

SYNTHESEN MIT SUBSTITUIERTEN MALONDIALDEHYDEN III ¹⁾

TRINUCLEARE PENTAMETHINCYANIN-FARBSTOFFE.

Chr. Reichardt

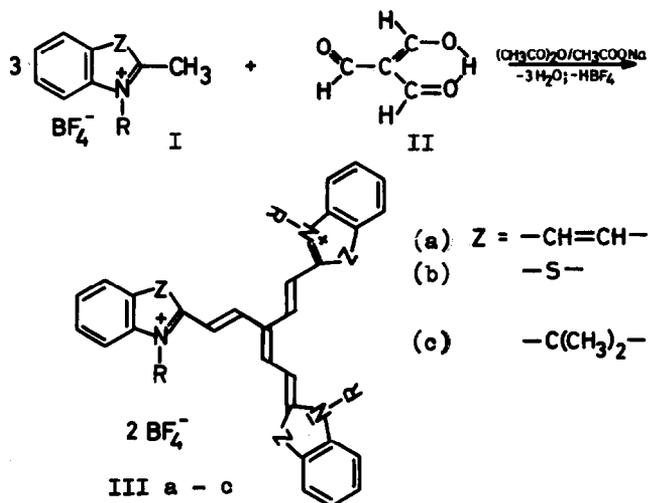
Institut für Organische Chemie der Universität Marburg (Lahn),
Germany.

(Received in Germany 31 July 1967)

Die durch Kondensation von Arylazomalondialdehyden mit heterocyclischen Quartärsalzen 1965 erstmals dargestellten γ -Arylazopentamethincyaninfarbstoffe ¹⁾ lassen sich als Diaza-Derivate von noch unbekanntem, trinuclearen verzweigten Pentamethincyaninen auffassen, deren UV-Spektren von besonderem theoretischen Interesse sind. Über die Synthese solcher symmetrisch-verzweigter Farbstoffe soll in dieser Mitteilung berichtet werden.

Als Ausgangsprodukt bot sich das von Arnold ²⁾ erstmals dargestellte Triformylmethan (Formylmalondialdehyd) an. Bei der Reaktion des Triformylmethans II ³⁾ (Schema 1) mit heterocyclischen Quartärsalzen vom Typ I waren zwei mögliche Reaktionsprodukte zu erwarten: einmal können in Analogie zu anderen substituierten Malondialdehyden ⁴⁾ nur zwei Formylgruppen unter Bildung von β -Formyl-pentamethincyaninen in Reaktion treten; zum anderen können alle drei Formylgruppen unter Entstehung der erwünschten trinuclearen Pentamethincyanine vom Typ III reagieren.

Erhitzte man eine Lösung der heterocyclischen Immoniumsalze Ia-c mit Triformylmethan im Molverhältnis 3:1 in Acetanhydrid/Natriumacetat 2 Stunden auf 100°, so entstanden in Ausbeuten von 50 - 70 % kristalline Farbstoffe mit ausgeprägtem metallischen Oberflächenglanz, denen nach der Elementaranalyse ⁵⁾, dem IR-Spektrum (Fehlen einer $\nu_{C=O}$ -Bande) und dem ¹H-NMR-Spektrum (Fehlen eines Aldehyd-



Schema 1

Wasserstoff-Signals) nur die Struktur IIIa-c von symmetrisch-verzweigten, trinuclearen Pentamethincyaninen zukommen kann.

Die für die Farbstoffe IIIa und IIIb in den Abbildungen 1 und 2 aufgezeichneten UV-Spektren bestätigen mit ihren intensiven typischen Cyaninbanden im langwelligen Bereich diese Formulierung. Charakteristisch für die UV-Spektren von IIIa-c ist die im Vergleich zu den Spektren der entsprechenden unverzweigten, linearen Pentamethincyanine (Dicarbocyanine) nur geringe hypsochrome Verschiebung der langwelligen Bande um 23 nm (IIIa), 14 nm (IIIb) bzw. 2 nm (IIIc) sowie das Auftreten einer breiten intensiven Bande im Bereich von 340 - 360 nm.

Die trinuclearen Farbstoffe IIIa-c sind in Schema 1 in der vermutlich stabilsten, symmetrischen, mit einer 3-zähligen Drehachse behafteten all-trans-Konfiguration formuliert. Ein Beweis hierfür steht noch aus. Betrachtungen an Stuart-Briegleb-Kalottenmodellen zeigen, daß eine solche planare Konfiguration sterisch zumindest möglich sein sollte.

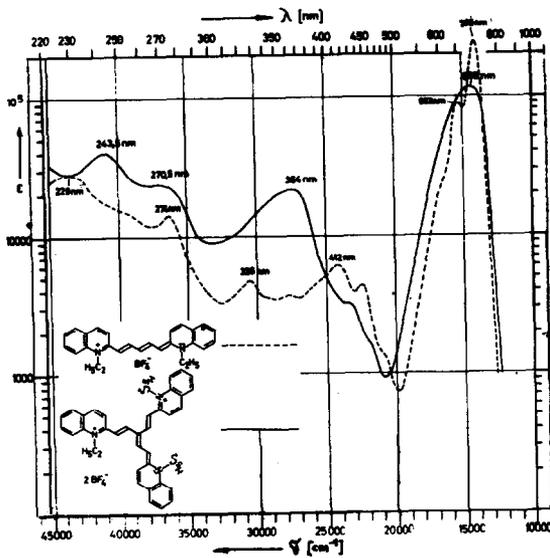


ABB. 1: UV-Spektrum von IIIa ($\lambda_{\max}(\log \epsilon)$: 685 nm(5,06); 364 nm(4,34); 270,5 nm(4,38) und 243,5 nm(4,61)) und des unverzweigten 2,2'-Dicarbocyanins in Methanol.

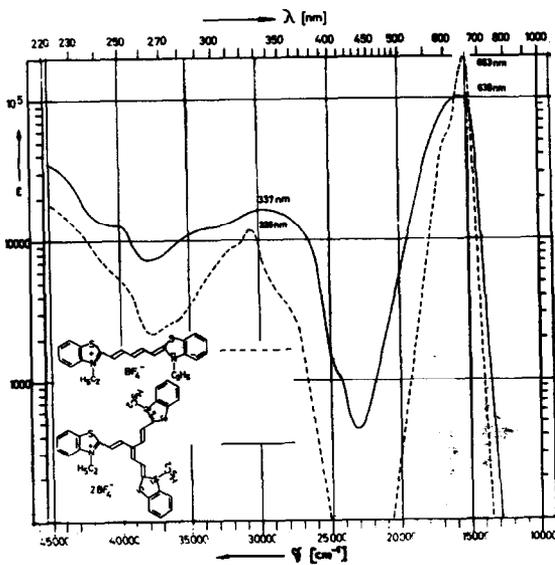
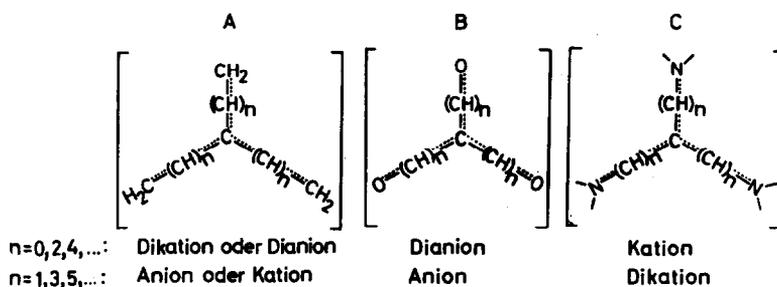


ABB. 2: UV-Spektrum von IIIb ($\lambda_{\max}(\log \epsilon)$: 639 nm(5,01) und 337 nm(4,22)) und des unverzweigten Thia-dicarbocyanins in Methanol.

Die klassische Definition der Polymethin-cyanine als „vinyloge Amidinium-Salze“ ⁶⁾ bedarf bei Einschluß derartiger symmetrisch-verzweigter, trinuclearer Cyanine einer Erweiterung, da Farbstoffe vom Typ III als „vinyloge Guanidinium-Salze“ aufzufassen sind. Sie gehören einer Klasse von Cyaninen an, die sich als Vinyloge der in Schema 2 zusammengestellten Grundverbindungen A (Trimethylenmethan-Kation bzw. -Anion), B (Carbonat-Anion) und C (Guanidinium-Kation) ableiten lassen.



Schema 2

Während die Phenylogene der Grundkörper A-C, nämlich die Triphenylmethanfarbstoffe, systematisch synthetisiert und vermessen worden sind ^{6a,c)}, sind die Vinylogene nur wenig untersucht.

Beschrieben sind bisher als Vinyloge von

A: als Kationen ein Trivinylcarboniumion ⁷⁾ (n=1) und ein Tri[azulyl-(1)]-carboniumion ⁸⁾; als Anionen die der besonders von Kuhn und Mitarb. synthetisierten hochaciden Kohlenwasserstoffe vom Typ der Biphenylen-substituierten Alkene ⁹⁾ (z.B. das Tris-dibenzofulvenyl-methyl-Anion, n=1);

B: nur das Triformylmethan-Anion (n=1) ¹⁰⁾;

C: das 1-Dimethylamino-2,2-bisdimethylimoniomethyl-äthyl-bikation (n=1) ^{2,11)} und die auf verschiedene Weise zugänglichen symmetrisch-verzweigten, trinuclearen Trimethincyanine (n=2) ¹²⁾.

Die in dieser Mitteilung beschriebenen trinuclearen Penta-methincyaninfarbstoffe IIIa-c sind unseres Wissens die ersten Vertreter der vinylogenen Guanidinium-Salze vom Typ C mit der Kettengliederzahl $n=3$.

Literatur.

1. II. Mitteilung: C. Reichardt, Angew. Chem. 77, 508 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 524 (1965).
2. Z. Arnold und J. Žemlička, Coll. czech. chem. Comm. 25, 1318 (1960); Z. Arnold, Coll. czech. chem. Comm. 26, 3051 (1961); 30, 2125 (1965).
3. Die Formulierung von II in der Enolform mit intramolekularer H-Brücke in Schema 1 wird durch die magnetische Nichtäquivalenz der Aldehyd-Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CCl_4 nahegelegt. Das Spektrum besteht aus drei Singletts im Intensitätsverhältnis 1:1:2 bei $-4,63\tau$ (Hydroxyl-Proton), bei $0,37\tau$ (Aldehyd-Proton des isolierten Formylrestes) und bei $0,87\tau$ (Aldehyd-Protonen der beiden chelierten Formylreste) (TMS als innerer Standard).
4. C. Reichardt, unveröffentlichte Ergebnisse.
5. Die Verbrennung der Farbstoff-bistetrafluoroborate erfolgte wegen des Borgehaltes mit Vanadium-(V)-oxid.
6. a) H. A. Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, 2. Aufl., p. 323. Verlag Chemie, Weinheim 1960;
b) S. Dähne, Z. Chemie 5, 444 (1965);
c) S. Hünig und H. Quast, in Optische Anregung organischer Systeme (2. internat. Farbensymposium, Elmau 1964), p. 184. Verlag Chemie, Weinheim 1966.
7. T. S. Sorensen, Canad. J. Chem. 43, 2744 (1965)
8. K. Hafner, H. Pelster und J. Schneider, Liebigs Ann. Chem. 650, 62 (1961).
9. a) R. Kuhn, H. Fischer und F. A. Neugebauer, Liebigs Ann. Chem. 654, 64 (1962); R. Kuhn und D. Rewicki, Tetrahedron Letters, 383 (1964); Angew. Chem. 79, 648 (1967); R. Kuhn, H. Fischer, D. Rewicki und H. Fischer, Liebigs Ann. Chem. 689, 1 (1965);
b) C. Jutz und H. Amschler, Angew. Chem. 76, 302 (1964).

10. UV-Spektrum des Triformylmethan-Anions in Methanol:
 $\lambda_{\max}(\log \epsilon) = 264 \text{ nm} (4,21)$.
11. C. Jutz und H. Amschler, Chem. Ber. 97, 3331 (1964).
12. a) F. M. Hamer, The Cyanine Dyes and Related Compounds, in The Chemistry of Heterocyclic Compounds (Edit. A. Weissberger), Vol. 18, p. 612. Interscience Publ., New York/London 1964;
b) I.G.Farbenindustrie AG, Frankfurt(Main), Engl. Pat. 373 160 (1932); Chem. Zbl. 1932 II, 1527;
c) T. Ogata und K. Tamura, Bull. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo) 13, 475 (1934);
d) Eastman Kodak Co. (Erf. L.G.S. Brooker and F.L. White), Amer. Pat. 2 282 115; Chem. Abstr. 36, 5718 (1942);
e) J. D. Kendall and J. R. Majer, Engl. Pat. 549 201 (1942); Chem. Abstr. 38, 648 (1944);
f) Imperial Chemical Industries, Ltd., (Erf. D. W. Stammers), Engl. Pat. 589 964 (1947); Chem. Abstr. 41, 7288 (1947);
g) A. E. van Dormael, Chim. et Ind. 63, 478 (1950).