

Laserfarbstoffe, IV¹⁾**Synthese planar fixierter Nonamethin-Cyaninfarbstoffe**

Gerhard Heilig und Wolfgang Lüttke*

Institut für Organische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstr. 2, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 2. Juni 1986

Es wird ein Eintopf-Verfahren zur Darstellung von symmetrischen und unsymmetrischen Nonamethin-Cyaninfarbstoffen **2** mit planar fixierter Methinkette beschrieben.

Laser Dyes, IV¹⁾**Synthesis of Plane Rigidized Nonamethine Cyanine Dyes**

The one-pot synthesis of symmetrical and unsymmetrical nonamethine cyanine dyes **2** with a plane rigidized methine chain is described.

Als Laserfarbstoffe für den Spektralbereich des Nah-Infrarot (ca. 800–1800 nm) finden praktisch ausschließlich langkettige Polymethin-Farbstoffe Verwendung²⁾. Da ihre thermische und photochemische Stabilität jedoch begrenzt ist, und ihre Fluoreszenzquantenausbeute sowie ihr Laserwirkungsgrad meist klein sind, bringt die Anwendung und Handhabung derartiger Farbstoffe Probleme mit sich.

Eine Ursache für die geringe Stabilität der Polymethine dürfte darin liegen, daß die Moleküle – sei es thermisch oder photochemisch – zu inneren Rotationen bzw. zu *trans-cis*-Isomerisierungen um die Bindungen ihrer Methinkette befähigt sind; nach unseren PPP-Rechnungen³⁾ wird durch solche Prozesse die durchlaufende Konjugation der Kette unterbrochen und die π -Elektronendichte lokal derart erhöht, daß der Angriff elektrophiler Reagenzien, z. B. auch von Singulett-Sauerstoff, begünstigt ist.

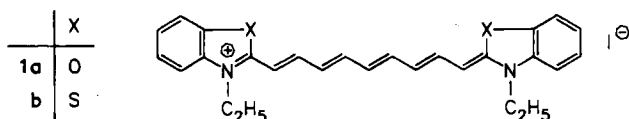
Außerdem kann jede innermolekulare Bewegung eines Moleküls im S_1 -Zustand zu dessen strahlungsloser Desaktivierung durch Internal Conversion (IC) beitragen^{2a,4)}. Nach dem Gesetz der Energie-Lücke von Siebrand⁵⁾ fällt dieser Effekt um so stärker aus, je kleiner die S_1 - S_0 -Energiedifferenz, d. h. je länger das π -Elektronensystem des Cyanins ist^{6,7)}. Von jeder Einschränkung der inneren Beweglichkeit der Methinkette, etwa durch planare Fixierung beim Einbau der Kette in ein aliphatisches Ringsystem⁸⁾, ist daher sowohl eine Steigerung der Stabilität als auch eine Verminderung der strahlungslosen Desaktivierung und damit eine Steigerung der Fluoreszenzquantenausbeute sowie des Laserwirkungsgrades zu erwarten. In der Literatur sind schon verschiedentlich Cyaninfarbstoffe mit einem oder mit zwei isolierten, gelegentlich auch mit zwei verknüpften Alicyclen in der Methinkette beschrieben⁸⁾. Slominskii, Skul'bidenko und Tolmachev⁹⁾ haben auch einen Nonamethin-Cyaninfarbstoff mit einer Hydroanthracen-stabilisierten Methinkette dargestellt; dieses Verfahren liefert jedoch, wie auch die Synthese offenkettiger Nonamethine¹⁰⁾, unbefriedigende Gesamt-Ausbeuten von nur 16%⁹⁾ bzw. unter 1%¹⁰⁾.

Da die Verwendung von Polymethin-Farbstoffen als aktives Medium in Farbstofflasern wegen des Umpumpens der Farbstofflösung oftmals g-Mengen erfordert, war die Entwicklung einer brauchbaren Synthese von planar fixierten Nonamethin-Cyaninfarbstoffen, die diese auch in größeren Mengen leicht zugänglich macht, vonnöten.

Wir stellen daher im folgenden eine neue Eintopf-Synthese für planar fixierte Nonamethine vor, die Gesamt-Ausbeuten von z. T. über 50% – bezogen auf 2,7-Dihydroxyanthrachinon **3** – ermöglicht; über die spektroskopischen und photophysikalischen Daten wird in einer weiteren Mitteilung berichtet werden.

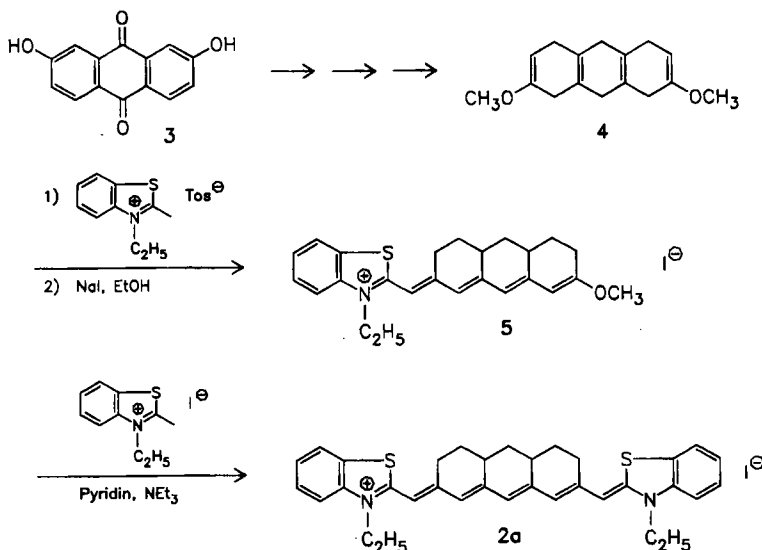
Synthesen

Um die Auswirkung der planaren Fixierung der Methinkette auf die spektroskopischen Eigenschaften und das Laserverhalten der Farbstoffe untersuchen zu können, war neben der Synthese der fixierten Verbindungen **2** die Darstellung der analogen offenkettigen Nonamethine **1** als Vergleichssubstanzen erforderlich. Die Farbstoffe **1a** und **1b** wurden daher in einer 7-Stufen-Synthese auf bekanntem Weg¹⁰⁾ in Gesamtausbeuten unter 1% dargestellt.



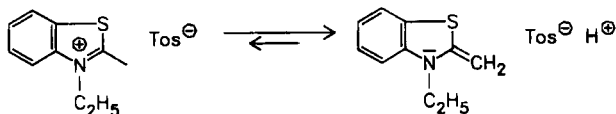
Außerdem haben wir das weitgehend planar fixierte symmetrische¹¹⁾ Benzo-thiazol-nonamethincyanin **2a**⁹⁾ dargestellt. Ausgehend vom 2,7-Dihydroxyanthrachinon **3**, das in drei Stufen in 1,4,5,8,9,10-Hexahydro-2,7-dimethoxyanthracen (**4**) umgewandelt wird¹¹⁾, erhielten wir **2a** entsprechend Schema 1 mit einer Gesamtausbeute von 16%.

Schema 1



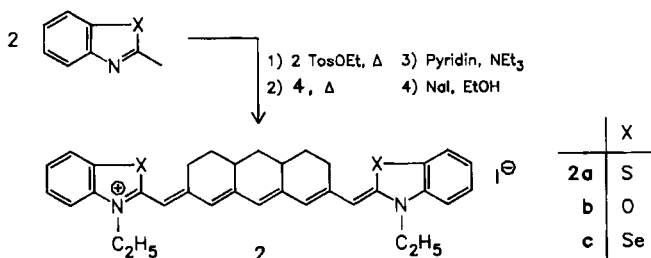
Der Schwachpunkt der 5-Stufen-Synthese⁹⁾ lag im letzten Reaktionsschritt vom Hemi-Merocyanin **5** zum Nonamethin **2a**, der lediglich mit 30% Ausbeute verlief. Alle Versuche, durch Änderung der Reaktionsbedingungen zu höheren Ausbeuten zu gelangen, blieben ohne Erfolg. Verwendete man aber statt des Benzothiazoliodids das nicht nucleophile Tosylat, stieg die Ausbeute von 30 auf 73%.

Eine weitere Erklärung für dieses Verhalten könnte darin liegen, daß das der Verknüpfungsreaktion vorgelagerte Gleichgewicht zwischen Quartärammoniumsalz und dessen Anhydrobase im Falle des Tosylats stärker auf die Seite der reaktiven Anhydrobase verschoben ist als im Fall des Iodids.



Die Tatsache, daß beide heterocyclischen Endgruppen als Tosylate in die Reaktion eingeführt werden, brachte uns auf die Idee, die Umsetzung von **4** zu **2a** als Eintopf-Synthese zu gestalten. Dabei sollte auf die Isolierung des Hemi-Merocyanins **5** als Iodid verzichtet werden, so daß **5** in der letzten Stufe als Tosylat vorliegt. Darüber hinaus sollten von vornherein die Komponenten für die heterocyclischen Endgruppen in doppelt molarer Menge aus den freien Basen generiert werden.

Schema 2



Tab. 1. Vergleich der auf **4** bezogenen Ausbeuten des Zwei-Stufen- und des Eintopf-Verfahrens zur Darstellung symmetrischer planar fixierter Nonamethin-Cyaninfarbstoffe

	Zwei-Stufen-Verfahren (%) 4 → 5 → 2			Eintopf-Verfahren (%) 4 → 2
2a	92	30	28 ^{a)}	73
2b	77	6	5 ^{a)}	39
2c	78	7	17 ^{a)}	75

^{a)} Gesamtausbeute.

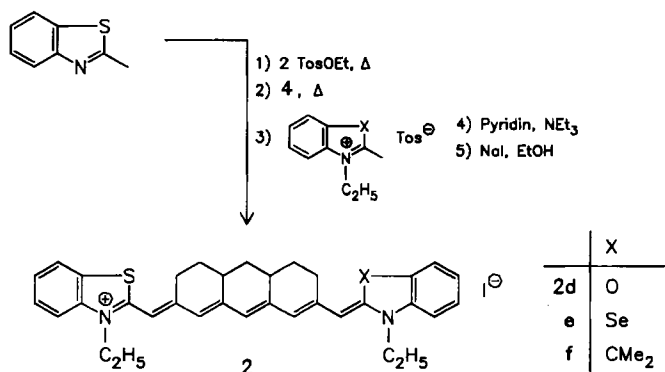
Wir haben deshalb den Ablauf der Reaktion zur Synthese der fixierten symmetrischen Nonamethin-Cyaninfarbstoffe **2a–c** entsprechend Schema 2 geführt.

Die Daten der Tab. 1 belegen, daß durch das Eintopf-Verfahren eine wesentliche Ausbeutesteigerung zu erzielen ist.

Das für die Synthese der symmetrischen planar fixierten Farbstoffe angewendete Eintopf-Verfahren sollte sich auch zur Darstellung unsymmetrischer Verbindungen eignen, ist dann aber an die Bedingung geknüpft, daß die Hemi-Merocyanin-Bildung praktisch quantitativ verläuft, und kein „erster“ Heterocyclus mehr im Reaktionsgemisch vorliegt. Andernfalls wäre die Bildung symmetrischer Farbstoffe nicht auszuschließen, und die Reaktion würde dann zu einem kaum trennbaren Produktgemisch aus symmetrischen und unsymmetrischen Nonamethinen führen.

Für die Bildung des Benzothiazol-Hemi-Merocyanins **5** fanden wir diese Bedingung erfüllt; dünnschichtchromatographisch ließ sich nach der Hemicyanin-Bildung kein Benzothiazol-tosylat mehr nachweisen. Die Eintopf-Reaktion zur Darstellung der unsymmetrischen Nonamethin-Cyaninfarbstoffe **2d–f** folgt Schema 3 und erbrachte die aus Tab. 2 hervorgehende Ausbeutesteigerung.

Schema 3



Tab. 2. Vergleich der Ausbeuten des Zwei-Stufen- und des Eintopf-Verfahrens (4 \rightarrow 2) zur Darstellung unsymmetrischer Nonamethin-Cyaninfarbstoffe

	X	Zwei-Stufen-Verfahren (%)	Eintopf-Verfahren (%)
2d	O	7	57
2e	Se	17	88
2f	CMe ₂	a)	28

a) Nicht isoliert, im DC nachgewiesen.

Der Weg zur Synthese von offenkettigen Nonamethin-Cyaninfarbstoffen¹⁰⁾ erlaubt lediglich die Darstellung von symmetrischen Verbindungen. Bei den planar fixierten Cyaninen sind mit dem Eintopfverfahren sowohl symmetrische als auch unsymmetrische Nonamethine zugänglich. Gegenüber den bisherigen Wegen^{9,10)} ist dabei die Vereinfachung der Methodik und die Steigerung der Ausbeute von Vorteil.

Die vorliegende Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 93 (Photochemie mit Lasern) gefördert. Herrn *K. Rauch* danken wir für seine tatkräftige Unterstützung bei den präparativen Arbeiten.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Gerät nach Dr. Tottoli; Werte nicht korrigiert. — IR-Spektren: Gitterspektrometer Perkin-Elmer Modell 225; KBr-Preßlinge. — UV/VIS- und Fluoreszenzspektren (korrigiert): UV/VIS-Spektrometer Cary 219 und Fluoreszenzspektrometer Perkin-Elmer MPF 44 A, kombiniert mit einem Rechner Hewlett Packard 9845 B. Diese Gerätegruppe erlaubt eine automatische Aufnahme, Korrektur und Auswertung der Spektren; Lösungsmittel wie angeben. — $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian XL 200 (interner Standard TMS). — $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Varian XL 200. — Massenspektren: Atlas-Gerät CH 4 (70 eV). — Alle Operationen fanden — wenn nicht anders angegeben — unter Stickstoff-Schutz statt.

Die mit „Lit.“ bezeichneten Ausbeuten wurden nach dem Zwei-Stufen-Verfahren⁹⁾ erhalten.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Eintopf-Reaktion zur Darstellung symmetrischer Nonamethin-Cyaninfarbstoffe 2: Man verreibt 10 mmol tertiären Stickstoffheterocyclus mit 2.00 g (10 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-ethylester und schmilzt die Komponenten 2 h bei 130–140°C zusammen. Danach gibt man zur Schmelze 1.22 g (5.0 mmol) **4**¹²⁾ und erhöht die Temp. für 5–7 min auf 140–170°C, so daß eine homogene Schmelze entsteht. Unter Beibehaltung der Temp. werden 2.0 g (20 mmol) Triethylamin in 10 ml Pyridin hinzugefügt, und die Lösung wird 7 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 1.5 g (10 mmol) Natriumiodid in 50 ml Ethanol wird weitere 3 min unter Rückfluß erhitzt. Zur abgekühlten Lösung werden nochmals 50 ml Ethanol gegeben, und man beläßt über Nacht im Kühlschrank. Die grünen Festkörper werden abfiltriert, mit je 100 ml Ether, Wasser und Ethanol gewaschen und aus Ethanol/Nitromethan umkristallisiert. Die weitere Reinigung erfolgt durch erneutes Umkristallisieren oder säulenchromatographisch (30 × 3 cm, Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{Methanol}$ (9:1), $R_f(\text{SiO}_2)$ ca. 0.45).

3-Ethyl-2-{[7-[(3-ethyl-2(3H)-benzothiazolyliden)methyl]-4,4a,5,6,10,10a-hexahydro-2(3H)-anthracenyliden)methyl]benzothiazolium-iodid (2a): Mit 1.49 g (10 mmol) 2-Methylbenzothiazol; Ausb. 2.42 g (73%) (Lit. 30%), Schmp. 254–256°C. — IR (KBr): 2940, 1420, 1380, 1320, 1120, 1005 cm^{-1} . — UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{DMSO}}$ (ϵ) = 855 nm (155000). — Fluoreszenz: $\lambda_{\text{max}}^{\text{DMSO}}$ = 887 nm. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 1.0–3.0 (m, CH_2 und angulare CH), 1.3 (t, breit, 6H, CH_3), 4.2 (q, breit, 4H, NCH_2), 6.1, 6.3, 6.4 (je s, breit, 1H: 2H: 2H, Vinyl-H), 7.0–8.0 [m, 8H, Ar-H; mit 7.1 (d, J_d = 7.5 Hz) und 7.5 (d, J_d = 7.5 Hz)].

$\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{IN}_2\text{S}_2$ (662.7) Ber. C 61.62 H 5.32 I 19.15 Gef. C 61.49 H 5.07 I 19.01

3-Ethyl-2-{[7-[(3-ethyl-2(3H)-benzoxazolyliden)methyl]-4,4a,5,6,10,10a-hexahydro-2(3H)-anthracenyliden)methyl]benzoxazolium-iodid (2b): Mit 1.33 g (10 mmol) 2-Methylbenzoxazol; Ausb. 1.23 g (39%) (Lit. 6%), Schmp. 248–250°C. — IR (KBr): 2925, 1440, 1390, 1335, 1230, 1195, 1185, 1050, 825, 695, 685 cm^{-1} . — UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{DMSO}}$ (ϵ) = 793 nm (136000). — Fluoreszenz: $\lambda_{\text{max}}^{\text{DMSO}}$ = 814 nm.

$\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{IN}_2\text{O}_2$ (630.6) Ber. C 64.76 H 5.59 I 20.12 Gef. C 65.21 H 5.64 I 19.89

3-Ethyl-2-{[7-[(3-ethyl-2(3H)-benzoselenazolyliden)methyl]-4,4a,5,6,10,10a-hexahydro-2(3H)-anthracenyliden)methyl]benzoselenazolium-iodid (2c): Mit 1.96 g (10 mmol) 2-Methylbenzoselenazol; Ausb. 2.84 g (75%) (Lit. 17%), Schmp. 260–262°C. — IR (KBr):

2925, 1418, 1378, 1320, 1120, 1005 cm^{-1} . — UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{DMSO}}$ (ϵ) = 872 nm (14100). — Fluoreszenz: $\lambda_{\text{max}}^{\text{DMSO}}$ = 894 nm.

$\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{IN}_2\text{Se}_2$ (756.5) Ber. C 53.98 H 4.66 I 16.77 Gef. C 52.77 H 4.32 I 15.56

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Eintopf-Reaktion zur Darstellung unsymmetrischer Benzothiazol-Nonamethin-Cyaninfarbstoffe: Man verreibt 0.75 g (5.0 mmol) 2-Methylbenzothiazol mit 1.00 g (5.0 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-ethylester und verschmilzt die Komponenten 2 h bei 130–140°C. Danach fügt man zur Schmelze 1.22 g (5.0 mmol) **4**⁴⁾ und erhöht die Temp. für 5–7 min auf 140–170°C, so daß eine homogene Schmelze entsteht. Unter Beibehaltung der Temp. gibt man 5.5 mmol Tosylat des zweiten Heterocyclus und 1 g Triethylamin in 10 ml Pyridin zu und erhitzt 7 min unter Rückfluß. Nach Zugabe von 1.5 g (10 mmol) Natriumiodid in 50 ml Ethanol wird weitere 3 min unter Rückfluß erhitzt. Zur abgekühlten Lösung gibt man weitere 50 ml Ethanol und beläßt über Nacht im Kühlschrank. Die kristallisierten Produkte werden wie bei den symmetrischen Verbindungen beschrieben aufgearbeitet.

3-Ethyl-2- $\{[7-[(3\text{-ethyl-2}(3H)\text{-benzoxazolylden)methyl]-4,4a,5,6,10,10a\text{-hexahydro-2}(3H)\text{-anthracenyliden)methyl}]benzothiazolium\text{-iodid}$ (**2d**): Mit 1.83 g (5.5 mmol) 3-Ethyl-2-methylbenzoxazolium-tosylat; Ausb. 1.84 g (53%) (Lit. 7%), Schmp. 278–279°C. — IR (KBr): 2920, 1430, 1380, 1315, 1155, 1120 cm^{-1} . — UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{DMSO}}$ (ϵ) = 840 nm (99000). — Fluoreszenz: $\lambda_{\text{max}}^{\text{DMSO}}$ = 884 nm.

$\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{IN}_2\text{OS}$ (646.6) Ber. C 63.10 H 5.41 Gef. C 63.02 H 5.42

3-Ethyl-2- $\{[7-[(3\text{-ethyl-2}(3H)\text{-benzoselenazolylden)methyl]-4,4a,5,6,10,10a\text{-hexahydro-2}(3H)\text{-anthracenyliden)methyl}]benzothiazolium\text{-iodid}$ (**2e**): Mit 2.18 g (5.5 mmol) 3-Ethyl-2-methylbenzoselenazolium-tosylat; Ausb. 3.12 g (88%) (Lit. 17%), Schmp. 284–286°C. — IR (KBr): 2920, 1440, 1375, 1315, 1155, 1120 cm^{-1} . — UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{DMSO}}$ (ϵ) = 863 nm (61000). — Fluoreszenz: $\lambda_{\text{max}}^{\text{DMSO}}$ = 892 nm.

$\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{IN}_2\text{SSe}$ (709.6) Ber. C 57.50 H 4.93 Gef. C 57.41 H 4.87

3-Ethyl-2- $\{[7-[(1\text{-ethyl-1,3-dihydro-3,3-dimethyl-2H-indol-2-yliden)methyl]-4,4a,5,6,10,10a\text{-hexahydro-2}(3H)\text{-anthracenyliden)methyl}]benzothiazolium\text{-iodid}$ (**2f**): Mit 1.97 g (5.5 mmol) 1-Ethyl-2,3,3-trimethyl-3H-indolium-tosylat; Ausb. 0.94 g (28%) (Lit. —); Schmp. 341–342°C. — IR (KBr): 2920, 1440, 1415, 1375, 1315, 1115 cm^{-1} . — UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{DMSO}}$ (ϵ) = 864 nm (113000). — Fluoreszenz: $\lambda_{\text{max}}^{\text{DMSO}}$ = 890 nm.

$\text{C}_{37}\text{H}_{41}\text{IN}_2\text{S}$ (671.8) Ber. C 66.09 H 6.10 Gef. C 65.97 H 6.05

CAS-Registry-Nummern

2a: 55360-44-6 / **2b**: 103905-56-2 / **2c**: 103905-57-3 / **2d**: 103905-58-4 / **2e**: 103905-59-5 / **2f**: 103905-60-8 / **4**: 41538-76-5 / *p*-Toluolsulfonsäure-ethylester: 80-40-0 / 2-Methylbenzothiazol: 120-75-2 / 2-Methylbenzoxazol: 95-21-6 / 2-Methylbenzoselenazol: 2818-88-4 / 3-Ethyl-2-methylbenzoxazolium-tosylat: 60126-36-5 / 3-Ethyl-2-methylbenzoselenazolium-tosylat: 42423-89-2 / 1-Ethyl-2,3,3-trimethyl-3H-indolium-tosylat: 103905-55-1

¹⁾ III. Mitteilung: Bo. Liphardt, Be. Liphardt und W. Lüttke, Opt. Commun. **48**, 129 (1983).

²⁾ ^{2a)} K. H. Drexhage in Dye Lasers (F. P. Schäfer Edit.), 2. Aufl., S. 144ff., Springer, Berlin 1977. — ^{2b)} M. Maeda, Laser Dyes, Academic Press, New York 1984.

³⁾ G. Heilig, Dissertation, Univ. Göttingen 1986.

⁴⁾ G. Calzaferri, H. Gugger und S. Leutwyler, Helv. Chim. Acta **59**, 1969 (1976).

⁵⁾ ^{5a)} W. G. Robinson und R. P. Frosch, J. Chem. Phys. **37**, 1962 (1962); **38**, 1187 (1963). —

- ^{5b)} W. Siebrand, J. Chem. Phys. **46**, 47 (1967); **47**, 2411 (1967). — ^{5c)} R. Engleman und J. Jortner, Mol. Phys. **18**, 145 (1970). — ^{5d)} J. Michl, Top. Curr. Chem. **46**, 1 (1974).
- ⁶⁾ H. Kuhn, Fortschr. Chem. Org. Naturst. **16**, 169 (1958); **17**, 404 (1959).
- ⁷⁾ M. Klessinger, Chem. Unserer Zeit **12**, 1 (1978).
- ⁸⁾ ^{8a)} Vgl. R. Raue und O. Riester in Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 16, 4. Aufl., S. 635, Verlag Chemie, Weinheim 1978. — ^{8b)} D. M. Sturmer in: The Chemistry of Heterocyclic Compounds (A. Weissberger Edit.), Bd. 30, S. 441, Interscience Publ., Wiley and Sons, New York 1977.
- ⁹⁾ Y. L. Slominskii, A. L. Skul'bidenko und A. I. Tolmachev, Zh. Org. Khim. **11**, 392 (1975).
- ¹⁰⁾ W. Dieterle und O. Riester, Z. Wiss. Photogr. **36**, 68 (1937).
- ¹¹⁾ Symmetrisch bzw. unsymmetrisch heißen Cyanine, deren Endgruppen gleich bzw. ungleich sind.
- ¹²⁾ G. Heilig und W. Lüttke, Chem. Ber., in Vorbereitung.

[108/86]