

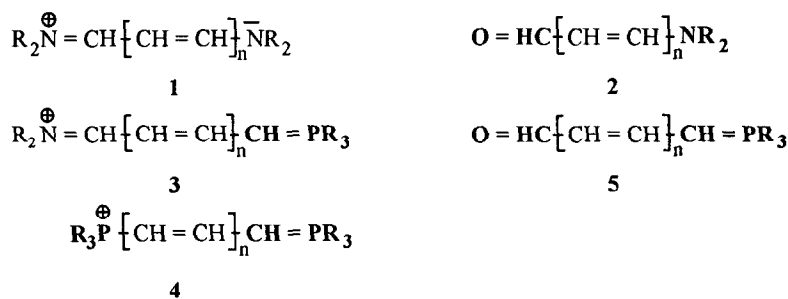
**$\lambda^5\sigma^4$ -Monophosphapolymethincyanine**  
 **$\lambda^5\sigma^4$ -Monophosphapolymethinmerocyanine**

G. Märkl\*, A. Rehberger, W. Schumann

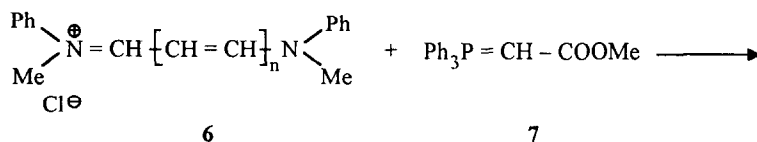
Institut für Organische Chemie der Universität D-93040 Regensburg

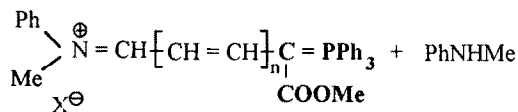
Summary: The title compounds have been obtained from polymethincyanines,  $\omega$ -dialkylaminopolyenals and the corresponding vinyl amidchlorides on treatment with triphenylcarbomethoxymethylene.

In den Polymethincyaninen **1** und den Polymethinmerocyaninen **2** lassen sich formal die Aminendgruppen austauschen durch Phosphinomethylenreste zu den  $\lambda^5\sigma^4$ -Monophosphapolymethincyaninen **3**, den  $\lambda^4\sigma^4$ ,  $\lambda^5\sigma^4$ -Diphosphapolymethincyaninen **4** und den  $\lambda^5\sigma^4$ -Monophosphapolymethinmerocyaninen **5**:

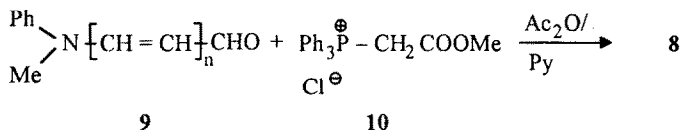


Während einige Vertreter der Diphosphapolymethincyanine **4** bereits beschrieben wurden<sup>1-4</sup>), ist von den  $\lambda^5\sigma^4$ -Monophosphapolymethincyaninen **3** bisher nur eine Verbindungsklasse mit den Endgruppen 1 $\lambda^5\sigma^4$ -Phosphafulven und N-Ethylbenzothiazol bekannt<sup>5</sup>). Verbindungen der Struktur **5** mit Ausnahme  $n = 0$  sind unseres Wissens bislang nicht bekannt. Wir berichten hier über allgemeine Synthesen der Monophosphapolymethincyanine **3** und der Monophosphapolymethinmerocyanine **5**. Die Polymethincyanine **6** reagieren mit Triphenylphosphincarbomethoxymethylen (**7**) in siedendem  $\text{CHCl}_3$  (Reaktionszeit 24 h) unter Austausch eines Aminrestes zu den  $\lambda^5\sigma^4$ -Triphenylphosphapolymethincyaninen **8** (Methode A):

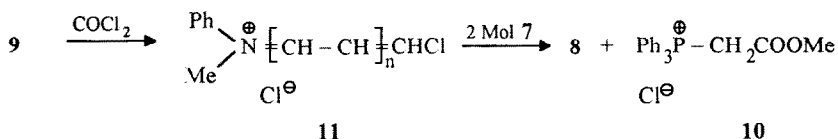


**8****8a**,  $n = 0$ ; **8b**,  $n = 1$ ; **8c**,  $n = 2$ ; **8d**,  $n = 3$ ;

In siedendem Acetanhydrid/Pyridin gelingt es, die Polymethinmerocyanine **9** direkt mit dem Carbomethoxymethylphosphoniumsalz **10** zu **8** zu kondensieren (Methode B):

**9****10**

Die aus den Merocyaninen **9** durch Umsetzung mit Phosgen zugänglichen, vinylogenen Amidchloride **11** (vinyloge Vilsmeier-Reagentien)<sup>6)</sup> reagieren mit 2 Mol Ylid **7** in siedendem  $\text{CHCl}_3$  ebenfalls zu **8** (Methode C):

**11****10**

**8a**,  $[\text{Ph}-\overset{\text{Me}}{\overset{\oplus}{\text{N}}}=\text{CH}-\overset{\text{COOMe}}{\text{C}}=\text{PPh}_3]\text{ClO}_4^{\ominus}$ , (Methode C: Edukt **11**,  $n = 0$ , Ausb. 68%; farblose Würfel ( $\text{CHCl}_3$ /Ether),  $\text{Fp} = 194\text{-}195^\circ \text{C}$ ; UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 274 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 4.350$ ); MS (Liquid SIMS ( $\text{Cs}^+$ ), Matrix: MNBA/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\text{K}^+ = 452.3$  (100%);  **$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , Tms, ppm):  $\delta = 6.82$  (d,  $=\text{CH}-$ ,  $^3\text{J}(\text{P},\text{H}) = 13.6 \text{ Hz}$ , E-Isomeres),  $\delta = 7.11$  (d,  $=\text{CH}-$ ,  $^3\text{J}(\text{P},\text{H}_a) = 4.9 \text{ Hz}$ , Z-Isomeres);  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (101.25 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 85%-ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.):  $\delta = 27.4 \text{ ppm}$ .

**8b**,  $[\text{Ph}-\overset{\text{Me}}{\overset{\oplus}{\text{N}}}=\text{CH}_c-\text{CH}_b=\text{CH}_a-\overset{\text{COOMe}}{\text{C}}=\text{PPh}_3]\text{ClO}_4^{\ominus}$ , Methode A: Edukt **6**,  $n = 1$ , Ausb. 53%; Methode B: Edukt **9**,  $n = 1$ , Ausb. 12%; Methode C: **11**;  $n = 1$ , Ausb. 56%, orangefarbene Nadeln ( $\text{CHCl}_3$ /Ether),  $\text{Fp} = 209\text{-}210^\circ \text{C}$ ; UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 386 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 56.200$ ); MS:  $\text{K}^+ = 478.7$  (85%);  **$^1\text{H-NMR}$** :  $\delta = 7.00$  (dd,  $\text{H}_a$ ,  $^3\text{J}(\text{P},\text{H}_a) = 18.2 \text{ Hz}$ ); 7.11-7.30 (m, 2H,  $\text{H}_b$ ,  $\text{H}_c$ );  **$^{31}\text{P-NMR}$** :  $\delta = 25.4 \text{ ppm}$ .

**8c**,  $[\text{Ph}-\overset{\text{Me}}{\overset{\oplus}{\text{N}}}=\text{CH}_c-\text{CH}_d=\text{CH}_c-\text{CH}_b=\text{CH}_a-\overset{\text{COOMe}}{\text{C}}=\text{PPh}_3]\text{ClO}_4^{\ominus}$ , Methode A: Edukt **6**,  $n = 2$  (König'sches Salz), Ausb. 63%; Methode B: Edukt **9**,  $n = 2$  (Zinke-Aldehyd), Ausb. 18%; Methode C: Edukt **11**,  $n = 2$ , Ausb. 63%; dunkelrote Nadeln ( $\text{MeOH/EtOH}$ ),  $\text{Fp} = 182\text{-}184^\circ \text{C}$ ; UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 490 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 91.800$ ); MS:  $\text{K}^+ = 504.4$  (100%);  **$^1\text{H-NMR}$** : 6.92 (dd,  $\text{H}_a$ ,  $^3\text{J}(\text{H}_a,\text{H}_b) = 12.9 \text{ Hz}$ ,  $^3\text{J}(\text{P},\text{H}_a) = 18.9 \text{ Hz}$ ); 7.15-7.48 (m,  $\text{H}_b$ ,  $\text{H}_c$ ,  $\text{H}_d$ ); 5.78 (dd,  $\text{H}_c$ ,  $^3\text{J}(\text{H}_d,\text{H}_c) = 12.1 \text{ Hz}$ );  **$^{31}\text{P-NMR}$** :  $\delta = 25.7 \text{ ppm}$ .

**8d**,  $[\text{Ph}-\overset{\text{Me}}{\overset{\oplus}{\text{N}}}=\text{CH}_g-\text{CH}_f=\text{CH}_e-\text{CH}_d=\text{CH}_c-\text{CH}_b=\text{CH}_a-\overset{\text{COOMe}}{\overset{|}{\text{C}}}=\text{PPh}_3]\text{ClO}_4^\ominus$ , Methode A: Edukt **6**,  $n = 3$ , Ausb. 68%; Methode B: Edukt **9**:  $n = 3$ , Ausb. 27%; Methode C: Edukt **11**,  $n = 3$ , Ausb. 53%; blaue Kristalle ( $\text{CHCl}_3/\text{Ethylacetat}/\text{Ether}$ ),  $F_p = 169\text{-}171^\circ\text{C}$ ; UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 587\text{ nm}$  ( $\epsilon = 87.700$ ); MS:  $\text{K}^+ = 530.4$  (100%); **<sup>1</sup>H-NMR**: 6.84 (dd,  $\text{H}_a$ ,  $^3J(\text{H}_a, \text{H}_b) = 12.2\text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{P}, \text{H}_a) = 19.6\text{ Hz}$ ), 6.59-6.72, 7.12-7.21 (m,  $\text{H}_b, \text{H}_c, \text{H}_d, \text{H}_e$ ), 6.29 (dd,  $\text{H}_f$ ,  $^3J(\text{H}_c, \text{H}_f) = 13.2\text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{H}_f, \text{H}_g) = 12.3\text{ Hz}$ ), 5.72 (dd,  $\text{H}_g$ ,  $^3J(\text{H}_f, \text{H}_g) = 12.3\text{ Hz}$ ); **<sup>31</sup>P-NMR**:  $\delta = 25.7\text{ ppm}$ .

Abb. 1 zeigt die UV/ VIS-Spektren der Phosphapolymermethincyanine **8**,  $n = 0$  bis 3, in Tab. 1 werden die Werte mit denen der Polymethincyanine **1** ( $\text{NR}_2 = \text{NHC}_6\text{H}_5$ )<sup>7)</sup> verglichen:

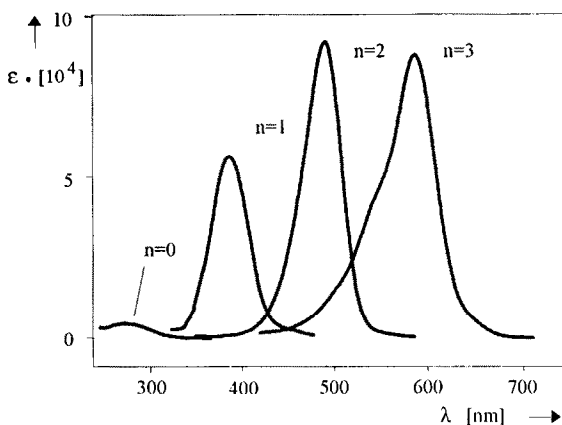


Abb. 1: UV/VIS-Spektren von **8a** - **8d**

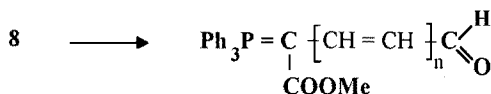
| <b>8</b>            | $\lambda_{\text{max}}$<br>[nm] | $\Delta\lambda$<br>[nm] |
|---------------------|--------------------------------|-------------------------|
| <b>8a</b> , $n = 0$ | 274                            | 112                     |
| <b>8b</b> , $n = 1$ | 386                            | 104                     |
| <b>8b</b> , $n = 2$ | 490                            | 97                      |
| <b>8d</b> , $n = 3$ | 587                            |                         |

| <b>1</b>            | $\lambda_{\text{max}}$<br>[nm] | $\Delta\lambda$<br>[nm] |
|---------------------|--------------------------------|-------------------------|
| <b>1b</b> , $n = 1$ | 382                            | 103                     |
| <b>1c</b> , $n = 2$ | 485                            | 105                     |
| <b>1d</b> , $n = 3$ | 590                            |                         |

Tab. 1

Die langwelligsten Absorptionsmaxima der Phosphapolymermethincyanine **8** zeigen bathochrome Verschiebungen von 97-112 nm/Doppelbindung, die  $\lambda_{\text{max}}$ -Werte sind also wie bei den Cyaninfarbstoffen proportional  $n$  ( $\lambda_{\text{max}} = k n + k'$ )<sup>8)</sup>. Die Solvatochromieeffekte von **8** sind gering (z.B.  $\lambda_{\text{max}}$  **8d**: MeOH: 581 nm;  $\text{CH}_3\text{CN}$ : 578 nm; Pyridin: 593 nm;  $\text{CHCl}_3$ : 587 nm;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : 585 nm). Interessanterweise besitzen die Phosphapolymermethincyanine **8** und die Polymethincyanine **1** ( $\text{NR}_2 = \text{NHC}_6\text{H}_5$ ) fast übereinstimmende Absorptionsmaxima, wenn man **1** und **8** mit gleichen  $n$ -Werten vergleicht (Tab. 1).

Die Hydrolyse der Phosphapolymermethincyanine **8** ( $\text{KOH}/\text{MeOH}$ , RT, 12 h) liefert die Monophosphapolymermethinmerocyanine **11**:



**11**

**11a**,  $n = 0$ ; **11b**,  $n = 1$ ; **11c**,  $n = 2$ ; **11d**,  $n = 3$ ;

**11a**<sup>9)</sup>,  $\text{Ph}_3\text{P}=\overset{\text{COOMe}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CHO}$ , farblose Würfel ( $\text{CHCl}_3/\text{Ether}$ ),  $F_p = 158\text{-}160^\circ\text{C}$ ; Ausb. 90%; UV (MeOH):  $\lambda_{\text{max}} = 220\text{ nm}$  ( $\epsilon = 27.600$ ); **<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , Tms, ppm):  $\delta = 9.82$  (s, 1H, CHO), 3.47 (s,

3H, OCH<sub>3</sub>); MS (EI/70 eV):  $m/z = 362$  ( $M^+$ , 7%); <sup>31</sup>P-NMR (101.25 MHz, 85%-ige H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.):  $\delta = 16.9$  ppm; IR (KBr) [cm<sup>-1</sup>]: 1670 (s, v (CH=O)), 1630 (s, v (COOCH<sub>3</sub>)).

COOMe  
|

**11b**, Ph<sub>3</sub>P = C - CH = CH - CHO, schwach gelbe Nadeln (Ethylacetat), Fp = 204-205° C; Ausb. 63%; UV (MeOH):  $\lambda_{\max} = 340$  nm ( $\epsilon = 57.700$ ); MS:  $m/z = 388$  ( $M^+$ , 9%); <sup>1</sup>H-NMR: 9.81 (d, 1H, <sup>3</sup>J(CHO, H) = 8.40 Hz, CHO), 6.68-6.55 (m, 2H, -CH=CH-); 3.50 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta = 23.4$  ppm; IR (KBr) [cm<sup>-1</sup>]: 1710, 1730 (m, v (COOCH<sub>3</sub>)), 1650 (s, v (CHO)).

COOMe  
|

**11c**, Ph<sub>3</sub>P = C - CH<sub>a</sub> = CH<sub>b</sub> - CH<sub>c</sub> = CH<sub>d</sub> - CHO, gelbe Nadeln (Ethylacetat), Fp = 194-196° C; Ausb. 65%; UV (MeOH):  $\lambda_{\max} = 424$  nm ( $\epsilon = 73.500$ ); MS:  $m/z = 415$  ( $M^+$ , 1%); <sup>1</sup>H-NMR: 9.20 (d, <sup>3</sup>J(CHO, H<sub>d</sub>) = 8.40 Hz, CHO); 6.97-6.74 (m, H<sub>b</sub>, H<sub>c</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>a</sub>, H<sub>b</sub>) = 13.0 Hz, <sup>3</sup>J(H<sub>c</sub>, H<sub>d</sub>) = 13.7 Hz); 6.22 (dd, H<sub>a</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>a</sub>, H<sub>b</sub>) = 12.9 Hz, <sup>3</sup>J(P, H<sub>a</sub>) = 17.9 Hz); 5.81 (dd, H<sub>d</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>d</sub>, H<sub>c</sub>) = 8.3 Hz); 3.43 (s, OCH<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta = 29.7$  ppm; IR (KBr) [cm<sup>-1</sup>]: 1710, 1730 (m, v (COOCH<sub>3</sub>)), 1650 (m, v (CHO)).

COOMe  
|

**11d**, Ph<sub>3</sub>P = C - CH<sub>a</sub> = CH<sub>b</sub> - CH<sub>c</sub> = CH<sub>d</sub> - CH<sub>e</sub> = CH<sub>f</sub> - CHO, dunkelbraune Nadeln (Ethylacetat), Fp = 202-204° C; Ausb. 69%; MS:  $m/z = 440.5$  ( $M^+$ , 0.1 %); UV (MeOH):  $\lambda_{\max} = 472$  nm ( $\epsilon = 44.400$ ); <sup>1</sup>H-NMR: 9.25 (d, 1H, <sup>3</sup>J(H<sub>f</sub>, CHO) = 8.3 Hz, CHO); 7.02 (dd, 1H, <sup>3</sup>J(H, H) = 14.6 Hz), 6.83 (dd, 1H, <sup>3</sup>J(H, H) = 14.3 Hz), 6.42 (dd, 1H, <sup>3</sup>J(H, H) = 14.0 Hz), 6.13-5.97 (m, 2H), 5.89 (dd, 1H, <sup>3</sup>J(H, H) = 14.5 Hz), 3.42 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); IR (KBr) [cm<sup>-1</sup>]: 1710, 1730 (m, v (COOCH<sub>3</sub>)), 1655 (m, v (CHO)).

Wie zu erwarten war, sind die  $\lambda_{\max}$ -Werte der Monophosphapolymerocyanine **11** (**11a**:  $\lambda_{\max} = 220$  nm ( $\epsilon = 27.600$ ); **11b**: 340 nm (57.700); **11c**: 424 nm (73.500); **11d**: 472 nm (44.000)) im Gegensatz zu **8** nicht proportional der Zahl der Doppelbindungen.

#### Literatur:

- 1) H. Depoorter, J. Nys, A. van Dormael, Tetrahedron Lett. **1961**, 6, 199; Bull. Soc. Chim. Belg. **1964**, 73, 921; Chimia, **1961**, 15, 67.
- 2) G. Märkl, Habilitationsschrift Universität Würzburg 1964; S. Hünig, "Neuere farbige Systeme" in: Optische Anregung organischer Systeme, Verlag Chemie, Weinheim, **1966**, S. 184.
- 3) H. Schmidbaur, Ch. Paschalidis, O. Steigelbaum, G. Müller, Angew. Chem. **1989**, 101, 1739; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1989**, 28, 1700; H.-J. Bestmann, L. Kisielowski, Tetrahedron Lett. **1990**, 31, 3301.
- 4) A. Schmidpeter, G. Jochem, ibid. **1992**, 33, 471.
- 5) L.G.S. Brooker, Rev. Mod. Physics **1942**, 14, 275.
- 6) H. H. Bosshard, M. Mory, M. Schmid, H. Zollinger, Helv. Chim. Acta **1959**, 42, 1653; H.E. Nikolajewski, S. Dähne, Chem. Ber. **1967**, 100, 2616.
- 7) L.G.S. Brooker, F.L. White, G.H. Keyes, C.P. Smyth, R.F. Oesler, J. Am. Chem. Soc. **1941**, 63, 3192;
- 8) siehe z. B. H.A. Staab, "Einführung in die theoretische organische Chemie", Verlag Chemie, 1959, S. 323-330; daselbst weitere Literatur.
- 9) G. Märkl, Tetrahedron Lett. **1962**, 22, 1027.

(Received in Germany 3 August 1993; accepted 9 September 1993)