

3. Über den Einfluss des Akzeptor-Teilchromophors bei Dimethinmerocyanin-Farbstoffen auf das Aggregationsverhalten in wässriger Lösung

von Manfred Kussler und Heinz Balli*

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

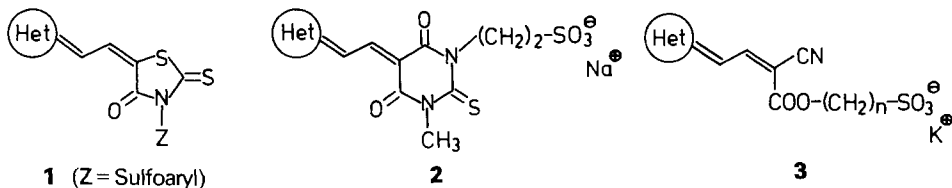
(4.XI.88)

On the Influence of the Acceptor Part of the Chromophor of Dimethinmerocyanine Dyes upon the Aggregation Tendency in Aqueous Solution

A series of novel long-chain alkyl-dimethinmerocyanine dyes containing sulfonate groups is synthesized in good yield and their aggregation tendency in H₂O and in organic solvent/H₂O mixtures investigated. The merocyanine dyes **11** and **15** only exhibit an intense, red-shifted absorption band due to J-aggregation in H₂O without addition of salt. The influence of cationic and anionic tensides and other compounds as urea, glucose, and polysaccharides upon the J-aggregation tendency is investigated.

1. Problemstellung. – Seit kurzem wird insbesondere durch japanische Forscher über die technische Anwendungsmöglichkeit von J-Aggregaten berichtet. Es werden die J-Aggregate von Cyanin- und Merocyanin-Farbstoffen sowohl in Lösung als auch auf *Langmuir-Blodgett*-Filmen untersucht. Zahlreiche Patente und Publikationen berichten über Anwendungsbeispiele von J-Aggregaten: so wird die Verwendung als Photoleiter [1–3], als Feuchtigkeitssensor [4], als Filter in der Ramanspektroskopie [5], als elektrolumineszierendes Material [6], als optisches Speichermaterial [7] [8], als Halbleiter-‘Interface’ [9], als Solarenergiespeicher [10–12] sowie die Anwendung in der Bildmusterverarbeitung (‘patterning process’) [13] vorgeschlagen. Ebenso ist die Verwendung J-aggregierender Spiropyrane [14] [15] bzw. Spirothiopyrane [16] zur Erzeugung photostabiler photochromer Systeme für optisches Speichermaterial beschrieben.

Kürzlich berichteten wir [18] sowie *Iijima et al.* [10] über den Einfluss des Donor-Teilchromophors bei grenzflächenaktiven Dimethinmerocyanin-Farbstoffen auf das Aggregationsverhalten in wässriger Lösung bzw. auf *Langmuir-Blodgett*-Filmen. Während für den Donor-Teilchromophor bei geeignetem Akzeptormolekül (Farbstoffe **1–3**) offensichtlich optimale Bedingungen gefunden wurden, um J-Aggregation in wässrigen Systemen zu erzielen [17] [18], kann für den Akzeptor-Teilchromophor noch kein notwendiges und hinreichendes Strukturelement angeführt werden.

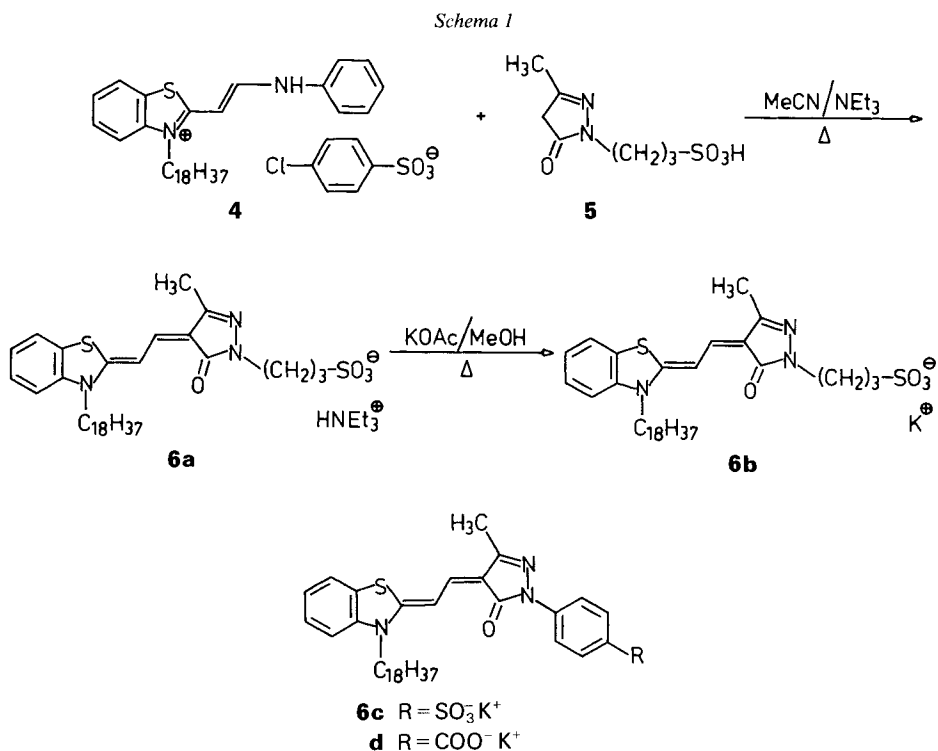


Zwar wurden von *Langhals* und *Balli* [17] eine Reihe von Dimethinmerocyanin-Farbstoffen mit verschiedenem Akzeptor-Teilchromophor synthetisiert, jedoch zeigen viele dieser Farbstoffe anstatt der gewünschten J-Bande H-Aggregation; ebenso wurde festgestellt, dass bei geeignetem Donor- und Akzeptor-Teilchromophor sowohl anorganische einwertige und zweiwertige Kationen als auch kurzketttige Alkylammonium-Ionen sowie das *S*-Benzyl-isothiuronium-Salz als Gegenion keinen Einfluss auf das Aggregationsverhalten selbst haben.

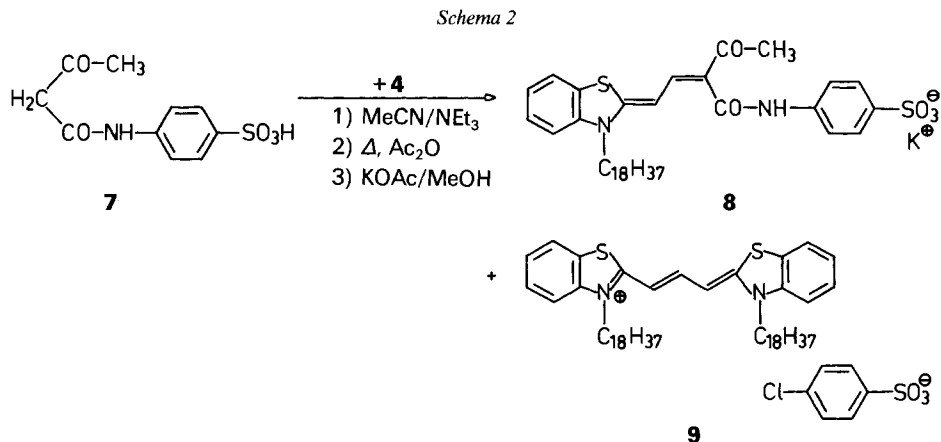
Daher haben wir das *N*-Octadecylbenzothiazol-System als Donor-Teilchromophor beibehalten und eine Reihe weiterer Dimethinmerocyanine mit verschiedenem Akzeptor-Teilchromophor synthetisiert und deren Aggregationsverhalten in wässrigen Systemen untersucht. Ebenso wird der Einfluss kationischer Detergentien (langkettige Alkylammonium-Salze) sowie anionischer Detergentien (Alkali-Salze langkettiger Alkansulfonsäuren) und anderer Zusätze auf das Aggregationsverhalten geprüft.

2. Synthesen. – Die Herstellung der Dimethinmerocyanin-Farbstoffe **6**, **8**, **11**, **13**, **14** und **17** erfolgt analog [17] [18] durch Kondensation des 2-(Anilinovinyl)benzothiazolium-Salzes **4** [17] mit der entsprechenden methylen-aktiven Verbindung in MeCN in Gegenwart von Et₃N.

So führt die Umsetzung von **4** mit Oxypyrazolsulfonsäure **5** [19] in präparativer Ausbeute (ca. 52%) zum Merocyanin-Farbstoff **6a**, der sich mit AcOK/MeOH quantitativ in **6b** umsalzen lässt (*Schema 1*). Die Verbindungen **6c** und **6d** sind in [17] beschrieben.

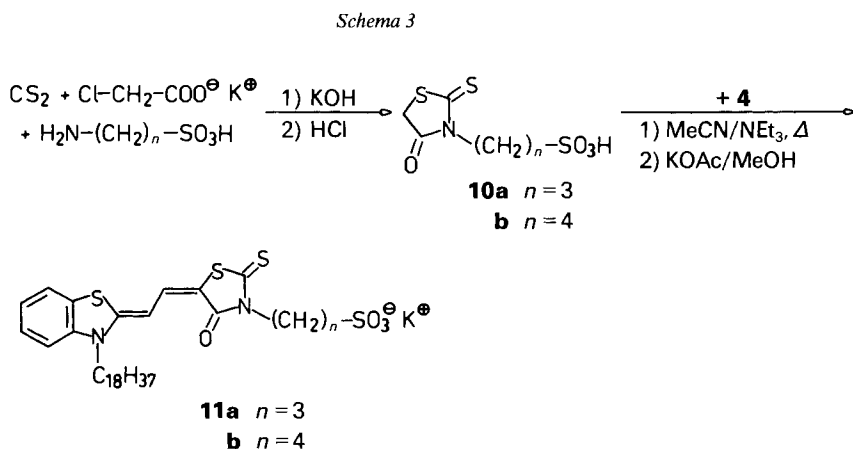


Die Umsetzung von **4** mit 2-Acetyl-4'-sulfoacetanilid **7** [20] gelingt unter analogen Bedingungen nicht. Erst bei Zusatz von Ac_2O bildet sich der Farbstoff **8** in präparativer Ausbeute (64%); daneben werden beträchtliche Mengen des symmetrischen Trimethincyanin-Farbstoffes **9** ($\lambda_{\text{max}}(\text{MeOH}) = 558 \text{ nm}$) erhalten (*Schema 2*). Nach fraktionierter



Kristallisation aus KOAc-haltigem MeOH wird **8** in DC- und analysenreiner Form isoliert. Die Konstitution der Farbstoffe **6a**, **6b** und **8** ist durch die Elementaranalyse sowie durch IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren gesichert (s. *Exper. Teil*).

Die Herstellung der bisher nicht beschriebenen (Rhodaninyl)alkansulfonsäuren **10** erfolgt analog [21], jedoch können **10a** und **10b** nur als nicht-analysenreine Öle isoliert werden (*Schema 3*). Da sich auch nach Neutralisation mit KOH und versuchtem Aussalzen mit überschüssigem festem KOAc keine kristallinen (Rhodaninyl)alkansulfonate bilden, erfolgt die Charakterisierung indirekt über die Kondensationsprodukte mit dem Quartärsalz **4**. So ergibt die Kondensation mit **4** in präparativer Ausbeute (64%) das

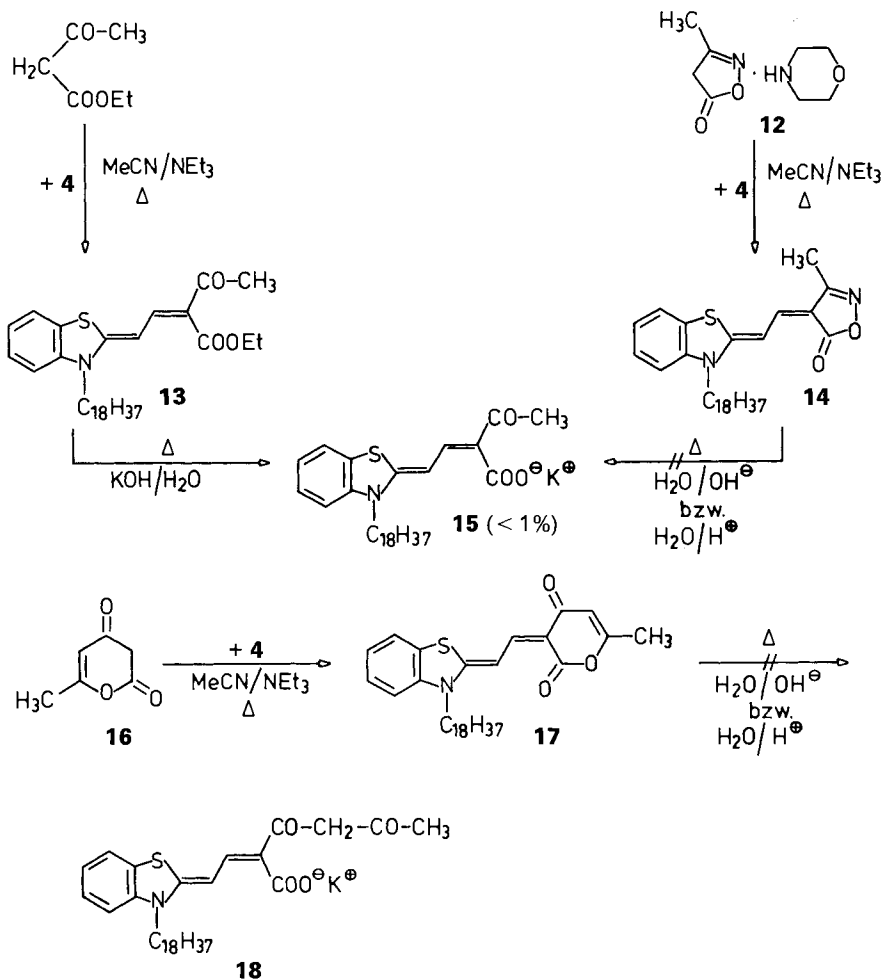


Dimethinmerocyanin **11a**, dessen Konstitution durch die Elementaranalyse sowie die spektroskopischen Daten gesichert ist. Hingegen konnte das auf analoge Weise synthetisierte **11b** bisher nicht analysenrein erhalten werden; jedoch zeigt **11b** die gegenüber **11a** erwartete [18] bessere Löslichkeit als J-Aggregat in H_2O .

Die Umsetzung von Quartärsalz **4** mit Acetessigsäure-ethylester führt in quantitativer Ausbeute zum Farbstoff-Zwischenprodukt **13** (Schema 4). Aufgrund des 1H -NMR-Spektrums ($CDCl_3$) liegt **13** als (*Z/E*)-Gemisch (ca. 1:1) vor (s. *Exper. Teil*).

Die Verseifung der Estergruppe von **13** mit KOH in MeOH/ H_2O analog [17] [18] zum K-Carboxylat **15** gelingt nur in Spuren. Aus der erhaltenen harzigen Masse des Zerstellungsproduktes wird in geringer Menge ein gelbes Pulver isoliert, das in MeOH eine Absorptionsbande bei λ_{max} 468 nm besitzt. Möglicherweise kommt dieser Verbindung die Konstitution **15** zu. Löst man das gelbe Pulver mit Hilfe von Ultraschall in H_2O , so

Schema 4



resultiert eine schwach rötliche Lösung, die grünes Licht sehr stark streut. In der Tat zeigt das UV/VIS-Spektrum in H₂O eine infolge Lichtstreuung (*Tyndall*-Effekt) stark verbreiterte Bande bei λ_{\max} 530 nm; die Absorptionsbande dieser Spezies ist also in H₂O gegenüber MeOH um $\Delta\lambda = +62$ nm rotverschoben, d.h., das bei der basischen Hydrolyse von **13** in Spuren erhaltene Produkt zeigt in H₂O J-Aggregation. Weitere Versuche, **15** in grösserer Menge herzustellen, sind gescheitert.

Daher haben wir versucht, **15** aus dem aus Isoxazolone **12** und Quartärsalz **4** in nahezu quantitativer Ausbeute zugänglichen Merocyanin **14** herzustellen (*Schema 4*). Jedoch gelingt die Öffnung des Isoxazolone-Ringes weder durch säure- noch durch basen-katalysierte Hydrolyse. Ebenso misslungen ist die säure- bzw. basenkatalysierte Ringöffnung des Merocyanin-Farbstoffs **17**, der aus 2,4-Pyridindion **16** [22] und Quartärsalz **4** in quantitativer Ausbeute zugänglich ist. Auch das Merocyanin **17** liegt aufgrund des ¹H-NMR-Spektrums (CDCl₃) als (*Z/E*)-Gemisch (ca. 3:2, s. *Exper. Teil*) vor. Bei der versuchten Hydrolyse von **14** bzw. **17** wird unter milden Bedingungen (niedrige Temperatur, geringe Konzentration an Base bzw. Säure) der eingesetzte Farbstoff nahezu quantitativ zurückgewonnen; unter energiereichen Bedingungen hingegen tritt irreversible Zersetzung ein.

3. Aggregationsverhalten der Farbstoffe 6, 8 und 11. – Das spektrale Verhalten der Merocyanin-Farbstoffe **6**, **8** und **11** ist in der *Tabelle* sowie in *Fig. 1* und *2* wiedergegeben. Lediglich die Farbstoffe **11** mit der Rhodaninyl-Gruppe als Akzeptor-Teilchromophor zeigen J-Aggregation. Eine innerhalb kurzer Zeit vollständig ausgebildete J-Bande ist jedoch nur in H₂O zu beobachten (Kurve *b* in *Fig. 1*). In MeOH/H₂O 1:1 resultiert ein Gemisch aus Monomer und J-Aggregat. In MeOH/H₂O 1:3 sowie 1:4 erhält man zunächst eine typische H-Bande bei λ_{\max} 495 nm mit Schulter bei 530 nm. Die H-Bande

Tabelle. UV/VIS-Daten der Farbstoffe **6**, **8** und **11** in MeOH, H₂O und MeOH/H₂O^{a)}

Farbstoff	MeOH		H ₂ O		$\Delta\lambda_{\max}$ [nm]	Aggregations- typ
	λ_{\max} [nm]	$\epsilon \cdot 10^{-3}$ [l · mol ⁻¹ · cm ⁻¹]	λ_{\max} [nm]	$\epsilon \cdot 10^{-3}$ [l · mol ⁻¹ · cm ⁻¹]		
6a	489	65,1	467	34,2	-22	H
6b	487	57,6	448	24,6	-39	H
8	470	101,6	475	49,7	+5	–
			451	51,3	-19	–
			(470	99,0) ^{b)}	0	–
			(470	55,0) ^{c)}	0	–
			(453	50,7)	-17	–
			(473	50,3) ^{d)}	+3	–
11a	526	91,0	594	152,5	+68	J
			540 (sh)	36,3		
11b	526	e)	594	e)	+68	J
			540 (sh)			

^{a)} Konzentration des Farbstoffes: in MeOH, $1-2 \cdot 10^{-5}$ mol · l⁻¹; in H₂O, $2-4 \cdot 10^{-5}$ mol · l⁻¹ (für **11a**: $c = 6 \cdot 10^{-6}$ mol · l⁻¹); in MeOH/H₂O-Gemischen, $1-2 \cdot 10^{-5}$ mol · l⁻¹. sh = Schulter.

^{b)} In MeOH/H₂O 1:1.

^{c)} In MeOH/H₂O 1:3.

^{d)} In MeOH/H₂O 1:4.

^{e)} Keine ϵ -Werte, da **11b** nicht analysenrein ist.

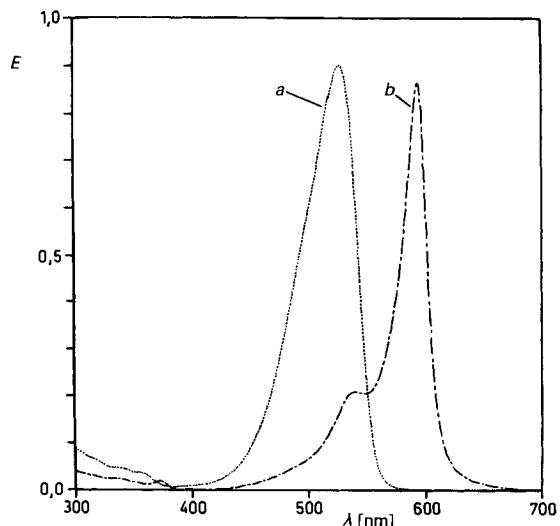


Fig. 1. UV/VIS-Spektrum von **11a** in MeOH und in H₂O bei 25 °C. Kurve a: **11a** in MeOH, $c = 9,92 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; Kurve b: **11a** in H₂O, $c = 5,68 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

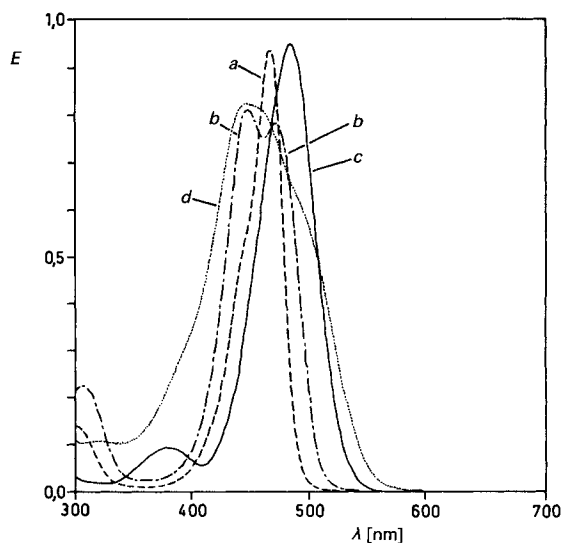


Fig. 2. UV/VIS-Spektren von **8** und **6b** in MeOH und in H₂O bei 25 °C. Kurve a: **8** in MeOH, $c = 9,22 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; Kurve b: **8** in H₂O, $c = 1,58 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; Kurve c: **6b** in MeOH, $c = 1,65 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; Kurve d: **6b** in H₂O, $c = 3,36 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

erweist sich jedoch als metastabil; nach einer Induktionsperiode von einigen h beginnt sich allmählich die J-Bande bei λ_{max} 594 nm aufzubauen. Erst nach einigen Tagen ist die J-Bande vollständig ausgebildet.

Die Merocyanin-Farbstoffe **6a** und **6b** zeigen in H₂O sowie in MeOH/H₂O 1:3 und 1:4 anstatt der gewünschten J-Bande lediglich H-Aggregation. Während bei J-Aggrega-

ten bisher kein Einfluss des Gegenions auf die Lage des Absorptionsmaximums festgestellt wurde [17], macht sich bei den H-Banden von **6** der Einfluss des Kations auf die Lage der Absorptionsbande bemerkbar. So ist das Maximum der H-Bande des Triethylammonium-Salzes **6a** gegenüber dem des K-Salzes **6b** (Kurve *d* in Fig. 2) um ca. 20 nm bathochrom verschoben. Die bereits beschriebenen Merocyanin-Farbstoffe **6c** und **6d** [17] zeigen das gleiche Absorptionsverhalten wie **6b**.

Merocyanin **8** zeigt in H₂O weder H- noch J-Aggregation. Vielmehr erfährt die Absorptionsbande der Monomerspezies bei λ_{max} 470 nm (Kurve *a* (MeOH) in Fig. 2) infolge intermolekularer Wechselwirkungen eine Aufspaltung (Kurve *b* (H₂O) in Fig. 2).

Die Aufspaltung sowie die Intensität der gesplitteten Absorptionsbanden ist abhängig vom H₂O-Gehalt des Lösungsmittelgemisches. So ist in MeOH/H₂O 1:1 die Monomerenbande noch vorhanden, jedoch ist infolge Verbreiterung der Absorptionsbande der molare Extinktionskoeffizient ϵ etwas niedriger als in MeOH. Bei weiterer Steigerung des H₂O-Gehaltes erfolgt eine Aufspaltung der Monomerenbande. Die Intensität der beiden Banden kehrt sich bei steigendem H₂O-Gehalt um. So ist in MeOH/H₂O 1:3 die langwellige Absorptionsbande intensiver als die kurzwellige, in MeOH/H₂O 1:4 sind beide Banden etwa gleich intensiv. In H₂O selbst hat sich das Verhältnis umgekehrt. Ob diese Aufspaltung der Monomerenbande in wässrigen Systemen durch Dimerisierung der Farbstoffmoleküle oder durch Konformationsänderung zustande kommt, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht.

4. Einfluss von ionischen und nichtionischen Zusätzen auf das Aggregationsverhalten der Farbstoffe 6, 8 und 11. – Die Merocyanin-Farbstoffe **6** und **8** zeigen in H₂O sowohl in Gegenwart von Elektrolyten wie KCl und Me₄NBr als auch bei Zusatz von Harnstoff, Glucose oder Stärke stets das gleiche Absorptionsverhalten wie in H₂O selbst.

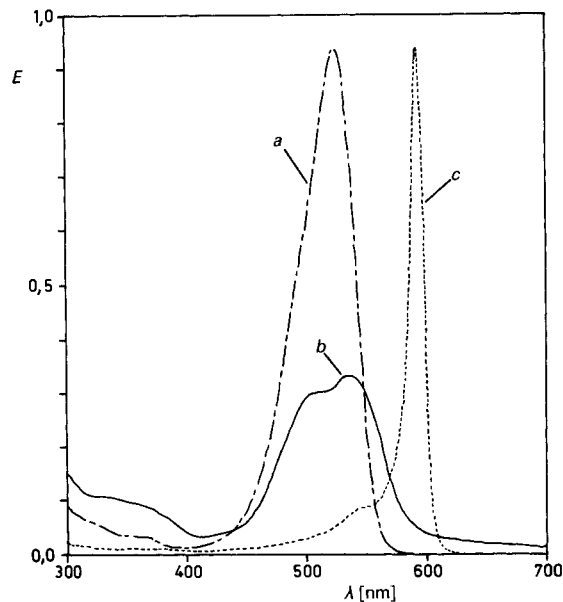


Fig. 3. UV/VIS-Spektrum von **11a** in MeOH und in MeOH/H₂O 1:99 in Gegenwart von (Hex)₄NBr und Bu₄NBr bei 25°. Kurve *a*: **11a** in MeOH, $c = 1,03 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; Kurve *b*: **11a** in MeOH/H₂O 1:99 in Gegenwart von (Hex)₄NBr, $c = 1,37 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; Kurve *c*: **11a** in MeOH/H₂O 1:99 in Gegenwart von Bu₄NBr, $c = 4,61 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Die in H_2O erzeugte J-Bande der Farbstoffe **11** entsteht auch in Gegenwart von KCl , Me_4NBr , Glucose und Stärke und ist unter diesen Bedingungen stabil; selbst in Gegenwart von Harnstoff, der oftmals als Desaggregationsmittel Verwendung findet, bildet sich in wässrigen Systemen eine stabile J-Bande aus. Ebenso hat der Zusatz des anionischen Tensides Na-Laurylsulfonat auf das Aggregationsverhalten keinen Einfluss. Hingegen verschwindet die J-Bande bei Zusatz des kationischen Tensides (Hexadecyl)-trimethylammonium-bromid; man erhält eine breite Absorptionsbande im Bereich der Monomerenabsorption, deren Habitus im wesentlichen der Kurve *b* in *Fig. 3* gleicht.

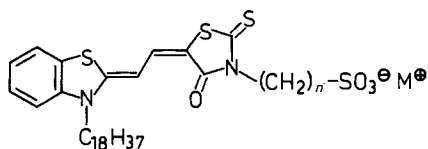
Da es nicht gelungen ist, die Farbstoffe **11** mit Tetraalkylammonium-Kationen mit variierender Kettenlänge analysenrein zu synthetisieren, wird der Einfluss der Alkylkettenlänge von Tetraalkylammonium-Ionen auf das Aggregationsverhalten von **11** in wässriger Lösung untersucht, indem das entsprechende Farbsalz *in situ* aus **11a** und überschüssigem Tetraalkylammonium-bromid erzeugt wird (weitere Einzelheiten im *Exper. Teil*). Bei Zusatz von Me_4NBr , Et_4NBr , Pr_4NBr und Bu_4NBr bildet sich in wässriger Lösung stets die J-Bande bei λ_{max} 594 nm. Auffallend ist die extrem schmale J-Bande, die bei Zusatz von Bu_4NBr gebildet wird (Halbwertsbreite $\tilde{\nu}_{1/2} = 400 \text{ cm}^{-1}$, Kurve *c* in *Fig. 3*; vgl. $\tilde{\nu}_{1/2} = 650 \text{ cm}^{-1}$ in Gegenwart von Me_4NBr , Et_4NBr und Pr_4NBr sowie ohne Elektrolitzusatz).

Bei Zusatz von Tetrahexylammonium-bromid ($(\text{Hex})_4\text{NBr}$) bzw. längerkettigen Tetraalkylammonium-Salzen resultiert anstatt der J-Bande eine verbreiterte Doppelbande, die im Bereich der Monomerenabsorption liegt (Kurve *b* in *Fig. 3*). Auch nach mehreren h ist die Doppelbande im Absorptionsspektrum noch vorhanden. Nach 1 Tag ist bereits eine merkliche Ausfällung des Farbstoffes zu beobachten.

Bei Zusatz von Tetrapentylammonium-bromid ist im Absorptionsspektrum ausser dieser Doppelbande bereits eine J-Bande angedeutet, die infolge Superposition um *ca.* 10 nm hypsochrom verschoben ist (λ_{max} 585 nm). Die Doppelbande erweist sich als metastabil; innerhalb weniger h vergrössert sich die Intensität der J-Bande auf Kosten der Doppelbande, nach *ca.* 6 h ist die J-Bande bei λ_{max} 594 nm vollständig ausgebildet.

5. Diskussion. – Bei geeignetem Akzeptor-Teilchromophor zeigen alle Merocyanin-sulfonate, deren Donor-Teilstruktur über die 2-Position über eine Dimethin-Kette mit der Akzeptor-Teilstruktur verknüpft ist, J-Aggregation [18]. Somit dürfte die Verknüpfung über die 2-Position eine notwendige und hinreichende Bedingung für die Bildung von J-Aggregaten sein. Dagegen führen geringste Variationen am Akzeptor-Teilchromophor zu bedeutenden Veränderungen des Aggregationsverhaltens. Sollte dem J-aggregierenden Hydrolyseprodukt von **13** tatsächlich die Konstitution **15** zukommen, so zeigt sich dieses unterschiedliche Aggregationsverhalten bei den Merocyanin-Farbstoffen **6**, **8** und **15**, die Derivate der Acetessigsäure darstellen. Das als cyclisches Hydrazid auffassbare Pyrazol-Merocyanin **6** ergibt in H_2O eine H-Bande, der Acetyl(sulfo)acetanilid-Farbstoff **8** hingegen eine infolge Wechselwirkung aufgespaltene Bande im Bereich der Monomerenabsorption, deren Ursache Dimerenbildung oder Änderung der Konformation ist. Lediglich bei Carboxylat **15** resultiert eine infolge Lichtstreuung verbreiterte J-Bande.

Wie empfindlich die Veränderung am Akzeptor-Teilchromophor das Aggregationsverhalten beeinflusst, ist bereits von *Langhals* und *Balli* [17] gezeigt worden: so zeigt das Barbitursäure-Derivat **19a** H-Aggregation, das Thiobarbitursäure-Derivat **19b** hingegen J-Aggregation.

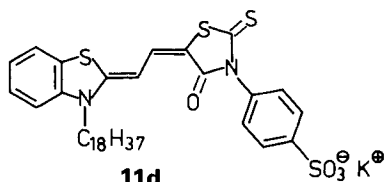


11a $n = 3, M^+ = K^+$

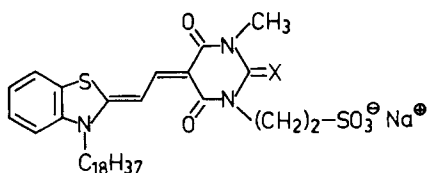
b $n = 4, M^+ = K^+$

c $n = 2, M^+ = K^+$

e $n = 2, M^+ = Et_3NH^+$



11d



19a $X = O$

b $X = S$

Bei über die 2-Position verknüpften Merocyanin-Farbstoffen mit der Rhodaninyl-Gruppe als Akzeptor-Teilchromophor ist bisher ausschliesslich J-Aggregation beobachtet worden. Jedoch hängt die Löslichkeit des J-Aggregates in H_2O sehr stark von der Strukturierung des Sulfo-haltigen *N*-Substituenten, aber auch vom Gegenion ab, und zwar in der Reihenfolge: **11b** > **11d** > **11a** >>> **11c**. Während das Butansulfonat **11b** in H_2O als J-Aggregat sehr gut löslich ist, nimmt das Löslichkeitsprodukt der K-Salze **11d** und **11a** ab. Das K-Salz des Ethansulfonates **11c** ist in H_2O absolut unlöslich; das Et_3NH -Salz **11e** hingegen löst sich in H_2O als J-Aggregat.

Während Scheibe [23–25] die Assoziation von Farbstoffen in wässriger Lösung bei steigender Farbstoffkonzentration beobachtete, gab Jelley [26] u.a. die Methode an, die Farbstoff-Aggregation in Lösung durch Zusatz von Elektrolyten zu veranlassen. Dass Farbstoff-Aggregation in vielen Fällen durch Aussalzen der Lösung erreicht werden kann, wurde auch von anderen Autoren beobachtet [27–29]. In der Reihe der Dimethinmerocyanin-Farbstoffe haben wir nun gezeigt, dass Elektrolyt-Zusatz nicht zwangsläufig zur Bildung von J-Aggregaten führt. Der Elektrolyt-Zusatz bei H-Aggregaten führt nur dann zur J-Aggregation, wenn die H-Bande einen metastabilen Zustand darstellt.

Bemerkenswert erscheint der Einfluss langkettiger Alkylammonium-Ionen $(C_nH_{2n+1})_4N^+$ auf das Aggregationsverhalten von Farbstoff **11a**. Während für $n = 1-4$ stets J-Aggregation zu beobachten ist, führt der Zusatz von Tetraalkylammonium-Ionen mit $n \geq 6$ zum Verschwinden der J-Bande. Es ist nicht notwendig, dass alle Alkyl-Gruppen eine Kettenlänge $n \geq 6$ besitzen; wie der Zusatz von (Hexadecyl)trimethylammonium-bromid zeigt, genügt bereits eine langkettige Alkyl-Gruppe mit $n \geq 6$, um die J-Aggregation zu verhindern. Eine Sonderstellung nimmt der Zusatz von Tetrapentylammonium-bromid ($n = 5$) ein. Zunächst entsteht eine metastabile Doppelbande im Bereich der Monomerenabsorption; die J-Bande ist lediglich angedeutet. Nach einigen h ist die J-Bande vollständig ausgebildet, die Doppelbande nahezu verschwunden.

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2.230-0.86) unterstützt.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Schmp. (nicht korrigiert): Heizblock. IR-Spektren: *PE 682* der Fa. *Perkin-Elmer*; KBr-Pressling (Angabe von $\bar{\nu}$ in cm^{-1}). UV/VIS-Spektren: *Lambda 5* der Fa. *Perkin-Elmer* und *Acta M IV* der Fa. *Beckman Instruments*; Angabe von λ_{max} ($\epsilon [1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$) in nm. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: *WH-90* der Fa. *Bruker* und *VXR-400* der Fa. *Varian*; Angaben in ppm (δ -Skala), Kopplungskonstante J in Hz, interner Standard TMS. Die Mikro-Elementaranalysen wurden in den analytischen Abteilungen von *Ciba-Geigy AG* und *Sandoz AG*, Basel, durchgeführt.

Triethylammonium-3-[4-[2-(2,3-dihydro-3-octadecylbenzothiazol-2-yliden)ethyliden]-3-methyl-5-oxo-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-yl]propansulfonat (6a). Es werden 1,54 g (7 mmol) 3-(3-Methyl-5-oxo-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-yl)propansulfonsäure (**5**) [19] und 4,88 g (7 mmol) 2-(2-Anilino vinyl)-3-octadecylbenzothiazolium-(4-chlorobenzolsulfonat) (**4**) [17] in 30 ml MeCN in Gegenwart von 20 ml Et_3N 4 h unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen wird die Lsg. eingedampft. Der ölige Rückstand erstarrt beim Kühlen in Eiswasser zu einem Kristallkuchen, der in 20 ml heissem CH_2Cl_2 gelöst wird. Es wird von wenig unlöslichem Produkt abfiltriert. Das Filtrat wird mit 60 ml Et_2O versetzt und 4 Tage im Kühlschrank stehend gelassen: 2,71 g (52%) rote Nadeln mit grünem Oberflächenglanz. Schmp. 93–96° (Zers.). IR (KBr): 2920s, 2850s (CH), 2680w, 1640s (CO), 1575m, 1550m, 1495s, 1395s, 1325s, 1305m, 1220s. UV/VIS (DMSO): 495 (45000). UV/VIS (MeOH): 489 (65100). UV/VIS (H_2O): 467 (34200). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0,88 (m, CH_3); 1,25–2,40 (m, 34 H); 1,36 (t, $J = 7$, 3 CH_3); 2,17 (s, CH_3); 2,93 (m, CH_2); 3,15 (q, $J = 7$, 3 CH_2); 3,88 (m, CH_2); 4,08 (m, CH_2); 7,04–7,60 (m, 6 H); 10,60 (br. s, NH). Anal. ber. für $\text{C}_{40}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2 \cdot 0,6 \text{H}_2\text{O}$ (743,9): C 64,58, H 9,38, N 7,53, S 8,62; gef.: C 64,5, H 9,6, N 7,6, S 8,9.

Kalium-3-[4-[2-(2,3-dihydro-3-octadecylbenzothiazol-2-yliden)ethyliden]-3-methyl-5-oxo-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-yl]propansulfonat (6b). Es werden 750 mg (1 mmol) **6a** und 490 mg (5 mmol) KOAc in 20 ml MeOH zum Sieden erhitzt und langsam abkühlen gelassen. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit KOAc-haltigem MeOH und mit Et_2O gewaschen. Umkristallisation aus MeCN: 660 mg (96%) kupferfarbene verfilzte Nadeln. Schmp. > 100° (Zers.). IR (KBr): 2920s, 2850m (CH), 1645m (CO), 1570m, 1505s, 1470m, 1460m, 1395s, 1325s, 1225s. UV/VIS (DMSO): 495 (38900). UV/VIS (MeOH): 487 (57600). UV/VIS (H_2O): 448 (24600). $^1\text{H-NMR}$ ($(\text{D}_6)\text{DMSO}$): 0,87 (m, CH_3); 1,20–1,62 (m, 34 H); 2,11 (s, CH_3); 2,42 (m, CH_2); 4,22 (m, 2 CH_2); 7,27–7,96 (m, 6 H). Anal. ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{52}\text{KN}_3\text{O}_4\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (688,0): C 59,35, H 7,91, N 6,11; gef.: C 59,1, H 8,0, N 6,2.

Kalium-4-[2-acetyl-4-(2,3-dihydro-3-octadecylbenzothiazol-2-yliden)but-2-enoylamino]benzolsulfonat (8). Es werden 700 mg (1 mmol) **4** [17] und 260 mg (1 mmol) 4-(3-Oxobutanoylamino)benzolsulfonsäure (**7**) [20] in 6 ml MeCN in Gegenwart von 4 ml Et_3N zum Sieden erhitzt, mit 1,5 ml Ac_2O versetzt und 1 h unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen auf 70° wird eine Lsg. von 900 mg KOAc in 10 ml MeOH hinzugefügt, zum Sieden erhitzt und langsam abkühlen gelassen. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit MeOH und Et_2O gewaschen. Umkristallisation aus KOAc-haltigem MeOH: 450 mg (64%) ziegelrote Kristalle. Schmp. 199–202°. IR (KBr): 2920s, 2850m (CH), 1655m (CO), 1585m, 1530s, 1480s, 1245s, 1125m, 1030m, 1005m. UV/VIS (HCONH₂): 473 (97900). UV/VIS (HCONH₂/H₂O 1:1): 473 (54800), 452 (51900). UV/VIS (H_2O): 475 (49700), 451 (51300). UV/VIS (MeOH): 470 (101600). UV/VIS (MeOH/H₂O 1:1): 470 (99000). UV/VIS (MeOH/H₂O 1:3): 470 (55000), 453 (50700). UV/VIS (MeOH/H₂O 1:4): 473 (50300), 453 (49400). $^1\text{H-NMR}$ ($(\text{D}_6)\text{DMSO}$): 0,84 (m, CH_3); 1,10–1,60 (m, 30 H); 1,74 (m, CH_2); 2,40 (s, CH_3); 4,18 (m, CH_2); 7,10–8,00 (m, 10 H); 11,53 (s, NH). Anal. ber. für $\text{C}_{37}\text{H}_{51}\text{KN}_2\text{O}_5\text{S}_2 \cdot 1,7 \text{H}_2\text{O}$ (737,7): C 60,25, H 7,43, N 3,80; gef.: C 59,93, H 7,41, N 3,85. H_2O -Gehalt ber. für 1,7 H_2O : 4,15; gef.: 4,08.

2-[3-(2,3-Dihydro-3-octadecylbenzothiazol-2-yliden)prop-1-en-1-yl]-3-octadecylbenzothiazolium-(4-chlorobenzolsulfonat) (9). Die vereinigten methanol. Mutterlaugen von **8** werden auf $\frac{1}{2}$ Vol. eingengt und in Eiswasser gekühlt. Es wird eine Lsg. von 5 g 4-Chlorobenzolsulfonsäure in 20 ml H_2O eingerührt, wobei ein violetter Niederschlag anfällt. Nach Stehenlassen über Nacht im Kühlschrank wird der Niederschlag abgesaugt, mit H_2O , MeOH und Et_2O gewaschen und getrocknet. 100 mg (20%) violettes Pulver, identisch mit authentischem Produkt [30]. Schmp. 115–118°. UV/VIS (MeOH): 558 (160000).

Kalium-3-[5-[2-(2,3-dihydro-3-octadecylbenzothiazol-2-yliden)ethyliden]-4-oxo-2-thioxo-thiazolidin-3-yl]-propansulfonat (11a). In Anlehnung an [21] werden 2,78 (20 mmol) 3-Aminopropansulfonsäure [31] und 1,52 g (20 mmol) CS_2 in Gegenwart von 2,24 g (40 mmol) KOH in 10 ml H_2O umgesetzt. Nach 2 h wird eine mit K_2CO_3 neutralisierte wässr. Lsg. von 1,89 g (20 mmol) Chloroessigsäure in 10 ml H_2O hinzugefügt und nach 24 h mit konz. HCl-Lsg. angesäuert. Die Lsg. wird eingedampft: gelbes, nicht analysenreines öliges **10a**. Es werden 1,00 g **10a** mit 1,40 g (2 mmol) **4** [17] in 20 ml MeCN in Gegenwart von 14 ml Et_3N unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen wird die rot-violette Lsg. eingedampft. Der ölige Rückstand wird in 20 ml MeOH heiss gelöst und mit einer Lsg. von 1,00 g KOAc in 25 ml MeOH versetzt. Nach kurzem Aufkochen der Lsg. wird langsam abkühlen gelassen. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit KOAc-haltigem MeOH und mit Et_2O gewaschen. Umkristallisation aus MeOH/ CH_2Cl_2 : 0,91 g (64% bzgl. **4**) rot-violette Kristalle mit grünem Oberflächenglanz. Schmp. 214–222° (Zers.). IR (KBr): 2920s, 2850m (CH), 1680w (CO), 1565m, 1555m, 1520s, 1150s. UV/VIS (DMSO): 532 (94600). UV/VIS

(MeOH): 526 (91000). UV/VIS (H₂O): 594 (152500), 540 (sh, 36300). Anal. ber. für C₃₃H₄₉KN₂O₄S₄·0,3 H₂O (710,5): C 55,79, H 7,04, N 3,94, O 9,68, S 18,05; gef.: C 55,7, H 7,1, N 4,0, O 9,6, S 17,7.

Kalium-4-{5-[2-(2,3-dihydro-3-octadecylbenzothiazol-2-yliden)ethyliden]-4-oxo-2-thioxothiazolidin-3-yl}-butansulfonat (11b). Wie oben (s. **11a**) mit 3,06 g (20 mmol) 4-Aminobutansulfonsäure [32]. Der erhaltene rot-violette Niederschlag (nach Umsetzung von 1 g Öl mit 1,40 g **4**) wurde bisher nicht analysenrein erhalten; er zeigt jedoch ein ähnliches IR wie **11a**. UV/VIS (MeOH): 526. UV/VIS (H₂O): 594, 540 (sh).

2-Acetyl-4-(2,3-dihydro-3-octadecylbenzothiazol-2-yliden)but-2-ensäure-ethylester (13). Es werden 3,49 g (5 mmol) **4** [17] und 1,95 g (15 mmol) Acetessigsäure-ethylester in 18 ml MeCN in Gegenwart von 2 ml Et₃N 5 h gekocht. Der beim Abkühlen erhaltene Niederschlag wird abgesaugt und mit MeCN gewaschen. Manchmal als Nebenprodukt auftretende geringe Mengen **9** lassen sich problemlos durch Filtration einer Et₂O-Lsg. des Niederschlages über Cellulose-Pulver entfernen. Umkristallisation aus MeCN: 2,52 g (93%) orange-gelbe Nadeln. Schmp. 72–74°. IR (KBr): 2920s, 2850m (CH), 1685w (CO), 1620w, 1505s, 1470m, 1370m, 1235m, 1180m. UV/VIS (MeOH): 468 (79900). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,88 (m, CH₃); 1,20–1,60 (m, 30 H); 1,82 (m, CH₂); 4,00 (m, CH₂); 2,48 (br. s, CH₃); 1,37 (t, J = 7, CH₃CH₂O); 4,27 (br. q, J = 7, CH₃CH₂O); 6,71 (br. d, J = 13, H–C(4)); 8,00 (br. d, J = 13, 0,5 H, H–C(3)); 8,11 (br. d, J = 13, 0,5 H, H–C(3)); 7,00–7,60 (m, 4 H). Anal. ber. für C₃₃H₅₁NO₃S (541,8): C 73,15, H 9,49, N 2,59, O 8,86; gef.: C 73,10, H 9,52, N 2,57, O 8,70.

4-[2-(2,3-Dihydro-3-octadecylbenzothiazol-2-yliden)ethyliden]-3-methylisoxazol-5(4H)-on (14). Es werden 1,40 g (2 mmol) **4** [17] und 0,38 g (2 mmol) 3-Methylisoxazol-5(4H)-on (Morpholinsalz) **12** (Fluka AG) in 8 ml MeCN in Gegenwart von 2 ml Et₃N 4 h gekocht. Der beim Abkühlen erhaltene Niederschlag wird abgesaugt und mit MeCN gewaschen. Umkristallisation aus MeCN: 0,92 g (90%) orange Kristalle mit grünem Oberflächenglanz. Schmp. 114–115°. IR (KBr): 2920s, 2850s (CH), 1710s (CO), 1575s, 1490s, 1460s, 1410s, 1395s, 1320s, 1300m, 1225s, 990s, 820s, 750s. UV/VIS (MeOH): 483 (74200). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,88 (m, CH₃); 1,20–1,60 (m, 30 H); 1,85 (m, CH₂); 4,15 (m, CH₂); 2,20 (s, CH₃); 7,25 (d, J = 14, –CH=); 7,60 (d, J = 14, –CH=); 7,26–7,49 (m, 4 H). Anal. ber. für C₃₁H₄₆N₂O₂S (510,8): C 72,90, H 9,08, N 5,48; gef.: C 73,05, H 9,29, N 5,39.

3-[2-(2,3-Dihydro-3-octadecylbenzothiazol-2-yliden)ethyliden]-6-methyl-2H-pyran-2,4(3H)-dion (17). Es werden 1,40 g (2 mmol) **4** [17] und 0,26 g (2 mmol) 6-Methyl-2H-pyran-2,4(3H)-dion (**16**) [22] in 10 ml MeCN in Gegenwart von 1 ml Et₃N 3 h gekocht. Der beim Abkühlen erhaltene orange-rote Niederschlag wird abgesaugt und mit MeCN gewaschen. Umkristallisation aus MeCN: 0,97 g (90%) rote Kristalle mit grünem Oberflächenglanz. Schmp. 139–141°. IR (KBr): 2920s, 2850s (CH), 1690m (CO), 1650m (CO), 1590s, 1520s, 1505s, 1460m, 1390s, 1375s, 1320s, 1310s, 1250s, 1225s. UV/VIS (MeOH): 482 (65500). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,88 (m, CH₃); 1,20–1,42 (m, 28 H); 1,48 (m, CH₂); 1,90 (m, CH₂); 2,12 (s, CH₃); 4,28 (m, CH₂); 5,68 (d, J = 14, –CH(2)=); 7,72 (d, J = 14, 0,4 –CH(1)=); 8,52 (d, J = 14, 0,6 –CH(1)=); 8,32 (s, –CH=); 7,34–7,71 (m, 4 H). Anal. ber. für C₃₃H₄₇NO₃S (537,8): C 73,70, H 8,81, N 2,60; gef.: C 74,1, H 8,7, N 2,6.

UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen (Bestimmung des molaren Extinktionskoeffizienten ϵ sowie des Aggregationsverhaltens in H₂O). Alle UV/VIS-Messungen erfolgen in einer auf 25° thermostatisierten Küvette. Es werden *Uvasol*-Lösungsmittel der Fa. Merck verwendet. Das Aggregationsverhalten der Farbstoffe wird in bidest. H₂O untersucht. Die Farbstoffe werden in dem jeweiligen Lösungsmittel mittels 15 min Behandlung im Ultraschallbad gelöst.

UV/VIS-spektroskopische Untersuchung des Einflusses von Tetraalkylammonium-Salzen auf das Aggregationsverhalten von 11a. Es werden 20 mg (2,8 · 10⁻⁵ mol) **11a** in 50 ml MeOH durch Erwärmen gelöst. Zu jeweils 10 ml dieser Lsg. werden 2,5 · 10⁻⁵ mol des entsprechenden Tetraalkylammonium-bromides gefügt; es wird kurz aufgeköcht und in Eiswasser gekühlt. Zur Untersuchung des Aggregationsverhaltens werden 1 ml der entsprechenden Farbstoff-Lsg. und 1 ml H₂O gemischt und nach kurzer Behandlung im Ultraschallbad (ca. 20 s) mit 98 ml H₂O unter Rühren auf 100 ml aufgefüllt. Nach 30 min Behandlung im Ultraschallbad unter Eiswasserkühlung wird die Lsg. auf 25° thermostatisiert und das UV/VIS aufgenommen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *Jap. Research Institute for Photosensitizing Dyes Co.*, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 5863756 (15.04.1983) (CA: **1983**, 99, 159951b).
- [2] *Toshiba Corp.*, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 6044553 (09.03.1985) (CA: **1985**, 103, 38705s).
- [3] M. Era, S. Hayashi, T. Tsutsui, S. Saito, M. Shimomura, N. Nakashima, T. Kunitake, *Kobunshi Ronbunshu* **1986**, 43, 703 (CA: **1987**, 106, 26427b).

- [4] *Konishiroku Photo Industry Co.*, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 57196143 (02.12.1982) (CA: **1983**, 98, 217774 p).
- [5] H. Hamaguchi, K. Kamogawa, *Appl. Spectrosc.* **1986**, 40, 564.
- [6] M. Era, S. Hayashi, T. Tsutsui, S. Saito, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 557.
- [7] C. Ishimoto, H. Tomimuro, J. Seto, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 49, 1677.
- [8] H. Ito, M. Umehara, M. Abe, T. Sato, to *Ricoh Co.*, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 61229243 (13.10.1986) (CA: **1987**, 106, 224 571 g).
- [9] H. Hada, Y. Yonezawa, *Synth. Met.* **1987**, 18, 791.
- [10] S. Iijima, F. Mizutani, Y. Tanaka, K. Sasaki, K. Tsuda, *Kenkyu Hokoku – Sen'i Kobunshi Zairyo Kenkyusho* **1984**, 143, 11 (CA: **1986**, 105, 154 665 u).
- [11] S. Iijima, F. Mizutani, Y. Tanaka, K. Sasaki, K. Tsuda, *Kenkyu Hokoku – Sen'i Kobunshi Zairyo Kenkyusho* **1986**, 153, 53 (CA: **1987**, 106, 184 840 k).
- [12] F. Mizutani, S. Iijima, K. Sasaki, Y. Tanaka, K. Tsuda, *Kenkyu Hokoku – Sen'i Kobunshi Zairyo Kenkyusho* **1986**, 153, 37 (CA: **1987**, 107, 99 671 g).
- [13] Y. Hirai, H. Matsuda, Y. Tomita to *Canon K.K.*, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 60211918 (24.10.1985) (CA: **1986**, 104, 159 762 n).
- [14] E. Ando, J. Miyazaki, K. Morimoto, H. Nakahara, K. Fukuda, *Thin Solid Films* **1985**, 133, 21.
- [15] T. Seki, K. Ichimura, E. Ando, *Langmuir* **1988**, 4, 1068.
- [16] K. Miyazaki, E. Ando, M. Yoshino, K. Morimoto, to *Matsushita Electric Industrial Co.*, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 6292146 (27.04.1987) (CA: **1987**, 107, 165 607 u).
- [17] E. Langhals, H. Balli, *Helv. Chim. Acta* **1985**, 68, 1782.
- [18] M. Kussler, H. Balli, *Helv. Chim. Acta* **1987**, 70, 1583.
- [19] *Fuji Photo Film Co.*, Ger. Offen. 2615960 (04.11.1976) (CA: **1977**, 86, 89 812 n).
- [20] M. Schmid, E. Moser to *Ciba Ltd.*, U.S. Pat. 2700037 (18.01.1955) (CA: **1955**, 49, 4014 b).
- [21] L.G.S. Brooker, G.H. Keyes, to *Eastman Kodak Co.*, U.S. Pat. 2493748 (10.01.1950) (CA: **1950**, 44, 9282 d).
- [22] J.N. Collie, *J. Chem. Soc. (London)* **1891**, 59, 607.
- [23] G. Scheibe, *Angew. Chem.* **1936**, 49, 563.
- [24] G. Scheibe, *Angew. Chem.* **1937**, 50, 51.
- [25] G. Scheibe, *Angew. Chem.* **1937**, 50, 212.
- [26] E.E. Jelley, *Nature (London)* **1936**, 138, 1009.
- [27] G. Scheibe, 'Optische Anregungen organischer Systeme', 2. Int. Farbensymposium, Verlag Chemie, Weinheim 1966, S. 157.
- [28] J.A. Leermakers, B.H. Carroll, C.J. Staud, *J. Chem. Phys.* **1937**, 5, 878.
- [29] S.M. Solovev, *Acta Physicochim. U.R.S.S.* **1944**, 19, 592.
- [30] J. Sondermann, *Liebigs Ann. Chem.* **1971**, 749, 183.
- [31] J.H. Helberger, G. Manecke, R. Heyden, *Liebigs Ann. Chem.* **1949**, 565, 22.
- [32] J.H. Helberger, H. Lantermann, *Liebigs Ann. Chem.* **1954**, 586, 158.