

LCAO-MO-BERECHNUNGEN AN SCHWEFELHALTIGEN π -ELEKTRONENSYSTEMEN – XXXIII^a

ZUM ABSORPTIONSVERHALTEN VON SCHWEFELHETEROCYCLISCHEN POLYMETHINFARBSTOFFEN^b

J. FABIAN und H. HARTMANN*

Sektion Chemie der Technischen Universität Dresden, DDR

(Received in Germany 17 November 1972; received in the UK for publication 19 March 1973)

Zusammenfassung—Die langwelligen Absorptionen von ionischen schwefelhaltigen Polymethin-farbstoffen wurden einerseits nach dem Konzept der iso- π -elektronischen Strukturen und andererseits nach dem Konzept der farbbestimmenden Polymethinkette untersucht. Die Grenzen beider Betrachtungsweisen werden aufgezeigt. Durch quantenchemische π -Methoden lassen sich die Zusammenhänge zwischen Farbe und Konstitution interpretieren.

Abstract—The long-wavelength absorptions of ionic sulfur-containing polymethine-dyes have been measured and are here discussed using the concepts of (a) iso- π -electron-count and (b) color-determining factors in polymethine chains. The limits of both are indicated and the relationships between colour and constitution are interpreted within the framework of quantumchemical π -methods.

Bei der Suche nach neuen Farbstoffsystemen sowie bei der Klassifizierung bekannter Farbstoffe ist die Kenntnis farbbestimmender Strukturen von beträchtlichem Wert. Aufgrund der Mannigfaltigkeit organischer Farbstoffe ist es aber nicht immer möglich, diese Strukturen eindeutig anzugeben. Während die Synthese und Abwandlung chromophorer Systeme meist mit beträchtlichen präparativen Aufwand verbunden ist, erlauben theoretische Verfahren mit relativ kleinem Rechenaufwand farbgebende Strukturen in beliebigen organischen Farbstoffen zu erfassen und zu charakterisieren. So ist am Beispiel Indigo richtig angegeben worden,¹ welches das farbbestimmende Strukturelement ist.

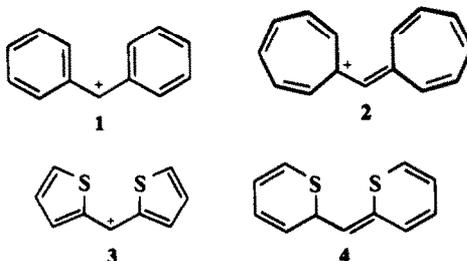
Über PPP-Berechnungen schwefelhaltiger π -Elektronenstrukturen liegen heute einige Erfahrungen vor.² Es können deshalb jetzt schwefelhaltige Polymethinfarbstoffe hinsichtlich der chromophoren Strukturen untersucht werden.

Für das Auffinden der farbbestimmenden Strukturen eines Polymethinfarbstoffes lassen sich zwei verschiedene Wege beschreiten: Einmal sind die einzelnen Typen aus topologisch äquivalenten Kohlenwasserstoffen mit gleicher π -Elektronenzahl herleitbar, indem anstelle einer

oder mehrerer CC-Doppelbindungen σ -bivalente Schwefelatome treten (Konzept der iso- π -elektronischen Strukturen). Aus dem carbocyclischen Diphenyl-methiniumion 1 und dem Ditropylo-methiniumion 2 ergeben sich so die heterocyclischen Polymethine 3 bis 7, während aus den hypothetischen Carbanionen 8 und 9 die schwefelhaltigen anionischen Polymethine 10 bis 12 hervorgehen.

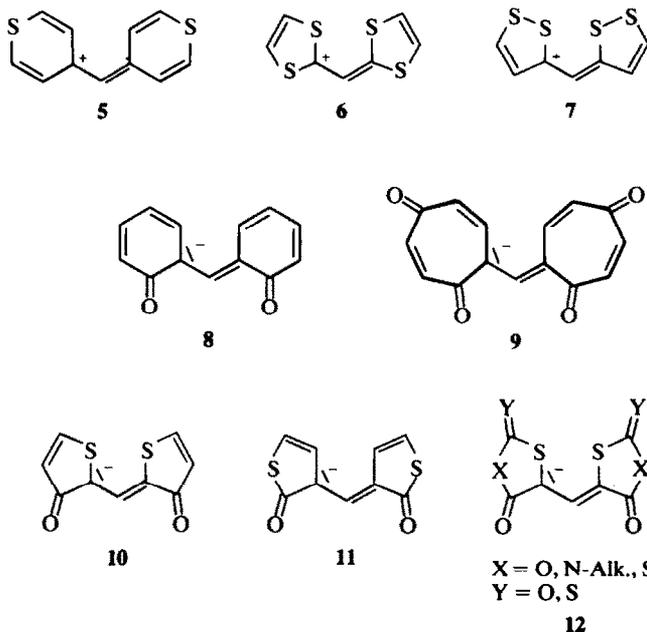
In einer anderen Systematik werden in den Verbindungen 3 bis 7 und 10 bis 12 substituierte bzw. verbrückte Polymethinketten gesehen (Konzept der gekoppelten Strukturen). Nach Dähne³ sind Polymethinketten als die farbgebenden Strukturen organischer Farbstoffe anzusehen.

Während das erste Konzept den Nachteil hat, dass nicht alle hier interessierenden carbocyclischen Strukturen bekannt sind, bleibt das zweite nicht ohne Willkür. So läßt sich 4 als ein C-S-verbrücktes Undecamethiniumion 4a oder auch

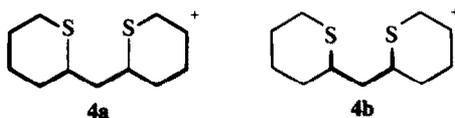


^aXXXII. Mitteilung dieser Serie: J. Fabian, *Z. Chem.* 13, 26 (1973).

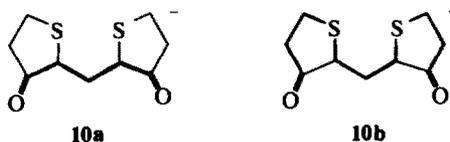
^b19. Mitteilung über *Heterocyclische Farbstoffe*; 18. Mitt.: H. Hartmann, *Tetrahedron Letters* 3977 (1972).



als ein C,S-verbrücktes Trimethiniumion **4b** auffassen:



Ähnlich kann das Anion **10** als verbrücktes Oxonol **10a** betrachtet werden oder aber als ein C,C-verbrücktes Oxonol **10b**, in das zwei Heteroatome eingebaut sind:



In der nachfolgenden Betrachtung soll gezeigt werden, ob und inwieweit die einzelnen Konzepte für die Klassifizierung und Charakterisierung schwefelhaltiger Polymethinfarbstoffe geeignet sind. Das Erkennen farbgebender Polymethinstrukturen wird durch die charakteristische Elektronenverteilung der Polymethine erleichtert.^{3,4}

Durchführung der Berechnungen

Die Berechnungen wurden in PPP-Näherung mit der früher angegebenen Parametrisierung durchgeführt.⁵⁻⁷ Für die Konfigurationswechselwirkung fanden maximal 16 monoangeregte Zustände Berücksichtigung. Einige Ergebnisse sind in Tabelle 1 und den Abb 1-6 zusammen-

gestellt. Zu den Berechnungen dienten Programme, die dankenswerterweise von Dr. Kvasnička und Dr. Pancir (Arbeitsgruppe Dr. Zahradnik, CSAV Prag) zur Verfügung gestellt wurden.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Schwefelheterocyclische Polymethinfarbstoffe als iso- π -elektronische Polymethiniumionen

Während die Spektren von Schwefelheterocyclen in der Regel sehr ähnlich denen der entsprechenden iso- π -elektronischen Kohlenwasserstoffe sind,⁸ kommt diese Beziehung bei den hier betrachteten Farbstoffen weniger klar zum Ausdruck. So wird das Spektrum von **1** durch eine langwellige intensive Absorptionsbande bei 441 nm bestimmt,⁹ die nach den PPP-Berechnungen durch drei π - π^* -Übergänge zustande kommt (Abb 1).

Eine Substitution von zwei der Doppelbindungen in **1** durch σ -bivalente Schwefelatome führt zum Bis-thienylmonomethiniumion **3**. Für dieses Ion wird aber eine Aufspaltung der langwelligen Absorptionsbande erwartet (Abb 1), die sich auch im Experiment überzeugend nachweisen läßt (Abb 2).

Auch für das Ditypylo-methiniumion **2** werden drei nahe beieinanderliegende, langwellige Übergänge berechnet, die dessen Farbbande bestimmen sollten. Diese Verbindung ist bisher noch nicht bekannt, wohl aber die vinyloge Verbindung,¹¹ deren Absorptionsmaximum bei 608 nm liegt und in guter Übereinstimmung mit dem Experiment zu 611 nm berechnet wird.

Generell verringert sich für die schwefelhaltigen Monomethine **4** bis **7** die Zahl der energiearmen

Tabelle 1. Berechnete und experimentelle Absorptionen von Polymethiniumionen

Verbindung	n	Absorptionen λ^{\max} in nm		Verbindung	n	Absorptionen λ^{\max} in nm	
		ber.	exp.			ber.	exp.
	1	287	299 ^a		1	306	333 ^f
	3	372			3	391	414
	5	457			5	468	
	7	540			7	542	
	9	619			9	615	
	1	229	225 ^b		1	165	
	3	309	311		3	273	267-5 ^g
	5	402	410		5	363	362.5
	7	489	513		7	443	455
	9	576	625		9	518	547.5
	1	308	305 ^c		1	539	540 ^h
	3	386	396		3	599	613
	5	461	473		5	662	714
	7	539	550				
	9	611	626				
	1	426	441 ^d		1	447	453 ⁱ
	3	486	498		3	535	532
	5	545	561		5	635	630
	7	604	622				
	9	661	688				
	1	435	424 ^e				
	3	521	556				
	5	603	649				

^aDithioessigsäure in Schwefelsäure;²⁵ Absorptionsmaximum des Bis(äthyl-mercapto)monomethiniumions in Schwefelsäure: 313 nm, des Bis(äthyl-mercapto)trimethiniumions in Schwefelsäure: 407 nm.

^baus Lit. 14.

^caus Lit. 24.

^daus Lit. 9.

^eaus Lit. 22.

^fDithioessigsäure in wäßriger Alkali.²⁵

^gaus Lit. 15.

^haus Lit. 26.

ⁱaus Lit. 27.

Anregungszustände. Hier sollten die Farbbanden jeweils nur durch *einen* π - π^* -Übergang bestimmt sein (Abb 1). Vergleicht man die Absorptionsbereiche untereinander, so stellt man eine weitgehende Analogie fest. Ein ähnliches Absorptionsspektrum haben nach Abb 1 beispielsweise Verbindungen der Struktur 6 und 7, wobei für 7 richtig längerwellige Absorptionen erwartet werden (Abb 2).

Nach den Berechnungen nehmen solche Strukturen in ihrem Absorptionsverhalten eine Sonderstellung ein, die zwar *iso*- π -elektronisch und topologisch den vorgenannten Verbindungen äquivalent sind, nicht aber durch eine Kekulé-Struktur mit nur *einer* positiven Ladung ange-

geben werden können (vgl. z.B. die drei letzten der in Abb 1 angegebenen Molekülstrukturen). Strukturen dieses Typs absorbieren nach den Berechnungen extrem langwellig und zeigen nur untereinander Beziehungen in den spektralen Absorptionen.

Zu weitgehend entsprechenden Aussagen führte ein Vergleich der berechneten Spektralübergänge *iso*- π -elektronischer Oxonole, die sich von 8 und 9 ableiten (Abb 3). Hier sind die Änderungen in den spektralen Eigenschaften innerhalb der Verbindungen mit Kekulé-Struktur grösser.

Aus den vergleichenden Betrachtungen ergibt sich, daß das in der Spektroskopie der Schwefelheterocyclen fruchtbare Konzept der *iso*- π -

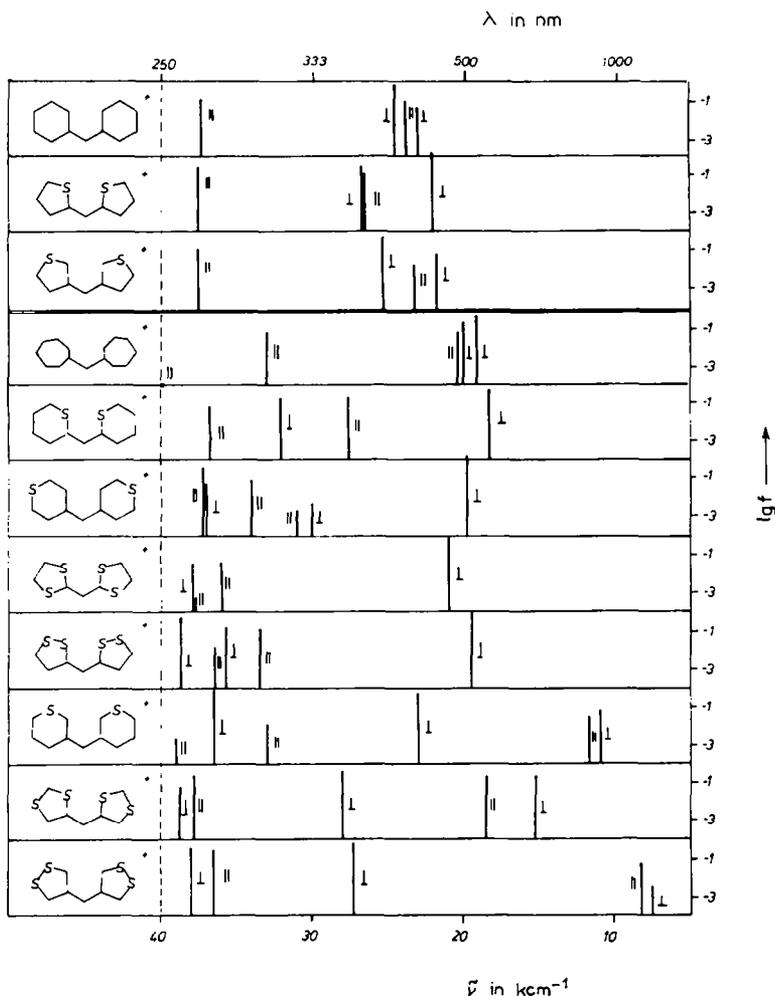


Abb 1. Berechnete Wellenzahlen der $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergänge und Logarithmen der Oszillatorenstärken für iso- π -elektronische Diphenyl-methinium- und Ditropylo-methiniumionen.

elektronischen Strukturen auf schwefelhaltige Polymethiniumionen nur begrenzt anwendbar ist.

$(n + 3) \pi$ -Elektronen



13

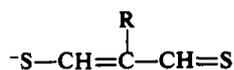
Schwefelheterocyclische Polymethinfarbstoffe als verbrückte kettenartige Polymethinkationen

Für Polymethine der Struktur 13 lässt sich in HMO-Näherung ein "idealer Polymethinzustand" streng definieren.¹² Er ist durch eine bestimmte Ladungsalternierung entlang der Kette und einen vollständigen Bindungsausgleich charakterisiert. Die Übergangsdichten des 1-1'-Übergangs symmetrischer Polymethine verhalten sich antisymmetrisch zur Spiegelebene und besitzen für alle Atome beider Molekülhälften jeweils das gleiche Vorzeichen. Schwefelhaltige Polymethine kommen diesem Idealzustand nahe, zeichnen sich jedoch durch größere Absorptionswellenlängen und -intensitäten aus.¹³

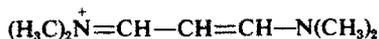
Die spektralen Absorptionen der Trimethiniumionen 14 und 15 werden in PPP-Näherung befriedigend berechnet. Diese Verbindungen absorbieren längerwellig als das Trimethincyanin 16 und das Trimethinoxonol 17 (vgl. Abb 4).



14



15

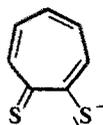


16

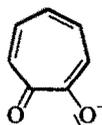


17

Die Brauchbarkeit der PPP-Näherung wird auch mit der Berechnung des Dithiotropolon-anions 18 unterstrichen, das sich als C,C-verbrücktes Heptamethin auffassen lässt.



18



19

Im Einklang mit der Theorie ändert sich die spektrale Charakteristik mit der Verbrückung, wobei die Absorptionen von 18 gegenüber dem sauerstoffanalogen Anion 19 ins Langwellige rücken (Abb 4).

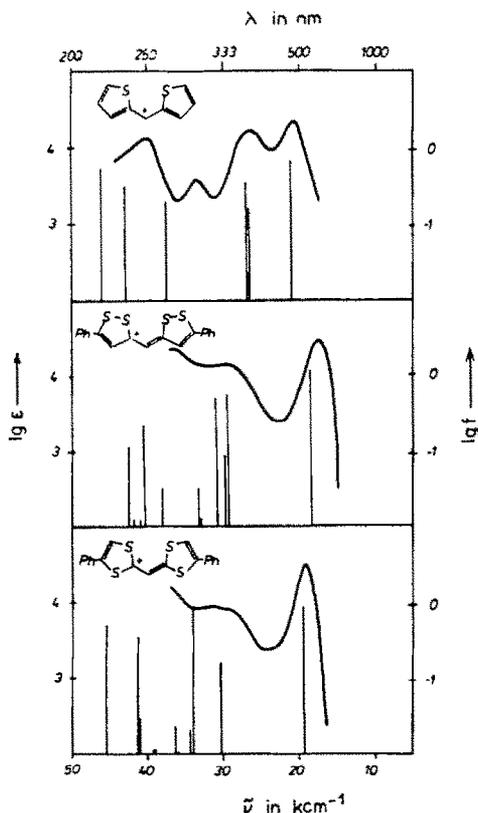


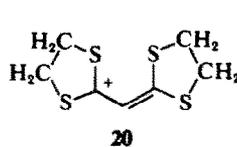
Abb 2. Berechnete π - π^* -Übergänge und experimentelle Absorptionsspektren von 3 (in Schwefelsäure),¹⁰ 4,4'-Diphenyl-6 und 5,5'-Diphenyl-7 (beide in Dimethylformamid).

Die befriedigende Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Spektraldaten bei schwefelhaltigen Polymethiniumionen ermutigte zu Versuchen, heterocyclische Polymethine in PPP-Näherung zu untersuchen. Die chromophoren Teilstrukturen sind jeweils in der gleichen Geometrie berechnet worden, die für das Gesamtchromophore angenommen wurde.

An Abb 5 sind die Ergebnisse für einige Polymethiniumkationen wiedergegeben. Nach dem Moleküldiagramm ist das Elektronensystem von 3 (vgl. *D* in Abb 5) weder als verbrücktes Trimethin *A* noch als entsprechendes Nonamethin *E* zu betrachten. Auch die Übergangsdichten zeigen nicht die für acyclische Polymethinstrukturen charakteristische Sequenz. Die Absorptionswellenlänge, die für 3 bei 457 nm gegenüber 487 nm im Experiment¹⁰ berechnet wird, liegt bei bedeutend kleineren Wellenlängen als beim Nonamethin *E* und bei größeren als beim Trimethin *A*.

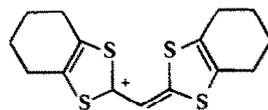
Somit ergibt sich, dass das π -System des Bis-thienyl-methiniumions mit seinen cyclischen Endgruppen selbst als charakteristischer Chromophor betrachtet werden muss.

Eine vergleichende Untersuchung führt für die Verbindung 6 zu einer ähnlichen Aussage. Obwohl die π -Bindungsordnungen wenig ausgeglichen sind und die CC-Bindungen in den heterocyclischen Endgruppen einen starken Doppelbindungscharakter besitzen (vgl. *C*), erweist sich 6 nach den Übergangsdichten als typisches Polymethin. Die längerwellige Absorption dieser Verbindung gegenüber 13 ist weniger auf die zwei zusätzlichen gekreuzt-konjugierten Schwefelatome des Trimethins zurückzuführen (*B*) als auf die verbrückenden Doppelbindungen. Diese Bindungen sind somit als Teil des chromophoren Systems von 6 anzusehen. Für diese Befunde sprechen auch experimentelle Untersuchungen an der nicht durchkonjugierten Verbindung 20, für die eine kürzerwellige Absorption als für die substituierten Vertreter von 6, wie 21 und 22, gefunden wurden:



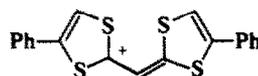
20

$\lambda^{\text{max.}} = 420 \text{ nm}^{18}$
(in Eisessig)



21

$\lambda^{\text{max.}} = 521 \text{ nm}$
(in Methylenchlorid)



22

$\lambda^{\text{max.}} = 525 \text{ nm}$
(in Methylenchlorid)

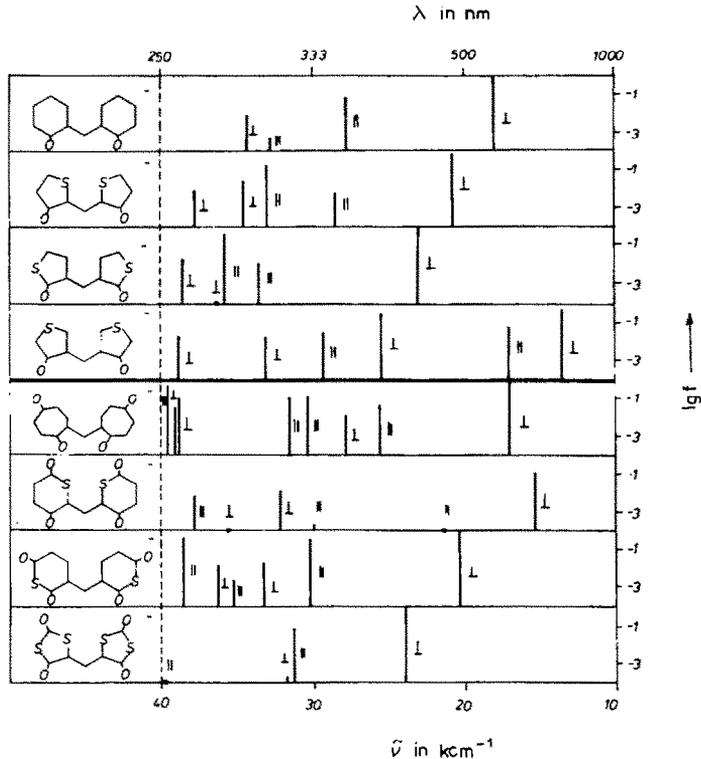
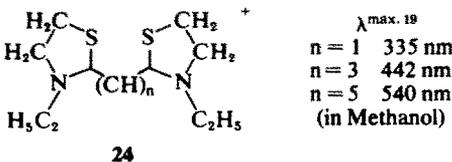
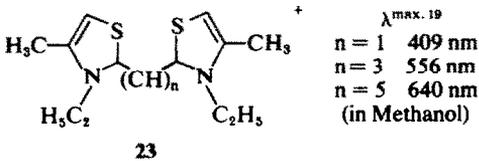


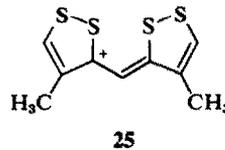
Abb 3. Berechnete Wellenzahlen der π - π^* -Übergänge und Logarithmen der Oszillatorenstärke für iso- π -elektronische Oxonole.

Die Bedeutung der durchgehenden Konjugation für die chromophoren Eigenschaften ähnlich gebauter Verbindungen zeigt sich auch bei heteroanalogen Vertretern:



Für die Interpretation der Farbe von 7 lässt sich das Konzept einer farbbebestimmenden Polymethinkette noch einigermaßen anwenden. Die π -Bindungsordnungen der S-S-Bindungen sind klein (Abb 5, F). Da auch der Einfluß der zentralen Schwefelatome auf die Absorptionswellenlänge gering bleibt (berechnetes Maximum für eine Struktur mit aufgebrochener S-S-Bindung 505 nm),

wird die Farbbande offenbar hauptsächlich durch das Heptamethiniumion I bestimmt. Im Einklang mit der Theorie absorbieren auch die Bis-1,2-dithiolo-monomethiniumionen 25 und 26 bei längeren Wellenlängen als die iso- π -elektronischen 1,3-Verbindungen 21 und 22.



Wiederum in keiner Beziehung zu den Strukturelementen Trimethin (A) und Undecamethin (H) stehen die chromophoren Eigenschaften des Bis-thiopyrolo-methiniumions (G). Der Schwefel betätigt in den heterocyclischen Endgruppen dieser Verbindung beide Valenzen gleichermaßen. Das Monomethin der Struktur G ist bisher nicht bekannt, wohl aber die Dibenzoverbindung 27. Ihr Absorptionsmaximum bei 578 nm wird in guter Näherung auch rechnerisch erhalten (ber.: 556 nm).

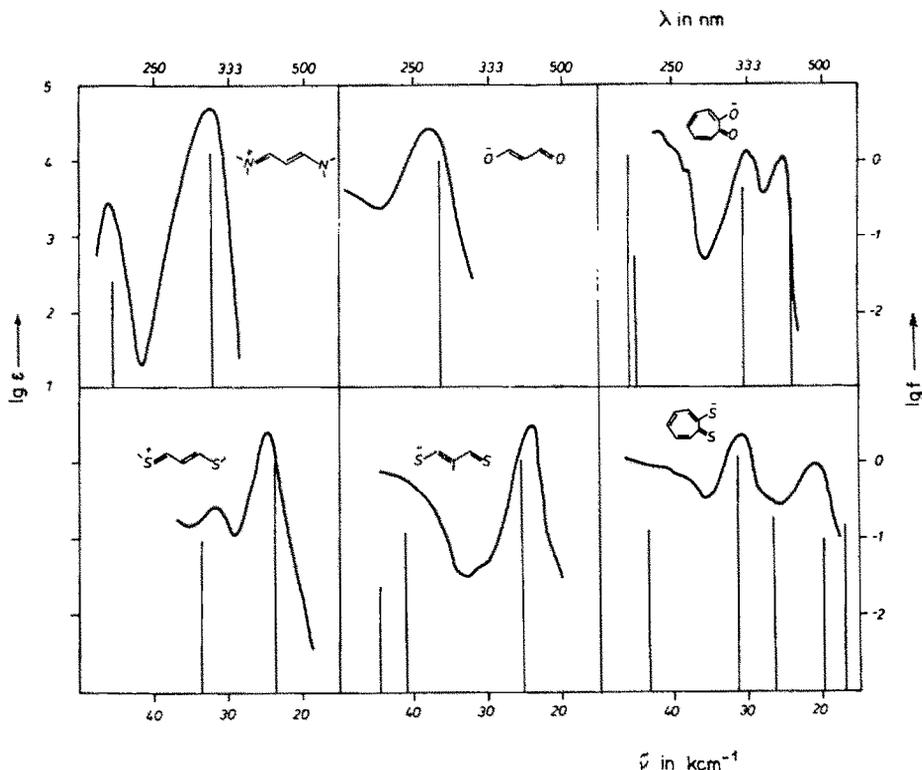
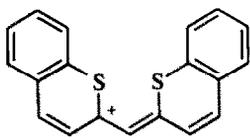
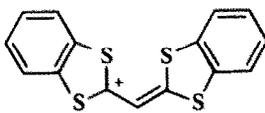


Abb 4. Berechnete π - π^* -Übergänge für die Trimethiniumionen 14–17 sowie die Tropolonanionen 18 und 19 und gemessene Absorptionsspektren (14 in Schwefelsäure, 15 in Äthanol, 16 in Äthanol,¹⁴ 17 in Dimethylformamid,¹⁵ 18 in Methanol,¹⁶ 19 in Äthanol;¹⁷ 14, 15 und 18 wurden nicht in reiner Form isoliert).



27
 $\lambda_{\text{max.}} = 578 \text{ nm}^{20}$
(in Äthanol)



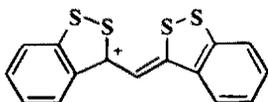
28
 $\lambda_{\text{max.}} = 504 \text{ nm}^{18}$
(in Eisessig)

Absorptionsdaten von 28–30 mit denen für 21, 23 bzw. 25).

Ein Versuch, 27 und 28 als schwefelverbrücktes Diphenyl-mercapto-trimethinium- bzw. Diphenyl-heptamethiniumion aufzufassen, führt zu keinem überzeugenden Modell für die chromophoren Eigenschaften dieser Verbindungen. Der Schwefel koppelt in diesen Systemen relativ stark, so daß die jeweilige Polymethinkette nicht als farbgebende Struktur betrachtet werden kann (Abb 5, K und M)

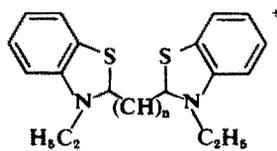
Nach der Theorie bringt die Benzanellierung in diesen und den vorgenannten Fällen keine nennenswerte Verschiebung der Absorptionsbande nach längeren Wellenlängen. Für 6 wird sogar ein hypsochromer Effekt erwartet (J gegenüber C). Der geringe Einfluss der Anellierung auf die Farb-
bande läßt sich experimentell bestätigen (vgl.

Schon länger ist bekannt, dass die Verbindungen 30 und 31 kürzerwellig absorbieren als 28. Durch die PPP-Berechnungen wird der hypsochrome Effekt der Heteroatome wiedergegeben (Q und R gegenüber J). Der gleiche Effekt tritt auch bei den acyclischen gekreuzt-konjugierten Strukturen



29

$\lambda_{\text{max.}} = 573 \text{ nm}^{21}$
(in Methylchlorid)

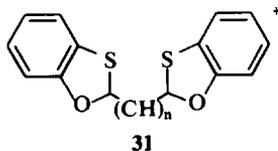


30

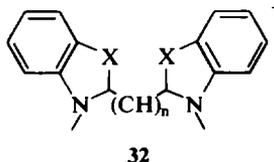
$\lambda_{\text{max. 22}}$
n = 1 424 nm
n = 3 556 nm
n = 5 646 nm
n = 7 747 nm
(in Methanol)

auf (*N* und *O* gegenüber *B*). Die experimentellen Ergebnisse stehen, soweit sie bis heute vorliegen, mit diesem theoretischen Befund im Einklang (vgl. Spektraldaten von **24** und denen von **20**).

methin nicht verständlich. Dieser Effekt ist, wie in der nachstehenden Arbeit gezeigt wird, auf eine intramolekulare S,S-Wechselwirkung zurückzuführen.



$\lambda^{\max. 18}$
 $n = 1$ 440 nm
 $n = 3$ 558 nm
 (in Eisessig)



Für die homologen Polymethine **30** bis **32** ($n = 3, 5, 7$ usw.) ergaben sich über die farbbestimmenden Teilchromophore sehr ähnliche Aussagen über die Monomethine. Die Absorptionsbande ist im wesentlichen von der Polymethinkette einschließlich der heterocyclischen Endgruppen bestimmt. Es wird ein annähernd konstanter Vinylensprung für aufeinanderfolgende Vertreter einer Reihe erhalten (Tabelle 1). Abgesehen davon, dass die Absorptionen längerer Polymethine bei zu kleinen Wellenlängen berechnet werden, wird auch im hier benutzten PPP-Verfahren die Anomalie im Vinylensprung vom Monomethin zum Tri-

Schwefelheterocyclische Polymethinfarbstoffe als verbrückte kettenartige Polymethinanonien

Bei den Berechnungen der Absorptionen der hier interessierenden Oxonole wurde für alle Verbindungen die *00-trans*-Anordnung zugrunde gelegt. Obwohl NMR-Untersuchungen an **33**²⁸ mit dieser Konfiguration im Einklang stehen, kann die ebenfalls symmetrische *00-cis*-Anordnung nicht ausgeschlossen werden. Sie ist allerdings aus sterischen Gründen weniger wahrscheinlich.

Die Zuordnung der langwelligen Absorptionen der Oxonole zu farbbestimmenden Teilstrukturen wird in Abb 6 untersucht. Die Substitution der

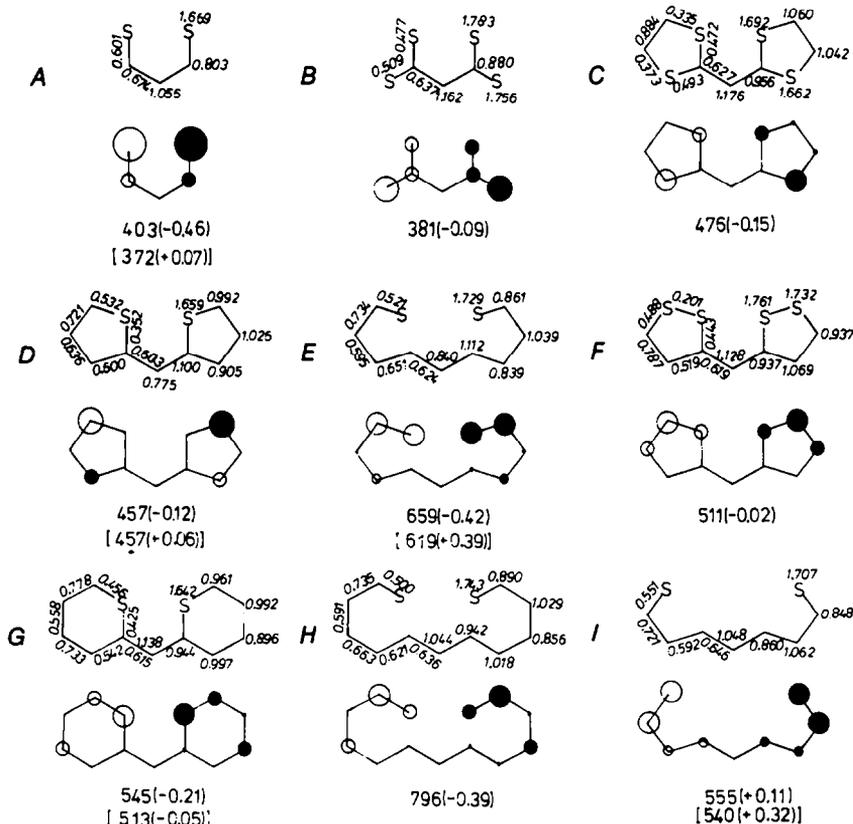


Abb 5(a).

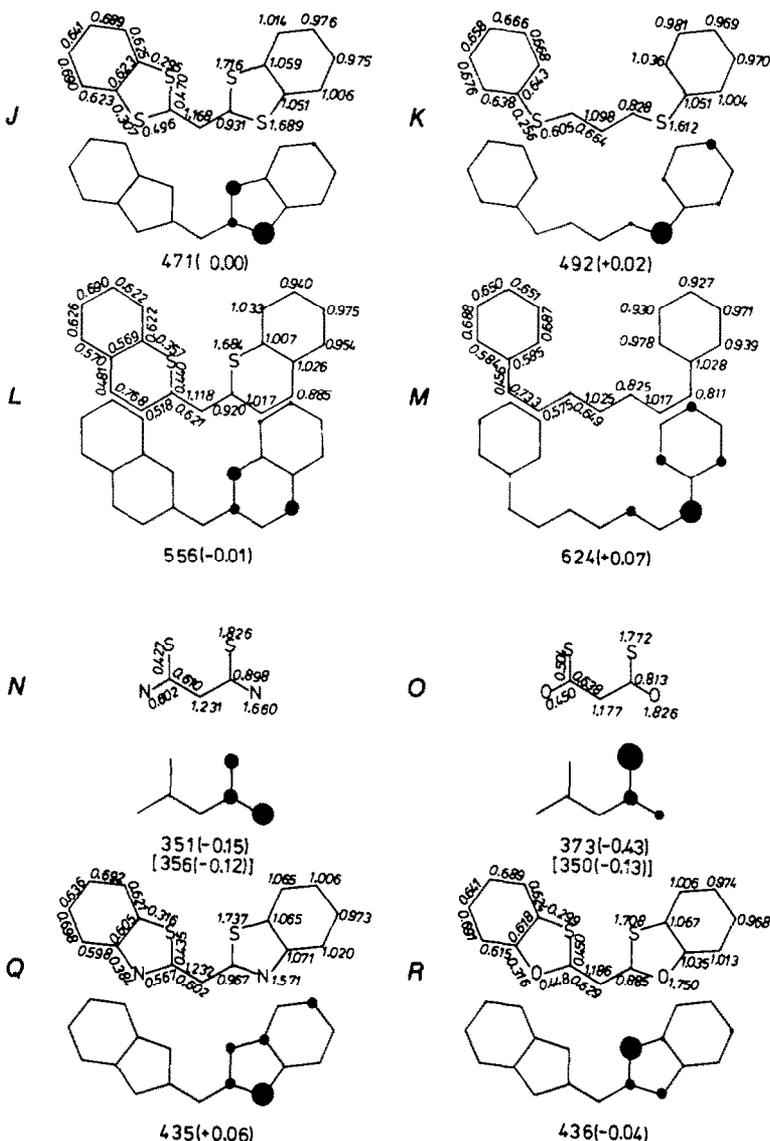
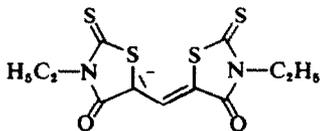


Abb 5(b).

Abb 5. In PPP-Näherung für Polymethiniumkationen berechnete π -Elektronenverteilung im Grundzustand, π -Übergangsdichten. Absorptionswellenlängen (in nm) und Intensitäten (lg f) für den 1-1'-Übergang (SS-*cis*-Anordnung, Werte in Klammern; SS-*trans*-Anordnung bei cyclischen bzw. all-*trans*-Anordnung bei acyclischen Verbindungen).

α -Stellung der Oxonolkette durch die stark konjugierte Amin-Funktion oder die schwach kon-



$\lambda^{\max.} = 540 \text{ nm}^{26}$
(in Methanol)

jugierte Mercapto-Gruppe lässt einen hypsochromen Effekt erwarten (B und D gegenüber A). In β -Stellung wird dagegen eine bathochrome Verschiebung berechnet (vgl. C). Dieses Auxochromverhalten kann auch durch störungstheoretische Betrachtungen in Eielektronennäherung abgeleitet werden. Der stellungsabhängige Effekt der Heteroatome kommt nach den in Abb 6 wiedergegebenen berechneten Wellenlängen auch in den heterocyclischen Strukturen E und F zum Ausdruck. Auch zeigt sich wiederum, daß die durch-

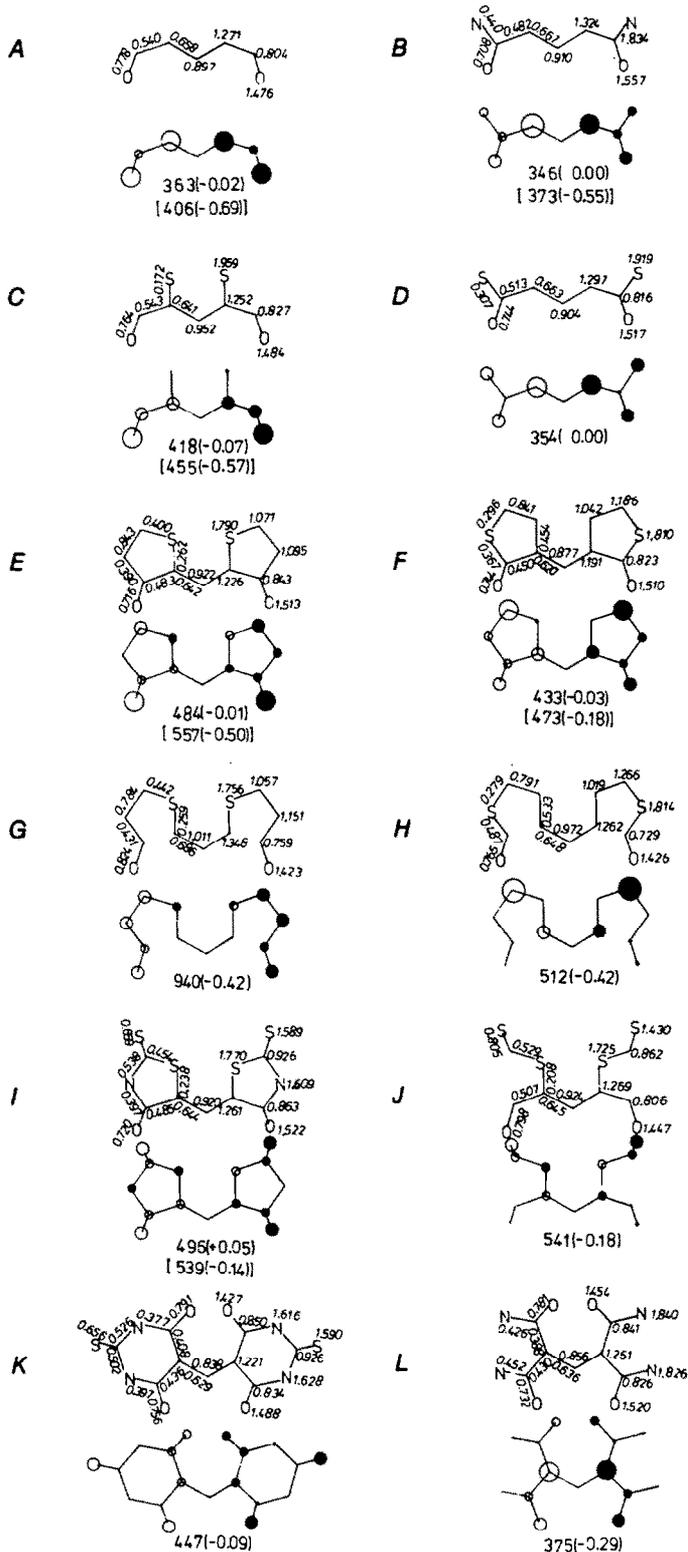
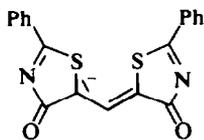


Abb 6. In PPP-Näherung für Polymethiniumanionen berechnete π -Elektronenverteilung im Grundzustand, π -Übergangsdichten, Absorptionswellenlängen (in nm) und Intensitäten (lg f) für den 1-1'-Übergang (00-*trans*-Anordnung, Werte in Klammern; 00-*cis*-Anordnung).

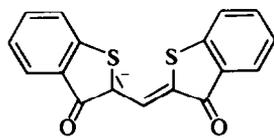
gehende Konjugation trotz eines starken CC-Doppelbindungscharakters die chromophoren Eigenschaften der Verbindungen wesentlich beeinflusst. Nach den Berechnungen sind aber Azasubstitutionen der Ringmethingruppen oder Benzanellierungen ohne nennenswerten Einfluß auf die Absorptionsfarbe.

Für einen Vergleich dieser Aussagen stehen nur wenige experimentelle Angaben zur Verfügung (vgl. 34 bis 36):



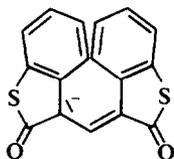
34

$\lambda^{\text{max.}} = 600 \text{ nm}^{20}$
(in Äthanol)



35

$\lambda^{\text{max.}} = 592 \text{ nm}^{26}$
(in Äthanol)



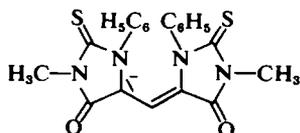
36

$\lambda^{\text{max.}} = 500 \text{ nm}^{26}$
(in Äthanol)

Die Farbbande des Monomethinaniums des Rhodanins und der Thiobarbitursäure kann nicht durch die Oxonolkette allein erklärt werden (Abb 6). Der cyclisierende Einbau der Thiocarbonylgruppe bringt eine bathochrome Verschiebung von nahezu 100 nm. Damit ist diese Gruppe ein wesentlicher Teil des chromophoren Systems (vgl. z.B. K mit L). Die Verbindungen 33, 37 und 38 vereinen in sich Elemente sowohl der Oxonol- als auch der Thiooxonolstruktur (vgl. I, J und K).

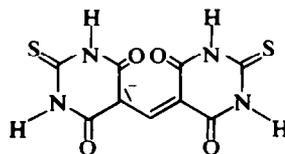
In Übereinstimmung mit der Theorie absorbiert 37 im gleichen Wellenlängenbereich wie 33, da die Heteroatome S und N hier einen ähnlichen auxochromen Effekt haben.

Bemerkenswert langwellig liegen die Absorptionswellenlängen der chromophoren Teilsysteme G, H und J, die σ -bivalenten Schwefel in der Oxonol- bzw. Thiooxonolkette enthalten. Ketten-



37

$\lambda^{\text{max.}} = 525 \text{ nm}^{30}$
(in Methanol)



38

$\lambda^{\text{max.}} = 453 \text{ nm}^{27}$
(in Methanol)

heteroatome über offenbar einen chromolatorischen Effekt aus.

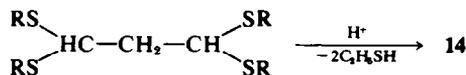
Schlussfolgerungen

Aus den theoretischen und experimentellen Daten folgt, dass für heterocyclische Polymethine eine Klassifizierung der chromophoren Strukturen nach gleicher π -Elektronenzahl oder ein Zerlegen des Moleküls in bestimmte Polymethinketten nur mit geringem Erfolg möglich ist. Als die farbbestimmenden, chromophoren Systeme sind vielmehr die Polymethinketten mit den monocyclischen Endgruppen zu betrachten.

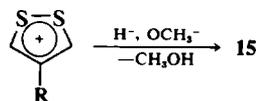
EXPERIMENTELLER TEIL

Die bisher nicht beschriebenen offenkettigen Trimethine mit Schwefel-Endgruppen wurden in folgender Weise synthetisiert:

Durch Einleiten von gasförmigem HCl in eine Mischung aus Malonaldehyd-tetraacetal und Äthylmercaptan wurde das Malonaldehyd-tetraäthylmercaptan erhalten, das nach Vakuumdestillation (Kp_{16} 186–188°) in konz. H_2SO_4 aufgelöst wurde. In dieser Lösung entsteht durch Fragmentierung das über längere Zeit haltbare Trimethin 14 ($R = C_2H_5$).



Zu dem analogen Trimethin-thiooxonol 15 ($R = CH_3$) gelangten wir durch Reduktion des 4-Methyl-1,2-dithioliumperchlorats mittels $NaBH_4$ in methanolischer Lösung. Nach früheren Erfahrungen³¹ spaltet die S-S-Bindung im 1,2-Dithiol-Derivat sehr leicht reaktiv unter Bildung eines offenkettigen Anions auf.



LITERATURVERZEICHNIS

- ¹E. Wille und W. Lüttke, *Angew. Chem.* **83**, 853 (1971); dort ältere Literatur
- ²J. Fabian, *Sulfur Chemistry, Inorganic and Organic. An Integrated Review* (Herausg.: A. Senning), Bd. 3 Marcel Dekker, N.Y. (1972)
- ³S. Dähne und D. Leupold, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **70**, 618 (1966)
- ⁴N. S. Bayliss, *Quart. Rev.* **6**, 319 (1952)

- ⁵J. Fabian, K. Fabian und H. Hartmann, *Theoret. Chim. Acta* **12**, 319 (1968)
- ⁶H. Hartmann und J. Fabian, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **73**, 107 (1969)
- ⁷J. Fabian, *J. prakt. Chem.* im Druck
- ⁸J. Fabian, A. Mehlhorn und R. Zahradník, *J. Phys. Chem.* **72**, 3975 (1968)
- ⁹J. Sondermann und H. Kuhn, *Chem. Ber.* **99**, 2491 (1966)
- ¹⁰V. F. Lavrushin, S. V. Tsukerman und I. G. Syrovatka, *Zh. Obshch. Khim.* **31**, 1275 (1961)
- ¹¹K. Hafner, H. W. Riedel und M. Danielisz, *Angew. Chem.* **75**, 344 (1963)
- ¹²J. Fabian und H. Hartmann, Veröffentlichung in Vorbereitung
- ¹³J. Fabian und H. Hartmann, *Z. Chem.* im Druck
- ¹⁴G. Scheibe und D. Grosse, *DMS UV Atlas organischer Verbindungen*, Verlag Chemie Weinheim (1966)
- ¹⁵S. S. Malhotra und M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **3812** (1960)
- ¹⁶C. E. Forbes und R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 6884 (1968); **92**, 2297 (1970); Privatmitteilung
- ¹⁷G. Aulin-Erdtman, *DMS UV Atlas organischer Verbindungen*, Verlag Chemie Weinheim (1968)
- ¹⁸R. Wizinger und D. Dürr, *Helv. Chim. Acta* **46**, 2167 (1963)
- ¹⁹A. Leifer, M. Boedner, P. Dougherty, A. Fusco und J. E. LuValle, *Appl. Spectry* **20**, 150 (1966)
- ²⁰A. J. Tolmachev und V. P. Sribnaya, *Zh. Obshch. Khim.* **33**, 3864 (1963)
- ²¹J. Fabian und H. Hartmann, *Z. Chem.* **12**, 349 (1972)
- ²²A. Leifer, D. Bonis, M. Boedner, P. Dougherty, M. Koral und J. E. LuValle, *Appl. Spectry* **20**, 289 (1966)
- ²³T. Tani und S. Kikuchi, *Rep. Inst. Ind. Sc. Univ. Tokyo* **18**, 73 (1968)
- ²⁴T. S. Sorensen, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 5075 (1965)
- ²⁵M. J. Janssen, *Rec. Trav. Chim. Pax-Bays* **79**, 464 (1961)
- ²⁶F. M. Hamer, *Heterocyclic Compounds* (Herausg.: A. Weissberger) Bd. 18 Interscience, N.Y. (1964)
- ²⁷U. Dieckmann, Diplomarbeit TU Dresden (1970)
- ²⁸E. A. Morris und E. F. Mooney, *Ind. Chim. Belge* **32**, (Spec. No. Pt III), 86 (1967)
- ²⁹E. Förster, Dissertation TU Dresden (1971)
- ³⁰H. Kampf, *Mittel. Forsch. Lab. Agfa-Gevaert (München)* **4**, 386 (1964)
- ³¹D. Kunz, H. Hartmann und R. Mayer, *Z. Chem.* **9**, 60 (1969)