 7, 3 CH ₃); 3,06 (m, CH ₂); 3,19 (m, 3 CH ₂); 4,04 (m, CH ₂); 4,44 (m, CH ₂); 5,41 (d, J = 12, –CH=); 7,21 (m, 2H); 7,39 (m, 1H); 7,53 (d, J = 12, –CH=); 7,59 (d, J = 9, 1H)
1 (X = (CH ₃) ₂ C)	K ⁺	1696w, 1551s, 1338m, 1195s, 1152m	
4 (X = S)	Li ⁺	1685w, 1520s, 1385m, 1225s, 1160s	4,14 (m, CH ₂); 5,65 (d, J = 13, –CH=); 7,23 (m, 3H); 7,23–7,46 (m, 2H); 7,52 (d, J = 13, –CH=); 7,67 (m, 1H); 7,82 (AB von AA'BB', 2H)
	K ⁺	1680w, 1510s, 1380m, 1320m, 1160s	^{c)}
	Cs ⁺	1510s, 1380m, 1160s	^{d)}
	Mg ²⁺ /2	1690w, 1508s, 1381m, 1224s, 1157s	^{c)}
	HNEt ₃ ⁺	1690w, 1505s, 1380m, 1320m, 1160s	1,25 (t, J = 11, 3 CH ₃); 3,13 (q, J = 11, 3 CH ₂); ausserdem ^{d)}
	(CH ₃) ₄ N ⁺	1690w, 1520s, 1380m, 1320m, 1160s	3,12 (s, 4 CH ₃); ausserdem ^{d)}
	SBTU ^{+e)}	1655w, 1525s, 1380m, 1160m	4,41 (s, CH ₂); 7,39 (m, 5H); 8,04 (br. s, (NH ₂) ₂ C ⁺)
4 (X = O)	HNEt ₃ ⁺	1695w, 1540s, 1355m, 1220s	1,25 (t, J = 11, 3 CH ₃); 3,14 (q, J = 11, 3 CH ₂); 4,06 (m, CH ₂); 5,15 (d, J = 13, –CH=); 7,17–7,54 (m, 5H); 7,82–7,96 (m, 3H)
	Na ⁺	1640m, 1540m, 1390s, 1230m	^{d)}
5 (Y = S)	Na ⁺	1705w, 1645s, 1530m, 1405s, 1230s	^{d)}
	HNEt ₃ ⁺	1705w, 1640s, 1535s, 1405s	1,40 (t, J = 16, 3 CH ₃); 3,19 (q, J = 16, 3 CH ₂ von HNEt ₃ ⁺ , CH ₂ SO ₃ ⁻); 4,25 (m, CH ₂); 4,39 (m, CH ₂); 7,29–7,53 (m, 3H); 7,65–7,79 (m, 2H); 8,34 (d, J = 15, 1H); 10,14 (br. s, NH)
6 (Z = SO ₃ K)	K ⁺	1650w, 1575m, 1500s, 1390m, 1220m	2,14 (s, CH ₃); 4,26 (m, CH ₂); 7,27–8,13 (m, 10H)
6 (Z = COOH)	K ⁺	1685w, 1605m, 1515s, 1410m	2,30 (s, CH ₃); 4,18 (m, CH ₂); 7,18–7,62 (m, 6H); 8,16 (m, AA'BB', 4H) ^{f)}
7	K ⁺	2195m (CN), 1600s, 1550s, 1470m, 1320s, 1210m	3,83 (m, CH ₂); 5,68 (d, J = 13, –CH=); 7,00–7,50 (m, 4H); 7,74 (d, J = 13, –CH=)
	K ⁺	2200m (CN), 1690m, 1550s, 1520s, 1220s	1,75 (m, CH ₂ CH ₂); 2,61 (m, CH ₂ SO ₃ ⁻); 4,15 (m, CH ₂ COO ⁻); 5,90 (d, J = 13, –CH=); 7,27 (m, 1H); 7,38–7,54 (m, 2H); 7,77 (m, 1H); 7,96 (d, J = 13, –CH=)

^{a)} Alle IR weisen zusätzlich die folgenden Banden auf: 2925m, 2855w (C–H).

^{b)} Kopplungskonstanten J in Hz. Alle Verbindungen zeigen zusätzlich folgende Signale: 0,87 (m, CH₃); 1,20–1,51 (m, 30H); 1,79 (m, CH₂).

^{c)} Aufgrund der Schwerlöslichkeit keine Untersuchung.

^{d)} Im Rahmen der Messgenauigkeit gleiche Signale wie 4 (X = S, M⁺ = Li⁺).

^{e)} S-Benzyl-thiuronium-Ion.

^{f)} In CDCl₃.

Tab. 4. Schmp. und Elementaranalysen der Farbstoffe 1, 4-7 und 9

Farbstoff	Kation M ⁺	Schmp. [°C] Lsgm.	Summenformel (MG.)	Analyse				Wasser- geh. [%]
				C	H	N	S	
1 (X = S)	K ⁺	272-275 (DMF)	C ₃₂ H ₄₇ KN ₂ O ₄ S ₄ (691,1)	ber. 55,61	6,86	4,05	18,56	
	HNEt ₃ ⁺	86-89 (MeCN)	C ₃₈ H ₆₃ N ₃ O ₄ S ₄ (754,2)	gef. 55,42	6,62	4,30	18,25	
1 (X = (CH ₃) ₂ C)	K ⁺	228 (Zers.; MeCN)	C ₃₅ H ₅₃ KN ₂ O ₄ S ₃ (701,1)	ber. 59,96	7,62	4,00	13,72	
				gef. 59,56	7,37	3,96	17,00	
4 (X = S)	Li ⁺	304-314 (Zers., DMF/MeCN)	C ₃₆ H ₄₇ LiN ₂ O ₄ S ₄ · H ₂ O (725,0)	ber. 59,64	6,81	3,86	17,69	
				gef. 59,82	7,05	3,88	17,39	
	K ⁺	256 (DMSO)	C ₃₆ H ₄₇ KN ₂ O ₄ S ₄ (739,1)	ber. 58,50	6,41	3,79	17,35	
				gef. 58,2	6,5	3,8	17,6	
	Cs ⁺	306-308 (Zers.; DMSO)	C ₃₆ H ₄₇ CsN ₂ O ₄ S ₄ (833,0)	ber. 51,91	5,69	3,36	15,40	
				gef. 51,64	5,76	3,23	15,14	
	Mg ²⁺ /2	> 350 (DMSO/ MeCN)	C ₇₂ H ₉₄ MgN ₄ O ₈ S ₈ · 0.5 H ₂ O (1433,4)	ber. 60,33	6,68	3,91		
				gef. 60,26	6,80	3,65		h)
	HNEt ₃ ⁺	190-191 (MeCN)	C ₄₂ H ₆₃ N ₃ O ₄ S ₄ (802,2)	ber. 62,88	7,92	5,24	15,99	
				gef. 62,60	8,17	4,93	16,16	
(CH ₃) ₄ N ⁺	293-298 (Zers.; DMSO)	C ₄₀ H ₅₉ N ₃ O ₄ S ₄ · 0.5 H ₂ O (783,2)	ber. 61,34	7,72	5,37	16,38		
			gef. 61,53	7,69	5,54	15,89	b)	
SBTU ⁺ e)	212 (DMSO/MeCN)	C ₄₄ H ₅₈ N ₄ O ₄ S ₅ (867,3)	ber. 60,93	6,74	6,46	18,49 ^{d)}		
			gef. 60,91	6,72	6,39	18,40		
4 (X = O)	HNEt ₃ ⁺	152 (MeCN)	C ₄₂ H ₆₃ N ₃ O ₅ S ₃ (786,2)	ber. 64,17	8,08	5,34	12,24	
				gef. 63,86	8,00	5,19	12,37	
5 (Y = S)	Na ⁺	ca. 330 (Zers.; DMSO)	C ₃₄ H ₅₀ N ₃ NaO ₅ S ₃ (700,0)	ber. 58,34	7,20	6,00	13,74 ^{e)}	
5 (Y = O)	Na ⁺	ca. 320 (Zers.; DMSO)	C ₃₄ H ₅₀ N ₃ NaO ₆ S ₂ (683,9)	ber. 59,71	7,37	6,14	9,38	
				gef. 59,55	7,38	6,05	9,41	
	HNEt ₃ ⁺	84-110 (MeCN)	C ₄₀ H ₆₆ N ₄ O ₆ S ₂ (763,1)	ber. 62,96	8,72	7,34	8,40	
				gef. 63,1	8,9	7,1	8,6	
6 (Z = SO ₃ K)	K ⁺	204-207 (Toluol)	C ₃₇ H ₅₀ KN ₃ O ₄ S ₂ · 1.2 H ₂ O (725,7)	ber. 61,24	7,28	5,79	8,84 ^{f)}	2,92
				gef. 61,38	7,28	5,45	8,99	
6 (Z = COOH)	H ⁺	213 (EtOH)	C ₃₈ H ₅₁ N ₃ O ₃ S (629,9)	ber. 72,46	8,16	6,67	5,09	
				gef. 72,60	8,16	6,91	5,06	
7	K ⁺	130-160 (Zers.; AcOEt)	C ₃₀ H ₄₃ KN ₂ O ₂ S · 1,7 H ₂ O (565,8)	ber. 63,72	8,27	4,95	5,67 ^{g)}	5,46
				gef. 63,74	8,23	4,72	5,65	
9	K ⁺	150-154 (Zers.; MeOH)	C ₃₄ H ₅₁ KN ₂ O ₅ S ₂ · H ₂ O (689,0)	ber. 59,27	7,75	4,07	9,31	2,52
				gef. 59,56	7,94	4,04	9,38	

a) Ber. O 8,49, gef. 8,70.

b) H₂O wurde nachgewiesen.

c) S-Benzyl-thiuronium-Ion.

d) Ber. O 7,37, gef. 7,37.

e) Ber. Na 3,28, gef. 3,45.

f) Ber. K 5,56, gef. 6,10.

g) Ber. K 6,91, gef. 7,09.

h) Die Substanz ist hygroskopisch.

3,0 g (85,3%). Schmp. 114° (aus MeOH). IR (KBr): 2920s, 2850s (CH), 1650s, 1590s, 1540s. UV/VIS (MeOH): 413 (4,67). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,87 (m, CH₃); 1,15-1,32 (m, 28 H); 1,42 (m, CH₂); 1,72 (m, CH₂); 4,30 (br. t, J = 7,8, CH₂); 7,05-7,57 (m, 12 H); 7,69 (m, 1 H); 7,94 (m, 2 H); 8,24 (br. d, NH). Anal. ber. für C₃₉H₅₃ClN₂O₃S₂ (697,4): C 67,16, H 7,66, Cl 5,08, N 4,02, S 9,19; gef.: C 67,30, H 7,99, Cl 5,07, N 3,85, S 9,07.

2.2. 2-(2-Anilino vinyl)-3-octadecylbenzo[d][1,3]oxazolium-(4-chlorbenzolsulfonat) (**3b**, X = O). Das 2-Methyl-3-octadecylbenzo[d][1,3]oxazolium-(4-chlorbenzolsulfonat) [24] wird analog zu [20] mit 2 Äquiv. *N,N'*-Diphenylformamidin während 40 min umgesetzt. Die erkaltete Mischung wird mit Et₂O digeriert, abgesaugt und mehrfach mit Et₂O gewaschen. Nach der Trocknung i. V. 76,5% **3b** als gelbes Pulver, verunreinigt mit ca. 10% *N,N'*-Diphenylformamidin. Umkristallisation aus MeCN ergibt reines **3b**. Schmp. 101°. IR (KBr): 2930s, 2860m (CH), 1650m, 1575s. UV/VIS (MeOH): 381 (4,72). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,90 (m, CH₃); 1,14–1,48 (m, 30 H); 1,84 (m, CH₂); 4,20 (br. t, J = 7,8 CH₂); 7,01 (t, J = 12, olef. H); 7,16 (m, 1 H); 7,26–7,59 (m, 12 H); 7,94 (m, 2 H); 8,54 (br. d, NH). Anal. ber. für C₃₉H₅₃ClN₂O₄S (680,4): C 68,85, H 7,85, N 4,12, S 4,71; gef.: C 68,70, H 7,63, N 3,95, S 4,59.

2.3. 2-(2-Anilino vinyl)-3,3-dimethyl-1-octadecylindolinium-(4-chlorbenzolsulfonat) (**3c**, X = (CH₃)₂C). Es werden 6,0 g (30,6 mmol) *N,N'*-Diphenylformamidin unter Rühren bei 150° geschmolzen und mit 4 Tropfen AcOH versetzt. Zu dieser Schmelze werden portionsweise unter Rühren 6,0 g (9,9 mmol) 2,3,3-Trimethyl-1-octadecylindolinium-(4-chlorbenzolsulfonat) [24] innert 5 min gegeben. Man erhitzt noch 5 min auf 150° und lässt dann erkalten. Man löst das braune Harz in Et₂O (ca. 100 ml) und schüttelt diese Lsg. mit ca. 25 ml 0,5M HCl aus. Nach Abtrennen der wässr. Phase filtriert man die Et₂O-Phase, wäscht den abfiltrierten Feststoff mit Et₂O aus, schüttelt die vereinigten Et₂O-Extrakte mit H₂O aus und trocknet sie über MgSO₄. Bei –10° kristallisiert **3c** als feiner, gelber Nadelfilz aus (bisweilen ist Animpfen erforderlich). Man saugt rasch ab (Feuchtigkeitsausschluss), wäscht mit eiskaltem Et₂O und trocknet i. V. über CaCl₂. Nach weiterem Einengen der Mutterlauge: 2,5 g (36%) gelbe Kristalle mit grüner Feststofffluoreszenz. Schmp. 71°. IR (KBr): 3450w (br., NH), 2924s, 2854w (CH), 1643m, 1587m, 1556s. UV/VIS (MeOH): 411 (4,71). Anal. ber. für C₄₂H₅₉ClN₂O₃S (707,5): C 71,31, H 8,41, N 3,96; gef.: C 71,12, H 8,33, N 3,96.

3. *Merocyanine*. Die anal. und spektroskopischen Daten der hergestellten Farbstoffe sind in den Tab. 1, 3 und 4 zusammengestellt.

3.1. Kalium-2-{5-[2-(2,3-dihydro-3-octadecylbenzo[d][1,3]thiazol-2-yliden)ethyliden]rhodanin-3-yl}ethansulfonat (**1**, M⁺ = K⁺). Man versetzt eine Lsg. von 1,0 g (1,4 mmol) **3a** (X = S) in 7 ml abs. MeCN mit 0,6 g (2,1 mmol) **2a** und 2 ml Et₃N und erhitzt die gerührte Lsg. 7 h zum Sieden. Nach dem Erkalten werden die Kristalle abgesaugt, mit MeCN und zuletzt mit Et₂O gewaschen, aus DMF umkristallisiert und getrocknet (60°/0,04 Torr, 15 h): 0,36 g (36%) dunkelrote, metallisch glänzende Plättchen.

Auf analoge Weise erhält man: Kalium-4-{5-[2-(2,3-dihydro-3-octadecylbenzo[d][1,3]thiazol-2-yliden)ethyliden]rhodanin-3-yl}benzolsulfonat (**4**, X = S, M⁺ = K⁺) durch Umsetzung von 2,0 g (2,9 mmol) **3a** (X = S) mit 2,0 g (6,1 mmol) **2b** während 6 h. Nach Umkristallisation aus DMSO und Trocknung (60°/0,05 Torr, 15 h) 1,55 g (73,1%) **4** (X = S, M⁺ = K⁺) als dunkelrotes, metallisch glänzendes Pulver.

Natrium-2-{5-[2-(2,3-dihydro-3-octadecylbenzo[d][1,3]thiazol-2-yliden)ethyliden]-1,2,3,4,5,6-hexahydro-3-methyl-4,6-dioxo-2-thioxopyrimidin-1-yl}ethansulfonat (**5**, Y = S, M⁺ = Na⁺) durch Umsetzung von 1,5 g (2,2 mmol) **3a** (X = S) mit 1,0 g (3,5 mmol) **2c** (Y = S, M⁺ = Na⁺) während 2,5 h. Nach Umkristallisation aus DMF und Trocknung (60°/0,05 Torr, 15 h) 0,95 g (63,1%) **5** (Y = S, M⁺ = Na⁺) als orangefarbenes Pulver.

Natrium-2-{5-[2-(2,3-dihydro-3-octadecylbenzo[d][1,3]thiazol-2-yliden)ethyliden]-1,2,3,4,5,6-hexahydro-3-methyl-2,4,6-trioxopyrimidin-1-yl}ethansulfonat (**5**, Y = O, M⁺ = Na⁺) durch Umsetzung von 1,2 g (1,7 mmol) **3a** (X = S) mit 1,2 g (4,4 mmol) **2c** (Y = O) während 4 h. Umkristallisation aus DMSO liefert nach Trocknung (110°/0,03 Torr, 15 h) 0,72 g (61,2%) **5** (Y = O, M⁺ = Na⁺) als orangefarbenes Pulver.

3.2. Triethylammonium-2-{5-[2-(2,3-dihydro-3-octadecylbenzo[d][1,3]thiazol-2-yliden)ethyliden]rhodanin-3-yl}ethansulfonat (**1**, X = S, M⁺ = HNEt₃⁺). Man löst 2,0 g (2,9 mmol) **3a** (X = S) in 25 ml abs. MeCN und versetzt unter Rühren mit einer Lsg. von 2,0 g (8,3 mmol) **2a*** in 32 ml Et₃N/MeCN 7:25 und rührt 3 h bei RT. Das gebildete Kristallpulver saugt man ab, wäscht es mit MeCN und danach mit Et₂O. Umkristallisation aus MeCN liefert nach Trocknung (60°/0,04 Torr, 15 h) 1,3 g (60%) **1** (M⁺ = HNEt₃⁺) als rotviolett, metallisch glänzendes Pulver.

Auf analoge Weise erhält man: Triethylammonium-4-{5-[2-(2,3-dihydro-3-octadecylbenzo[d][1,3]thiazol-2-yliden)ethyliden]rhodanin-3-yl}benzolsulfonat (**4**, X = S, M⁺ = HNEt₃⁺) durch Umsetzung von 4,3 g (6,2 mmol) **3a** (X = S) mit 4,0 g (14 mmol) **2b*** während 2 h. Nach Umkristallisation aus MeCN und Trocknung (100°/0,03 Torr, 15 h) 3,5 g (71%) **4** (X = S, M⁺ = HNEt₃⁺) als grünlich glänzende Kristalle.

3.3. Lithium-2-{5-[2-(2,3-dihydro-3-octadecylbenzo[d][1,3]thiazol-2-yliden)ethyliden]rhodanin-3-yl}benzolsulfonat (**4**, X = S, M⁺ = Li⁺). Eine Lsg. von 0,50 g (0,62 mmol) **4** (X = S, M⁺ = HNEt₃⁺) in 15 ml warmem MeOH wird unter Rühren mit 0,56 g (8,4 mmol) LiOAc in 10 ml MeOH versetzt. Man lässt erkalten, saugt den Niederschlag ab, kristallisiert aus abs. MeCN/DMF um und trocknet (100°/0,03 Torr, 15 h): 0,40 g (91%) **4** (X = S, M⁺ = Li⁺) als dunkelrotes Pulver.

Analog erhält man das Caesium-Salz **4** [X = S, M⁺ = Cs⁺; Verwendung von 0,14 g (0,83 mmol) CsCl in 3 ml 90% wässr. MeOH: 0,31 g (60%) rotviolett, metallisch glänzendes Pulver (aus DMSO)], das Tetramethylammo-

nium-Salz **4** [$X = S$, $M^+ = N(CH_3)_4^+$; Verwendung von 0,60 g 10proz. $Me_4NOH/MeOH$: 0,35 g (68%) rotviolette Kristalle (aus DMSO)] sowie das *S*-Benzyl-thiuronium-Salz **4** [$X = S$, $M^+ = S$ -Benzyl-thiuronium-Ion; Verwendung von 1,3 g (6,4 mmol) *S*-Benzyl-thiuronium-chlorid in $MeOH$: 0,43 g (80%) rotes Kristallpulver (aus abs. $MeCN/MeOH$).

3.4. *Magnesium-4*-{5-[2-(2,3-dihydro-3-octadecylbenzo] d] [1,3]thiazol-2-yliden)ethyliden]rhodanin-3-yl}-benzolsulfonat (**4**, $X = S$, $M^+ = Mg^{2+}/2$). Man löst 0,50 g (0,62 mmol) **4** ($X = S$, $M^+ = HNEt_3^+$) in 70 ml abs. $MeCN$ in der Siedehitze und gibt unter Rühren 0,15 g (0,70 mmol) $Mg(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ in ca. 4 ml $MeOH$ zu. Der gebildete Niederschlag wird in der Wärme abgesaugt, aus abs. $MeCN/DMSO$ umkristallisiert und getrocknet (100°/0,01 Torr, 8 h): 0,35 g (77%) **4** ($X = S$, $M^+ = Mg^{2+}/2$) als dunkel-rotviolett Pulver.

3.5. *Triethylammonium-4*-{5-[2-(2,3-dihydro-3-octadecylbenzo] d] [1,3]oxazol-2-yliden)ethyliden]rhodanin-3-yl}benzolsulfonat (**4**, $X = O$, $M^+ = HNEt_3^+$). Man löst 2,0 g (2,9 mmol) **3b** ($X = O$) in 80 ml $MeCN$ und versetzt mit 2,0 g (6,1 mmol) **2b** und 30 ml Et_3N . Es wird 1,5 h unter Rückfluss erhitzt und heiss filtriert. Den festen Rückstand kocht man mit 60 ml abs. $MeCN$ auf, filtriert wiederum und lässt die beiden Filtrate abkühlen: 1,4 g (61%) hellrote, metallisch glänzende Kristalle.

3.6. *Kalium-4*-{5-[2-(3,3-dimethyl-1-octadecylindolin-2-yliden)ethyliden]rhodanin-3-yl}benzolsulfonat (**4**, $X = (CH_3)_2C$). Es werden 0,35 g (1,2 mmol) **2b*** in 17 ml abs. $MeCN/Et_3N$ 15:2 unter Rühren gelöst und mit einer Lsg. von 1,0 g (1,4 mmol) **3c** ($X = (CH_3)_2C$) in 20 ml $MeCN$ versetzt. Man rührt ca. 2 h bei 35°, kühlt auf 0°, filtriert und versetzt mit 0,15 g (1,5 mmol) $KOAc$ in ca. 4 ml $MeOH$. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit $MeCN$ gewaschen. Die kontinuierliche Extraktion mit abs. $MeCN$ liefert nach Absaugen und Trocknung (70°/0,01 Torr, 5 h) 0,71 g (71%) **4** ($X = (CH_3)_2C$, $M^+ = K^+$) als hellrotes Pulver.

3.7. *Triethylammonium-2*-{5-[2-(2,3-dihydro-3-octadecylbenzo] d] [1,3]thiazol-2-yliden)ethyliden]-1,2,3,4,5,6-hexahydro-3-methyl-2,4,6-trioxopyrimidin-1-yl}ethansulfonat (**5**, $Y = O$, $M^+ = HNEt_3^+$). Man überführt 2,2 g (8,1 mmol) **2c** ($X = O$) analog zu *Exper. 1.4* in die freie Sulfonsäure (honigfarbenes Öl). Diese wird in 20 ml abs. $MeCN$ unter Zusatz von 4 ml Et_3N gelöst und mit 1,2 g (1,7 mmol) **3a** ($X = S$) versetzt. Man erwärmt unter Rühren 2 h lang auf 60°. Beim Erkalten fallen orangefarbene Kristalle aus. Diese werden mit Et_2O gewaschen, aus $MeCN$ umkristallisiert und getrocknet (110°/0,04 Torr, 8 h): 0,89 g (68%) **5** ($Y = O$, $M^+ = HNEt_3^+$) als orangefarbenes Pulver.

3.8. *Kalium-4*-{4-[2-(2,3-dihydro-3-octadecylbenzo] d] [1,3]thiazol-2-yliden)ethyliden]-3-methyl-5-oxo-2-pyrazolin-1-yl}benzolsulfonat (**6**, $Z = SO_3K$). Ein Gemisch von 1,0 g (1,4 mmol) **3a** ($X = S$) und 1,1 g (4,3 mmol) 4-(3-Methyl-5-oxo-2-pyrazolin-1-yl)benzolsulfonsäure (**2d**, $Z = SO_3H$) in 3 ml abs. $EtOH/Et_3N$ 10:3 wird 1 h unter Rückfluss erhitzt. Man gibt dann unter Rühren eine Lsg. von 0,5 g KOH in 3 ml $MeOH$ zu, lässt über Nacht stehen und saugt den hellroten Niederschlag ab. Man wäscht ihn mit $MeOH$ und zuletzt mit Et_2O : 1,1 g Rohprodukt. Nach Umkristallisation aus $MeOH$ 0,31 g (31%) **6** ($Z = SO_3K$) als rotes Pulver.

3.9. *1-(4-Carboxyphenyl)-4*-[2-(2,3-dihydro-3-octadecylbenzo] d] [1,4]thiazol-2-yliden)ethyliden]-3-methyl-2-pyrazolin-5-on (**6**, $Z = COOH$). Man erhitzt 1,1 g (1,6 mmol) **3a** und 1,1 g (5,1 mmol) 4-(3-methyl-5-oxo-2-pyrazolin-1-yl)benzoesäure (**2e**, $Z = CO_2H$) in 23 ml abs. $MeCN/Et_3N$ 20:3 ca. 10 min zum Sieden, dampft ein, löst in $CHCl_3$, schüttelt mit 10 ml 0,1M HCl aus und dampft wiederum ein. Nach Umkristallisation aus $EtOH$ 0,75 g (76%) **6** ($Z = COOH$) als rote Kristalle.

3.10. *Kalium-2-cyano-4*-(2,3-dihydro-3-octadecylbenzo] d] [1,3]thiazol-2-yliden)-2-butenolat (**7**). Man löst 0,50 g (0,95 mmol) 2-Cyano-4-(2,3-dihydro-3-octadecylbenzo] d] [1,3]thiazol-2-yliden)-2-butenoläure-ethylester (**8**) [24] in 10 ml 10% $KOH/MeOH$, gibt ca. 5 ml H_2O hinzu und erhitzt 2 h zum Sieden. Man lässt erkalten, saugt die gebildete Fällung ab, wäscht sie mit $MeOH$ und zuletzt mit Et_2O . Nach Trocknung bei 50°/0,02 Torr 0,50 g (93%) gelbes Pulver.

3.11. *Kalium-4*-{2-cyano-4-(2,3-dihydro-3-octadecylbenzo] d] [1,3]thiazol-2-yliden)-2-butenoyloxy}butansulfonat (**9**). Man erhitzt 2,5 g (4,4 mmol) **7** zusammen mit 5,0 g (37 mmol) 1,4-Butansulton in 30 ml Dioxan 3 h auf 100°. Nach dem Erkalten versetzt man mit wenigen Tropfen H_2O , worauf das Produkt ausfällt. Dann wird aus $MeOH$ umkristallisiert und bei 80°/0,03 Torr getrocknet: 2,6 g (85%) **9** als ockerfarbenes Pulver.

4. *UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen zur Aggregatbildung*. Von einer ca. $5 \cdot 10^{-5}M$ Stammlsg. des zu untersuchenden Farbstoffs in DMSO (*Uvasol*, *Merck*) werden 2 ml mit $DMSO/H_2O$ -Gemischen unterschiedlichen, definierten H_2O -Gehalts (30, 40, ... 100 Vol-% H_2O) auf 10 ml aufgefüllt und nach dem Umschütteln für wenige s im Ultraschallbad entgast. Für die Messungen bei hohen H_2O -Gehalten (> 80%) verwendet man zum Auffüllen reines H_2O und legt geringere Volumina Farbstoffstammllösung mit entsprechend höherer Farbstoffkonzentration vor, so dass die Messlsg. stets eine Farbstoffkonzentration von ca. $1 \cdot 10^{-5}$ aufweist. Bei allen Messungen ist bidest. H_2O zu verwenden.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. E. Ficken, in 'The Chemistry of Synthetic Dyes', Ed. K. Ventakaraman, Academic Press, New York, 1971, Vol. 4, und dort Ref. [388].
- [2] P. Dan, I. Willner, N. S. Dixit, R. A. Mackay, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1984**, 455 und dort zit. Ref.
- [3] St. Stoyanov, T. Deligeorgiev, D. Simow, *J. Mol. Struct.* **1984**, *115*, 363 und dort zit. Ref.
- [4] J. Brunken, E. J. Poppe, *Veröff. wiss. Photolab. Wolfen* **1965**, *10*, 101.
- [5] H. A. Staab, 'Einführung in die Theoretische Organische Chemie', Verlag Chemie, Weinheim, 1960.
- [6] A. H. Herz, *Phot. Sci. Eng.* **1974**, *18*, 323.
- [7] V. I. Yuzhakov, *Uspekhi Khimii* **1979**, *48*, 2007 (*Russ. Chem. Rev.* **1979**, *48*, 1076).
- [8] D. M. Sturmer, 'Syntheses and Properties of Cyanine and Related Dyes', in 'The Chemistry of Heterocyclic Compounds', Eds. A. Weissberger und E. C. Taylor, Interscience, New York, 1977, Vol. 30.
- [9] G. Scheibe, *Angew. Chem.* **1936**, *49*, 563.
- [10] E. E. Jelley, *Nature* (London) **1936**, *138*, 1009.
- [11] a) Th. Förster, *Naturwissenschaften* **1946**, *33*, 166; b) Th. Förster in 'Modern Quantum Chemistry', III, Ed. O. Sinanoglu, Academic Press, New York, 1965, S. 93–137; c) Th. Förster, 'Fluoreszenz Organischer Verbindungen', Vandenhoeck-Ruprecht, Göttingen, 1951, S. 256ff.
- [12] F. Dietz, M. Kaiser, *J. Signallaufzeichnungsmaterialien* **1982**, *10*, 321 und dort zit. Ref.
- [13] a) E. W. Knapp, *Chem. Phys.* **1984**, *85*, 73; b) B. Kopainsky, J. K. Hallermeier, W. Kaiser, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *87*, 7.
- [14] a) F. Mizutani, S. Iijima, K. Tsuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 1295; b) Jap. Research Inst. for Photosensitizing Dyes Co., Jap. Pat. 5863756 (15.4.1983) (*Chem. Abstr.* **1983**, *99*, 159951b).
- [15] E. Barni, P. Savarino, El Pelizzetti, G. Rothenberger, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 1943.
- [16] a) H. Balli, A. Wegmann, 8. Internat. Farbensymposium, Baden-Baden 1982; b) A. Wegmann, Dissertation, Universität Basel, 1981.
- [17] F. M. Hamer, 'The Cyanine Dyes and Related Compounds', in 'The Chemistry of Heterocyclic Compounds', Ed. A. Weissberger, Interscience, New York, 1964, Vol. 18.
- [18] L. Berlin, O. Riester, in 'Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie', Thieme, Stuttgart, 1972, Vol. V/1d, S. 284ff.
- [19] J. D. Kendall, Brit. Pat. 428222, 428359 und 428360 (3.5.1935) (*Chem. Abstr.* **1935**, *29*, 6520, 6521).
- [20] L. G. S. Brooker, G. H. Keyes, R. H. Sprague, R. H. Van Dyke, E. VanLare, G. VanZandt, F. L. White, H. W. J. Cressman, S. G. Dent Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5332.
- [21] L. G. S. Brooker, G. H. Keyes, to Eastman Kodak Co., U.S. Pat. 2493748 (10.1.1950) (*Chem. Abstr.* **1950**, *44*, 9282).
- [22] L. G. S. Brooker, F. L. White, to Eastman Kodak Co., U.S. Pat. 2493747 (10.1.1950) (*Chem. Abstr.* **1950**, *44*, 7683j).
- [23] L. G. S. Brooker, G. H. Keyes, R. H. Sprague, R. H. VanDyke, E. VanLare, G. VanZandt, F. L. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5326.
- [24] J. Sondermann, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **1971**, *749*, 183.
- [25] E. Kleinpeter, R. Borsdorf, G. Bach, J. v. Grossmann, *J. Prakt. Chem.* **1974**, *316*, 761.
- [26] H. Langhals, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 739.
- [27] H. Langhals, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 730.
- [28] a) D. Möbius, *Chemie in unserer Zeit* **1975**, *9*, 173; b) H. Kuhn, D. Möbius, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 672.
- [29] N. Nakashima, R. Ando, H. Fukushima, T. Kunitake, *J. Chem. Soc., Commun.* **1982**, 707.