

stoff ab, so daß in summa ein Monobromderivat der Verbindung (187) entsteht. Die Aminogruppe verhält sich normal, d. h. sie bildet Salze (z. B. ein Hydrochlorid und ein Hydrobromid) und läßt sich acylieren (z. B. acetylieren und benzylieren). Die Behandlung mit Phenylisothiocyanat liefert das Phenylthioharnstoff-Derivat. Die Verbindung (187) scheint auch in einer Imino-Form zu existieren, denn mit Isoamylnitrit erhält man eine kristalline Nitroso-Verbindung, die sich in Säuren

und in Alkali löst. Oxydiert man (187) mit H_2O_2 oder mit Kaliumpermanganat, so werden zwei Moleküle des Amins über die Aminogruppen zu einer Azoverbindung verknüpft [11].

Mit Diacetylathan reagiert Aminoguanidin gleichfalls unter Bildung eines achteckigen Ringes; es entsteht das 3-Amino-5,8-dimethyl-1,2,4-triazacycloocta-2,4,8-trien (188).

Eingegangen am 25. September 1962 [A 292]

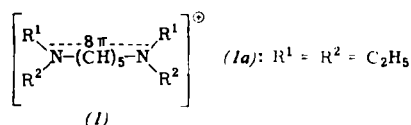
ZUSCHRIFTEN

Lichtabsorption und relative Elektronendichten von Carbocyanin-Farbstoffen

Von Dr. S. Dähne und Dr. J. Ranft [*]

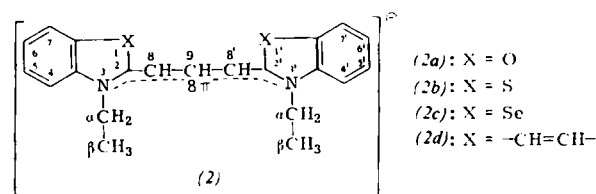
Institut für Optik und Spektroskopie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin
Physikalisches Institut der Universität Leipzig

Die relativen Elektronendichten an den α -Methylenprotonen von einfachen Pentamethin-Farbstoffen (1)



R^1, R^2 = Alkylgruppen, die auch zu einem Pyrrolidyl- oder Piperidylring geschlossen sein können.

nehmen mit zunehmender Rotverschiebung der langwelligsten Elektronenanregungsbanden ab [1]. Dieser Zusammenhang kann durch die Protonenresonanzspektren der Carbocyanin-Farbstoffe (2), die wesentlich größere Unterschiede



in der Lichtabsorption aufweisen, weitgehend bestätigt werden. Die bei 100 MHz [2] ermittelten chemischen Verschiebungen, die ein Maß für die relativen Elektronendichten am Kernort darstellen, sind in Abhängigkeit von der Lage der langwelligsten Elektronenanregungsbande der Farbstoffe in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I. Chemische Verschiebungen τ in Abhängigkeit von der Lage der langwelligsten Elektronenanregungsbande (λ_{\max}) von Carbocyanin-Farbstoffen.

Farbstoff	λ_{\max} [nm] in Äthanol	τ [ppm] [a] der 3,3'- α -Methylenprotonen	τ [ppm] [a] der 8,8'-Methinprotonen	τ [ppm] [a] des 9-Methinprotons
(1a)	415,5	6,53	4,23	2,39
(3) [b]	445,5	6,36	3,90	2,63
(2a)	485,0	5,71	3,88	1,70
(2b)	559,0	5,41	3,36	2,21
(2c)	570,0	5,64	3,14	2,19
(2d)	605,0	5,55	3,46	1,32

[a] Bezogen auf Tetramethylsilan $\tau = 10,0$.

[b] (3) = 3,3'-Diäthyl-thiazolidino-carbocyanin.

Bemerkenswerterweise werden in der gleichen Reihenfolge wie bei den 3,3'- α -Methylenprotonen – wenn auch mit größerer Unregelmäßigkeit – die relativen Elektronendichten an den Methinprotonen 8,8'- und 9- vermindert. Man muß annehmen, daß die Elektronendichten an den übrigen Atomen (1,1' oder 2,2' oder 3,3'), die an dem chromophoren System beteiligt sind, mit zunehmender Bathochromie mehr oder weniger erhöht werden. Dieser Befund bestätigt den von G. Scheibe et al. [3,4] gefundenen Zusammenhang zwischen Lichtabsorption und Basizität der Cyaninfarbstoffe, da eine örtliche Elektronendichteerhöhung einer erhöhten Basizität entspricht. Nicht bestätigt wurde dagegen bei diesen Farbstoffen die von Scheibe [4] diskutierte Möglichkeit, daß die Basizitätszunahme an den Methinkohlenstoffatomen 8 und 8' lokalisiert ist.

Eingegangen am 10. Oktober 1963 [Z 600]

[*] Z. Zt. CERN, Genf.

[1] S. Dähne u. J. Ranft, Z. physik. Chem. (Leipzig), im Druck; S. Dähne, Mber. Dt. Akad. Wiss. 5, 567 (1963).

[2] Eine ausführliche Veröffentlichung der Protonenresonanzspektren der Farbstoffe und ihre Diskussion erscheint demnächst in der Z. physik. Chem. (Leipzig). – Wir danken auch an dieser Stelle in aufrichtiger Weise Herrn Dr. A. Malera, Forschungslaboratorium der VARIAN AG. Zürich, für die Aufnahme der Protonenresonanzspektren.

[3] G. Scheibe u. D. Brück, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 54, 403 (1950).

[4] G. Scheibe, Chimia 15, 10 (1961).

Darstellung des echten Natrium-hexametaphosphates $Na_6[P_6O_{18}]$

Von Prof. Dr. E. Thilo und Dipl.-Chem. U. Schülke

Institut für Anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

Von den kondensierten Phosphaten mit ringförmigen Anionen waren bisher nur die Trimeta- und Tetrametaphosphate bekannt und untersucht.

Van Wazer und Karl-Kroupa [1] fanden jedoch 1956 durch zweidimensionale Papierchromatographie [2] Hinweise, daß in Lösungen und Hydrolysaten des Grahamschen Salzes Phosphate mit ringförmigen Anionen, also Metaphosphate, mit mehr als vier (PO_3) -Gruppen pro Anion enthalten sind. Dies bestätigten 1961 Rudy und Ruf [3].

Bei neuen Untersuchungen am Grahamschen Salz fanden wir nun, daß durch Änderung der Laufmittelzusammensetzung eine gute papierchromatographische Trennung der Metaphosphate bis zum Oktametaphosphat möglich ist. Außerdem gelingt es, durch kurzfristiges Erhitzen von wasserfreiem Na-Trimetaphosphat ein Grahamsches Glas herzustellen, in dem die höhermolekularen Metaphosphate mit ringförmigen Anionen erheblich angereichert sind.