

SYNTHESEN MIT SUBSTITUIERTEN MALONDIALDEHYDEN.

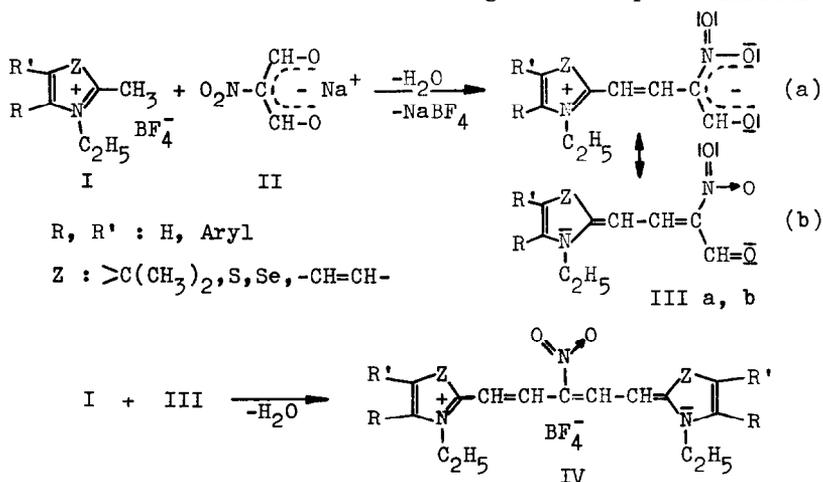
$\gamma$ - NITRO - PENTAMETHINCYANIN - FARBSTOFFE

Chr. Reichardt

Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

(Received 8 January 1965)

Im Rahmen von Untersuchungen über Kondensationsreaktionen substituierter Malondialdehyde gelang es, durch Umsetzung des von H.B.Hill 1882 entdeckten Natrium-nitro-malondialdehyds (1) mit heterocyclischen Quartärsalzen vom Typ I - über die Zwischenverbindungen III - symmetrische und unsymmetrische Pentamethincyanine IV zu synthetisieren, die in der Mitte der Polymethinkette eine Nitrogruppe tragen (2). Derartige in  $\gamma$ -Stellung substituierte Cyanine eignen sich zum Studium der Beziehung zwischen Elektronegativität des Substituenten und der durch ihn bewirkten Verschiebung des Absorptionsmaximums.



Die Nitro-Merocyanine III wurden durch 3-stündiges Kochen einer äthanolischen Lösung von I und II unter Zusatz von Piperidin in einer durchschnittlichen Ausbeute von 80 % erhalten <sup>+) (3)</sup>. Sie zeigen die für Merocyanine charakteristische Abhängigkeit der Lage des Absorptionsspektrums von der Polarität des Lösungsmittels. Da die langwellige Bande mit zunehmender Lösungsmittelpolarität hypsochrom verschoben wird („negative Solvatochromie“), dürfte im Grundzustand von III die zwitterionische Grenzstruktur IIIa dominieren (4) (z.B. 1-Äthyl-4-(3'-nitro-3'-formyl-allyliden)-1.4-dihydropyridin  $\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{OH}} = 456 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{max}}^{\text{C}_6\text{H}_6} = 519 \text{ nm}$ ;  $\Delta\lambda = 63 \text{ nm}$ ).

Durch 3-stündiges Erhitzen einer Suspension von I und III in Acetanhydrid auf 80°C wurden die  $\gamma$ -Nitro-pentamethincyanin-Farbstoffe IV in sehr reiner Form und in einer durchschnittlichen Ausbeute von 75 % erhalten <sup>+) (3)</sup>. Interessanterweise besteht das Absorptionsspektrum im sichtbaren Bereich aus zwei langwelligeren Banden, deren Lage, wenn auch in geringerem Umfang, ebenfalls lösungsmittelabhängig ist (z.B. Bis-[2-(1-äthyl-chinolin)]- $\gamma$ -nitro-pentamethincyanin-fluoroborat  $\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{OH}} = 586 \text{ nm}$ ,  $\lambda_2^{\text{CH}_3\text{OH}} = 494 \text{ nm}$ ;  $\lambda_1^{\text{Pyridin}} = 603 \text{ nm}$ ,  $\lambda_2^{\text{Pyridin}} = 498 \text{ nm}$ ).

Durch Einführung der Nitrogruppe wird die langwellige Bande relativ zum unsubstituierten Cyanin um ca. 50 - 150 nm hypsochrom verschoben (z.B. Bis-[2-(1-äthyl-chinolin)]-pentamethincyanin-fluoroborat  $\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{OH}} = 708 \text{ nm}$  (5),  $\gamma$ -Nitro-cyanin  $\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{OH}} = 586 \text{ nm}$ ;  $\Delta\lambda = 122 \text{ nm}$  bzw.  $\Delta E_T = 8,4 \text{ kcal/Mol}$ ). Die hypsochrome Verschiebung ist analog derjenigen, die man beim Ersatz der mittleren CH-Gruppe einer symmetrischen Cyaninkette durch ein N-Atom erhält (Aza-cyanine) und die von H.Kuhn auf Grund des

einfachen Elektronengasmodells quantitativ vorausgesagt wurden (6): ist die Zahl der Doppelbindungen  $j$  entlang der mesomeren Kette zwischen den beiden Heteroatomen eine gerade Zahl, resultiert eine Verschiebung nach kürzeren Wellen um 60-120 nm (IV:  $j=4$ ). Das Ausmaß der Verschiebung sollte bei Cyaninen vom Typ IV von der Elektronegativität des  $\gamma$ -Substituenten abhängen. Über die Synthese anderer in  $\gamma$ -Stellung substituierter Pentamethincyanine wird an anderer Stelle berichtet werden.

Literaturhinweise:

- (1) H.B.Hill u. C.R.Sanger, Ber.dtsch.chem.Ges. 15, 1906 (1882); Übersicht bei P.E.Fanta u. R.A.Stein, Chem.Rev. 60, 261 (1960).
  - (2) Kettensubstituierte Pentamethincyanine wurden erstmals von S.Beattie, I.M.Heilbron u. F.Irving, J.Chem.Soc. 260, (1932), dargestellt.
  - (3) Drei Verbindungen dieser Art sind kürzlich auf ähnlichem Wege von S.M.Kvitko u. V.V.Perekalin, Zh.Obshch.Khim. 32, 3298 (1962) (Chem.Abstr. 58, 12531 (1963)) erhalten worden.
  - (4) S.Hünig u. O.Rosenthal, Liebigs Ann.Chem. 592, 161 (1955); H.A.Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie S. 337. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. (1960); K.Dimroth, Chimia 15, 80 (1961).
  - (5) N.I.Fischer u. F.M.Hamer, Proc.Roy.Soc.(London) A 154, 703 (1936).
  - (6) H.Kuhn, Chimia 4, 203 (1950); 2, 237 (1955); Helv.Chim. Acta 34, 2371 (1951); Angew.Chem. 71, 93 (1959); Fortschr.Chem.org.Naturstoffe (Herausgeber L.Zechmeister) 16, 169 (1958); 17, 404 (1959); Springer-Verlag Wien.
- + ) Die Struktur aller dargestellten Verbindungen wurde durch Elementaranalyse sowie UV- und IR-Spektrum gesichert.