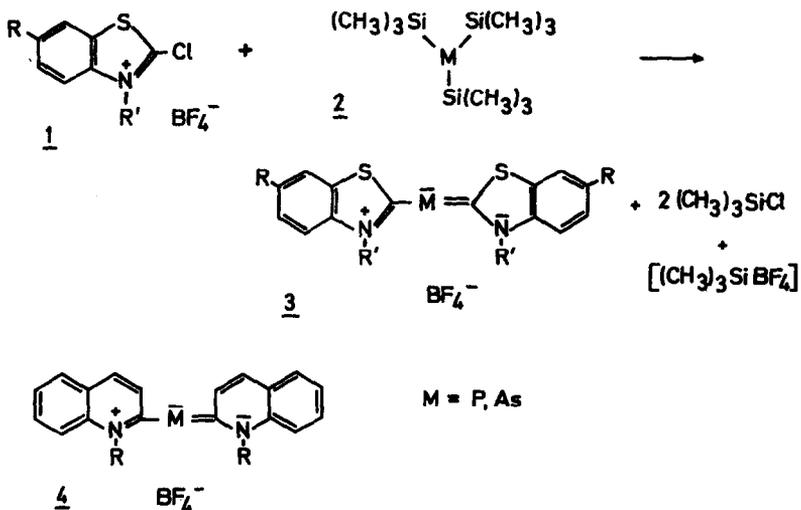


ARSA-METHIN-CYANINE

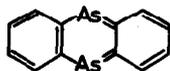
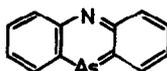
Gottfried Märkl und Folker Lieb
 Institut für Organische Chemie
 der Universität Würzburg

(Received in Germany 12 June 1967)

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Chemie silylsubstituierter Phosphine [1] fanden wir, daß sich Tris-(trimethylsilyl)-phosphin 2 (M = P) [2,3] in absolutem Acetonitril u.a. mit 2-Chlor-N-alkyl-benzthiazolium-fluoroboraten 1 und mit 2-Chlor-N-alkyl-quinolinium-fluoroboraten (1a) glatt zu den erstmals von K. Dimroth und P. Hoffmann [4] dargestellten Phospha-methin-cyaninen 3 und 4 (M = P) mit dreibindigem Phosphor der Koordinationszahl 2 (Tab.1) umsetzt:

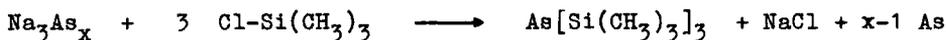


Da Systeme mit einer $\overline{\text{As}} = \text{C} < 4p\pi - 2p\pi$ Doppelbindung zwar schon lange beschrieben -

56

L.Kalb synthetisierte 1921 das Arsanthren (9.10-Diarsa-anthracen) 5 [5], H.Wieland und W.Rheinheimer berichteten zur gleichen Zeit über das Phenarsazin (9-Aza-10-arsa-anthracen) [6,7] - in ihrer Struktur aber bis heute nicht eindeutig bestätigt wurden, schien uns die Darstellung der Arsa-methin-cyanine nach dem angegebenen Syntheseprinzip lohnend [8].

Zur Darstellung des unseres Wissens noch nicht bekannten Tris-(trimethylsilyl)-arsins 2 (M = As) setzten wir das aus einer Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak mit metallischem Arsen erhaltliche Na_3As_x [9] in Benzol/Äthylenglykoldimethyläther mit Tris-trimethyl-chlorsilan um:



Ausbeute 26% d.Th., farblose Flüssigkeit, Kp 123-125°C/12 Torr;
PMR : Singulett bei 9.71 τ , TMS als externer Standard.

2 (M = As) reagiert mit den 2-Chlor-quartärsalzen 1 und 1a in absolutem Acetonitril analog dem Tris-(trimethylsilyl)-phosphin zu den Arsa-methin-cyaninen 3 und 4 (M = As).

Tabelle 1 gibt eine Übersicht der dargestellten Cyanine 3 und 4 (M = P, As). Die Phospha-methin-cyanine 3 fallen praktisch analysenrein aus, in allen übrigen Fällen wurde unter Reinststickstoff aus abs. Nitromethan/Äthylacetat umkristallisiert.

TABELLE 1

Methin-cyanin	M	Ausb. [%](1)	Fp[°C]	λ_{max} [mu].(E) (3)
<u>3</u> R = H R' = C ₂ H ₅	P	63	214-219 Lit.214-220[4]	286 (12800); 478.5 (53500)
	As	57	194-198	288 (11600);338(5900); 491 (38000)
<u>3</u> R = H R' = CH ₃	P	59	224-227 Lit.225-230[4]	285 (11600); 476 (50350)
	As	57	143-145	277 (12000); 489 (36300)
<u>3</u> R = OCH ₃ R = C ₂ H ₅	As	43	168-172	248 (12900);300 (4100); 391 (3700);500 (28300)
	As	32	217-221	233 (49000);242 (49000); 321 (8800);642 (38000)
<u>4</u> R = CH ₃	As	48	201-203	328 (11300);639 (35000)

- (1) Die Ansatzgröße betrug jeweils 5 mMol.
 (2) Alle Arsa-methin-cyanine besitzen auch im zugeschmolzenen Röhrchen unter Stickstoff nur Zersetzungspunkte, 10-30°C unterhalb setzt bereits Dunkelfärbung ein.
 (3) In Äthylenchlorid.

Die IR-Spektren der Arsa-methin-cyanine (IR-Spektrum von 3, M = As, R' = C₂H₅ Abb.1) in KBr sind bis auf wenige Banden im langwelligen Bereich völlig identisch mit denen der Phospha-methin-cyanine (Abb.2, 3, M = P, R' = C₂H₅).

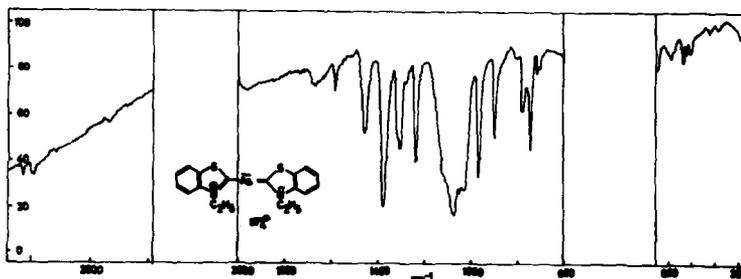


ABBILDUNG 1

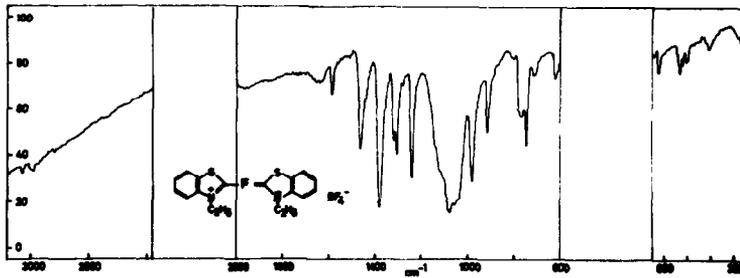


ABBILDUNG 2

In Übereinstimmung mit der von H.Kuhn diskutierte Störung des Elektronengasmodells in Cyaninen durch Heteroatome [10] erfährt das langwellige Absorptionsmaximum der Arsa-methin-cyanine entsprechend dem geringen Elektronegativitätsunterschied zwischen Phosphor und Arsen ($P \chi_A = 2.15$; $As \chi_A = 2.10$) [11] eine nur relativ schwache bathochrome Verschiebung (Abb.3 und Tab.1). Diese sollte überdies z.T. noch aus der Vergrößerung des Resonanzsystems durch die Zunahme des Atomradius vom Arsen $r = 1.63 \text{ \AA}$ gegenüber Phosphor $r = 1.53 \text{ \AA}$ [12] resultieren.

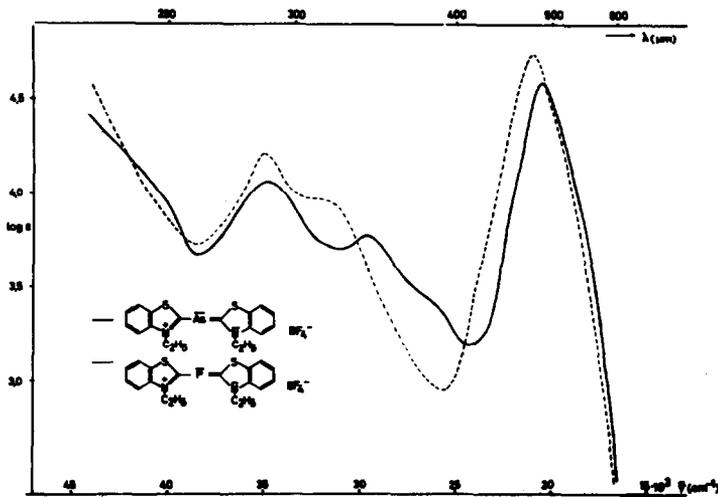


ABBILDUNG 3

Die gut kristallisierten Arsa-methin-cyanine sind in Substanz bei Raumtemperatur stabil, die Lösungen zersetzen sich auch unter Stickstoff langsam.

Gründend auf dem für die Phosphor-methin-cyanine durch Röntgenstrukturanalyse [13] erbrachten absoluten Strukturbeweis geht aus den angeführten Daten eindeutig hervor, daß in den Arsa-methin-cyaninen Verbindungen des 3-bindigen Arsens der Koordinationszahl 2 vorliegen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G.Märkl, F.Lieb u.A.Merz, *Angew.Chem.* 79, 475 (1967).
- [2] A.J.Leffler u.E.G.Teach, *J.Amer.chem.Soc.* 82, 2710 (1960); G.W.Parshall u.R.U.Lindsey, *ibid.* 81, 6273 (1959).
- [3] A.B.Bruker, L.D.Balashova u.L.Z.Zoborwskii, *Ber.Akad.Wiss.UdSSR, Abt.chem.Wiss.* 135, 843 (1960); *Chem.Abstr.* 55, 13301 (1961).
- [4] K.Dimroth u.P.Hoffmann, *Angew.Chem.* 76, 433 (1964); *Chem.Ber.* 99, 1325 (1966).
- [5] L.Kalb, *Liebigs Ann.Chem.* 423, 39 (1921).
- [6] H.Wieland u.W.Rheinheimer, *Liebigs Ann.Chem.* 423, 1 (1921).
- [7] Siehe auch H.Burton u.Ch.S.Gibson, *J.chem.Soc.[London]*, 1926, 450.
- [8] Die Klasse der Arseno-Verbindungen (Salvarsan!) besitzt ebenso keine $-As = As - p\pi - p\pi$ -Doppelbindungen, für das Arsenomethan (J.H.Burns u.J.Waser, *J.Amer.chem.Soc.* 79, 859 (1957)) und für das Arsenobenzol (S.E.Rasmussen u.J.Danielsen, *Acta chem.Scand.* 14, 1862 (1960); K.Hedberg, E.W.Hughes u.J.Waser, *Acta Cryst.* 14, 369 (1961)) wurde dies durch Röntgenstrukturuntersuchungen bewiesen.
- [9] W.C.Johnson u.A.Pechukas, *J.Amer.chem.Soc.* 59, 2065 (1937).
- [10] H.Kuhn, *Helv.chim.Acta* 34, 2371 (1951); siehe auch H.Kuhn u.Mitarb. in *Optische Anregung organischer Systeme*, 2. Internationales Farbensymposium, Verlag Chemie GmbH 1966.
- [11] M.L.Huggins, *J.Amer.chem.Soc.* 75, 4123 (1953).
- [12] M.L.Huggins, *ibid.* 75, 4126 (1953).
- [13] R.Allmann, *Chem.Ber.* 99, 1332 (1966).