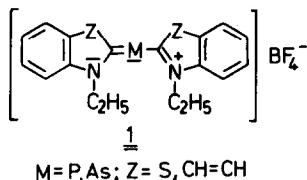


DARSTELLUNG EINES β -ARSA-TRIMETHINCYANIN-FARBSTOFFES

Norbert Gamon und Christian Reichardt *

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,
 Lahnberge, D-3550 Marburg, Fed. Rep. Germany

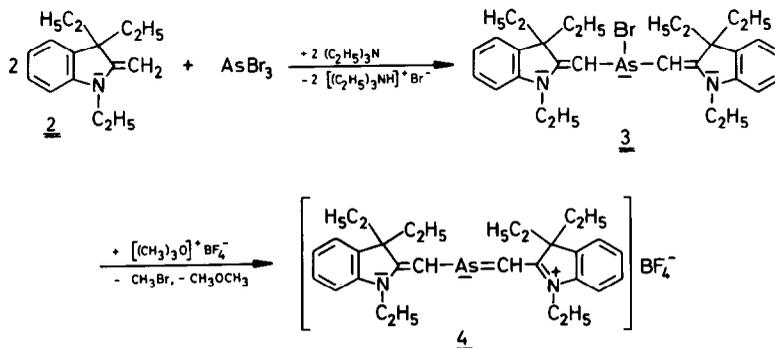
Phospha- und Arsa-monomethincyanin-Farbstoffe der allgemeinen Formel 1 waren die ersten Verbindungen mit dreibindigem Phosphor bzw. Arsen der Oxidationsstufe +3 und der Koordinationszahl 2. Sie wurden von Dimroth et al. ¹⁾ sowie von Märkl et al. ²⁾ durch Umsetzung 2-chlor-substituierter



heterocyclischer Immoniumsalze mit Tris(hydroxymethyl)phosphin bzw. Tris(trimethylsilyl)phosphin und -arsin dargestellt und waren bis vor kurzem die einzigen Vertreter dieser Polymethin-Farbstoffklasse. Nachfolgende Arbeiten über Verbindungen mit den Struktur-

elementen -P= und -As= konzentrierten sich vor allem auf das Studium der Chemie von Phospha- und Arsabenzol sowie deren Derivate (Übersichten siehe bei ^{3, 4, 5}).

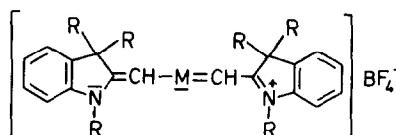
Nachdem uns kürzlich die Synthese eines zu 1 methinylogenen ⁶⁾ β -Phospha-trimethincyanin-Farbstoffes gelungen war ⁷⁾, berichten wir nun hier über die Darstellung eines zu 1 methinylogenen β -Arsa-trimethin-Farbstoffes 4. Setzt man das Enamin 2 ⁸⁾ mit Arsentribromid in Gegenwart von Triethylamin in Chloroform bei 25 °C um, so erhält man zunächst das Brom-bis(1,3,3-triethyl-



indolin-2-ylidenmethyl)arsin 3 (81 %) in Form feiner gelber Kristalle vom Schmp. 151 °C (Zers.). Die Umwandlung von 3 in 4 gelingt am einfachsten durch Alkylierung des in einem Ionisationsgleichgewicht vermutlich geringfügig vorhandenen Bromid-Ions mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat in Dichlormethan. Man erhält zunächst eine tiefblaue Lösung, aus der sich beim "Überschichten mit n-Pentan grüne, metallisch glänzende Kristalle ausscheiden (69 %), die nach der Entfernung von Kristall-Lösungsmittel bei ca. 194 °C (Zers.) schmelzen. Da sowohl 3 als auch 4 extrem hydrolyseempfindlich sind, wurden alle Versuche in absolut wasserfreien Lösungsmitteln unter Reinststickstoff durchgeführt. Die Konstitution von 3 und 4 wurde durch Elementaranalyse, UV/Vis-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren gesichert. Das längstwellige Absorptionsmaximum von 4 ist relativ zu dem des β-CH-Cyanins um 111 nm (3020 cm⁻¹) bathochrom verschoben (vgl. Tabelle 1).

Tab. 1. Längstwellige UV/Vis-Absorptionsmaxima von β-"Carbo"-, β-Aza-, β-Phospha- und β-Arsa-bis(1,3,3-trialkylindolin-2-yl)-trimethinium-tetrafluoroborat, gemessen in Chloroform.

M	R	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	$\epsilon \cdot 10^{-5}$	$\Delta \tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]
CH	CH ₃	18080	1.39	0
N	CH ₃	16610	1.14	1470
P 7)	CH ₃	17060	0.64	1020
As	C ₂ H ₅	15060	0.59	3020



Die langwellige Lichtabsorption von 4 und der für Polymethinchromophore charakteristische, außerordentlich große Extinktionskoeffizient weisen auf das Vorliegen eines typischen Trimethinium- π -Systems und damit auf die Einbeziehung des Arsenatoms in die Konjugation hin.

In der Reihe β-"Carbo"-, β-Aza-, β-Phospha- und β-Arsa-trimethincyanin weisen die ¹³C-chemischen Verschiebungen der α-Methin-C-Atome (i.e. 103.9, 128.8, 122.0 und 137.2 ppm) eine Korrelation mit den entsprechenden ¹³C-chemischen Verschiebungen der α-C-Atome von Benzol, Pyridin, Phosphabenzol und Arsabenzol ⁵⁾ auf.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Literatur: 1) K. Dimroth und P. Hofmann, Chem. Ber. 99, 1325 (1966). - 2) G. Märkl und F. Lieb, Tetrahedron Lett. 1967, 3489. - 3) K. Dimroth, Top. Curr. Chem. 38, 1 (1973). - 4) N. I. Shvetsov-Shilovskii et al., Russian Chem. Rev. 46, 514 (1977). - 5) A. J. Ashe, Acc. Chem. Res. 11, 153 (1978). - 6) Zum Methinylgie-Prinzip vgl. C. Reichardt und W. Mormann, Chem. Ber. 105, 1815 (1972). - 7) N. Gamon und C. Reichardt, Angew. Chem. 89, 418 (1977). - 8) G. Ciamician und G. Plancher, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29, 2476 (1896).

(Received in Germany 25 September 1978)