

Ansa-triazacarbocyanine der [n](1,3)-Benzimidazolophan-Reihe: Synthese, Spektroskopische Untersuchungen und Photochemische Eigenschaften

Urs Lehmann† und Heinz Balli

Institut für Farbenchemie der Universität,
St. Johannsvorstadt 10, CH-4056 Basel, Switzerland

(Received 23 June, 1982)

SUMMARY

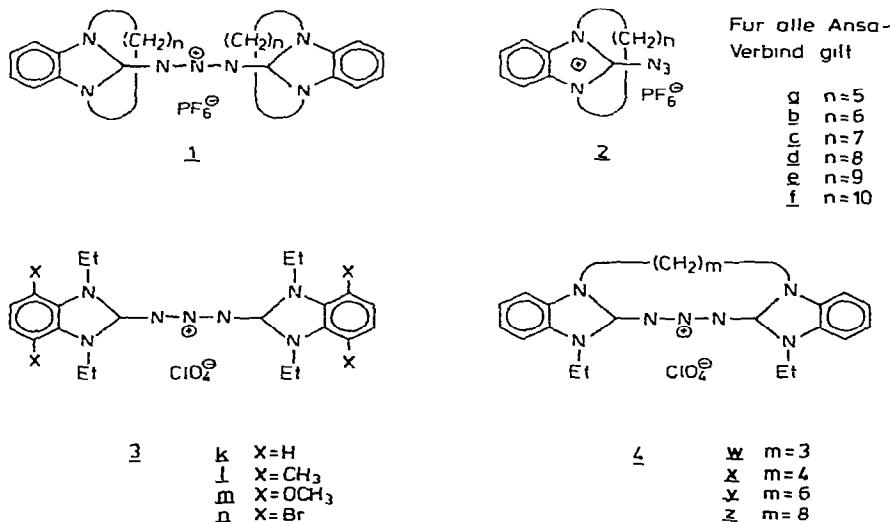
The synthesis of ansa-triazacarbocyanines **1** in the [n](1,3)-benzimidazolophan series is described. A new synthetic procedure for benzimidazol-2-on-hydrazone was developed, which presumably can be extended to other appropriate heterocyclic systems. UV/VIS and NMR spectra of the ansa-triazacarbocyanines **1** are discussed. Based on kinetic data of the thermal reverse reaction and on other evidence the reversible photobleaching (inverse photochromism) of **1** at low temperatures is attributed to photoisomerisation, analogous to the case of carbocyanines. The difference between the UV/VIS spectra of the ansa-series may be explained by the distortion of the benzimidazole-moiety by the ansa-bridge. This distortion may also be responsible for the differences in the activation parameters of the thermal reverse reaction of the photobleached products **1'**. For 1,3-decamethylene-1,3-dihydro-2H-benzimidazol-2-one **20f** the activation energy of the ring-flipping process was determined by dynamic NMR spectroscopy.

EINLEITUNG

Cyanine haben in jungerer Zeit als Laserfarbstoffe neu an Bedeutung gewonnen. Aus diesem Grunde hat auch das Interesse an der Photochemie dieser Farbstoffe zugenommen, denn die Bildung von Transienten

† Gegenwärtige Adresse: Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie, Karl-Friedrich-Bonhoeffer-Institut, Abteilung Molekularer Systemaufbau Am Fassberg, D-3400 Goettingen-Nikolausberg, BRD.

aus dem ersten angeregten Singulett-Zustand des Cyanins hat erheblichen Einfluss auf die Lasereffizienz.^{1,2} Neben Triplet-Zuständen wurden vor allem Photoisomere in dieser Hinsicht als bedeutungsvoll erkannt.³ Photoisomerisierung, wie sie bei Carbocyaninen gefunden wird, kann auch bei den heteroanalogen Triazacarbocyaninen beobachtet werden;⁴⁻⁶ Benzimidazol-triazacarbocyanine wurden bisher am ausführlichsten untersucht.^{4,5} Der Reihe der unterschiedlich 4,7-kernsubstituierten Vertreter **3** und der sterisch fixierten Systeme **4** soll mit der vorliegenden Arbeit eine Serie von [n](1,3)-Benzimidazolophan[†]-triazacarbocyaninen **1** hinzugefügt werden (Schema 1).



Schema 1.

Die Triazacarbocyanine **1** erscheinen nicht nur hinsichtlich ihrer photochemischen Eigenschaften von Interesse, sondern auch bezüglich ihrer Reaktivität gegenüber Nukleophilen. Bei herkömmlichen Triazacarbocyaninen erfolgen nukleophile Angriffe von beispielsweise Hydroxid-Ionen an der 2-Stellung des Heterocyclus.⁸ Durch genugend enge Henkel könnte bei Ansa-triazacarbocyaninen das tetraedrische Zwischenprodukt einer derartigen nukleophilen Substitution sterisch so stark gehindert sein, dass der nukleophile Angriff zum meso-Stickstoff der Triazakette dirigiert wird. Analoges ist bei den Ansa-azidiniumsalzen **2** zu

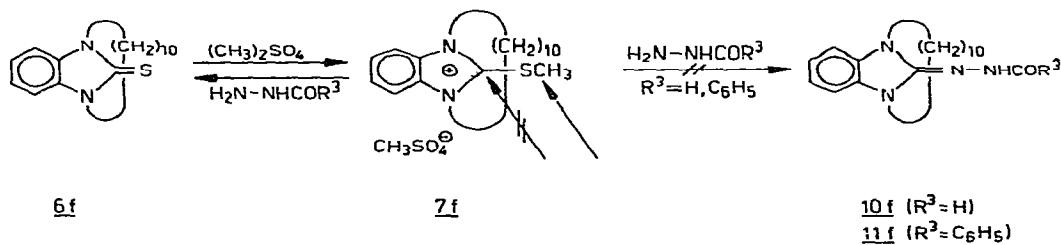
[†] Zur Nomenklatur vgl.⁷

erwarten. Während bei Azidiniumsalzen gewöhnlich harte Nukleophile an der 2-Stelle des Heterocyclus angreifen,^{9,10} dürfte bei genügend engem Henkel dieser Angriff zum terminalen Stickstoff abgelenkt werden, wo üblicherweise nur weiche Nukleophile unter Bildung des entsprechenden Triazens angelagert werden.^{9,10}

SYNTHESEN

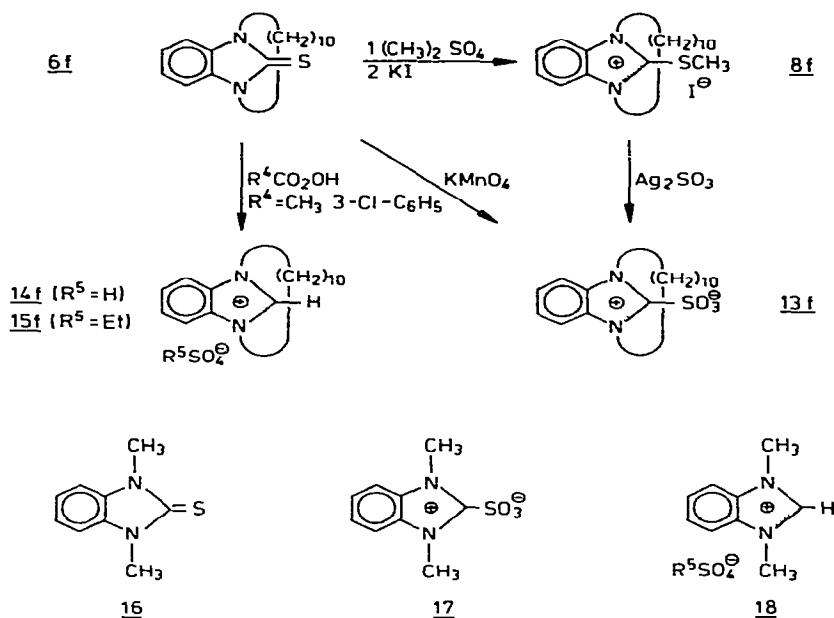
Zur Darstellung von Triazacarbocyaninen sind verschiedene Methoden bekannt.^{9,11} Die eleganste führt über die Reaktion von Azidiniumsalzen mit Natriumazid.¹² Dieser Weg wurde auch zur Synthese der sterisch anspruchsvollen Ansa-triazacarbocyanine **1** eingeschlagen. Die Darstellung der benötigten Azidiniumsalze **2** wurde nicht über die zumeist angewandte Substitution heterocyclischer Chlorquartarsalze mit Natriumazid¹² versucht, da letztere schwer zugänglich sein dürften. Als Alternative bot sich die Nitrosierung entsprechender Benzimidazol-2-on-hydrazone **5** an¹³ (Schema 7). Benzimidazol-2-on-hydrazone können allgemein durch nukleophile Substitution von Benzimidazol-2-methylthioquartarsalzen mit Hydrazin(derivaten) erhalten werden.¹⁴ Mit diesem Ziel wurde 1,3-Decamethylen-1,3-dihydro-2H-benzimidazol-2-thion (**6f**), abweichend von¹⁵ nach der Xanthogenat-Methode¹⁶ dargestellt und mit Dimethylsulfat zu **7f** quaternisiert (Schema 2). Der Umsatz mit Benz- oder Formohydrazid lieferte jedoch lediglich unter Entmethylierung **6f** zurück. Aus sterischen Gründen ist der nukleophile Angriff an der 2-Position des Benzimidazolkerns sogar beim vergleichsweise flexiblen Decamethylenhenkel gegenüber der S-Methylgruppe benachteiligt.

Diese Konkurrenzsituation kann behoben werden, indem die Methylthio-durch die Sulfonatfunktion ersetzt wird, eine andere aus der



Schema 2.

Cyaninchemie bekannte Abgangsgruppe.¹⁷ Die Darstellung von Heterocyclammonium-sulfonaten kann einerseits durch Reaktion entsprechender heterocyclicscher Quartärsalze mit Alkalisulfiten¹⁸ erfolgen und anderseits durch Oxidation geeigneter Mercaptoverbindungen.^{19,20} Abweichend von Larive,¹⁸ in Anlehnung an ein Verfahren von Walter²¹ zur Darstellung von Thioharnstoff-trioxiden aus Isothiouronium iodiden wurde das Quartarsalz **8f** mit Silbersulfit umgesetzt (Schema 3). Da die



Schema 3.

Reinausbeute an **13f** bei dieser Methode gering blieb, wurde der oxidative Weg eingeschlagen. Die Oxidation von **6f** und der Vergleichsverbindung 1,3-Dihydro-1,3-dimethyl-2H-benzimidazol-2-thion (**16**) mit 3-Chlorperbenzoësäure in Chloroform ergab keine Sulfobetaine **13f** bzw. **17** sondern die Benzimidazoliumsalze **14f/15f** bzw. **18**. Diese Reaktion entspricht der von Walter²¹ beschriebenen Oxidation von Tetra- und Trialkylthioharnstoffen mit Peressigsäure zu Formamidiniumsalzen. Aus dem Reaktionsgemisch konnten das Hydrogensulfat **14f** und das Ethylsulfat **15f** getrennt isoliert werden. Entsprechend Untersuchungen von Walter²² durfte für die Bildung des Ethylsulfats in Chloroform enthaltenes Ethanol verantwortlich sein. Die Oxidation von **6f** zu **14f/15f**

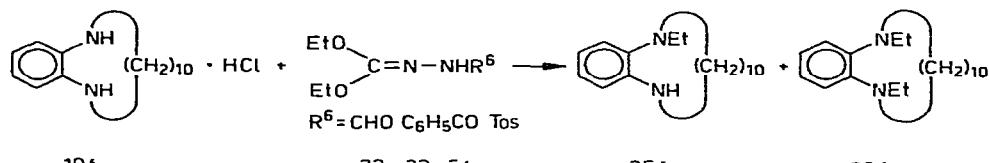
stellt einen neuen allgemeinen Weg zur Herstellung von [n](1,3)-Benzimidazolophanium-Verbindungen dar, die bisher ausschliesslich aus den *o*-Phenyldiaminen **19** mit Dichlormethoxymethan zu gewinnen waren¹⁵ (Schema 3).

Die Oxidation von **6f** und **16** mit Kaliumpermanganat im Zweiphasensystem Dichlormethan/Wasser unter Zusatz eines Phasentransfer-Katalysators führte schliesslich in guter Ausbeute zu den gesuchten Sulfobetainen **13f** bzw. **17**. Neben **13f** (Reinausbeute 60 %) konnte 1,3-Decamethylen-1,3-dihydro-2H-benzimidazol-2-on (**20f**; 31 %) und 1,3-Decamethylen-1H-benzimidazolium perchlorat (**21f**; 6 %) isoliert und elementaranalytisch bzw. durch ¹H-NMR-Spektroskopie charakterisiert werden (Formeln: Schema 5). Gemass Beobachtungen von Walter²³ bei der Oxidation von Thioharnstoffen durfte **20f** aus dem intermedier gebildeten S-Monoxid und **21f** aus dem S-Dioxid gebildet werden.

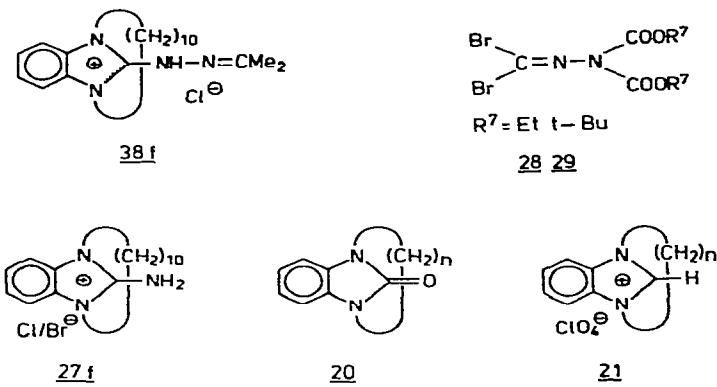
Die Umsetzung des Sulfobetains **13f** mit Formohydrazid zum Formylhydrazon **10f** gelang weder in Acetonitril oder DMF bei Rückflusstemperatur noch in DMSO bei 150 °C; **13f** wurde unverändert zurückerhalten.

Da Versuche zur Herstellung von 1,3-Dihydro-1,3-polymethylen-2H-benzimidazol-2-on-hydrazenen durch nukleophile Substitution nicht erfolgreich waren, wurde dieser Verbindungstyp durch Cyclisierung der entsprechenden *o*-Phenyldiamine **19** darzustellen versucht. Die Cyclisierungsversuche von **19f** mit den Diethylcarbohydrazonaten **22**, **23** und **24** (dargestellt aus Tetraethylorthocarbonat und Carbohydraziden in DMF bei 100 °C) unter verschiedenen Bedingungen führte nicht zu den gesuchten Hydrazonen **10f**, **11f** und **12f** sondern zu den Ethylierungsprodukten **25f** und **26f** (Schema 4), die massen- und ¹H-NMRspektrometrisch nachgewiesen wurden.

Die Herstellung der Hydrazone **5** über die Nitrosierung mit anschliessender Reduktion oder elektrophile Aminierung der Aminoverbindung **27f** (Schema 5; dargestellt aus **19f** mit Bromcyan) wurde nicht weiter verfolgt, da sich in **28/29** schliesslich ein aussichtsreiches Reagenz



Schema 4.



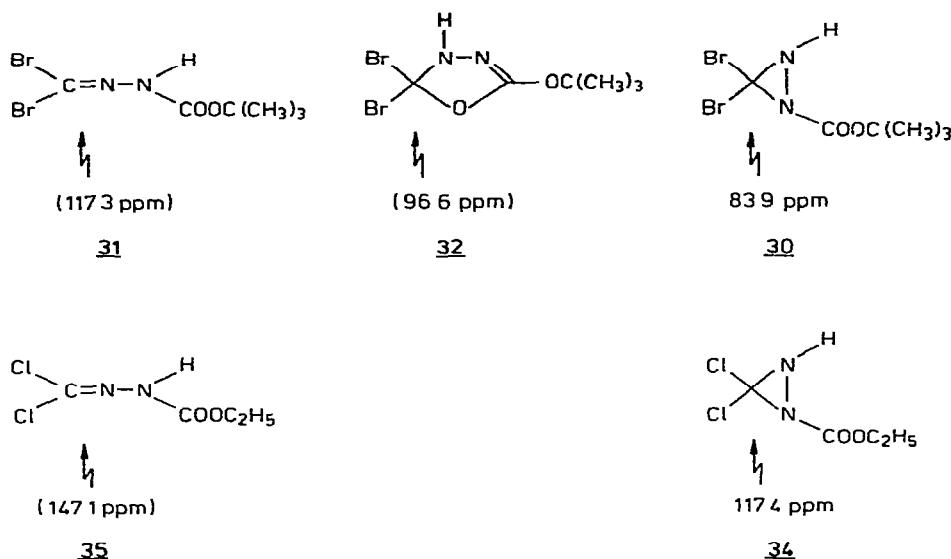
Schema 5.

zur direkten Darstellung von N-terminal geschützten heterocyclischen Hydrazonen anbot (Schema 5 und 7).

Der Aspekt der damit automatisch eingeführten Schutzgruppen ist besonders bei den oxidationsempfindlichen 1,3-Dialkyl-1,3-dihydro-2H-benzimidazol-2-on-hydrazonen von Interesse. Die Reagentien **28/29** wurden durch Umsatz von Dialkylazodicarboxylaten mit Phenylquecksilbertribrommethan erhalten²⁴. Durch Abänderung der Aufarbeitungsmethode konnte **28** in analysenreiner Form und **29** durch Variation der Reaktionsbedingungen (Raumtemperatur analog²⁵ anstatt Rückfluss) in hoherer Ausbeute erhalten werden.

Bei der Herstellung von **29** liess sich durch Sublimation des Rohprodukts in rund 5% Reinausbeute ein Nebenprodukt isolieren, dem mit grosser Wahrscheinlichkeit die Diaziridinstruktur **30** zukommt (Schema 6). Aufgrund vor allem der ¹³C-NMR- und IR-Daten ist eine zu **29** analoge Struktur **31** oder Oxadiazol-Struktur **32** wenig wahrscheinlich. Für den CBr₂-Kohlenstoff wäre bei **31** eine ¹³C-chemische Verschiebung von c. 117 ppm (entsprechend **29**) und bei **32** von c. 97 ppm²⁴ zu erwarten. Gefunden wurde ein Wert von 84 ppm.

Beim Umsatz von Trichloracetat mit Diethylazodicarboxylat zur Synthese der zu **28** analogen Chlorverbindung Cl₂C=N—N(COOEt)₂ **33**²⁴ konnte als Nebenprodukt auch das entsprechende Diaziridin **34** in 15% Ausbeute gewonnen werden. **34** zeigt weitgehend gleiche spektroskopische Eigenschaften wie **30** (IR, NMR, MS). Die chemische Verschiebung des CCl₂-Kohlenstoffs liegt bei 117.4 ppm. Für eine mit **33** verwandte Struktur **35** wäre eine Verschiebung von c. 147 ppm²⁴ zu erwarten.

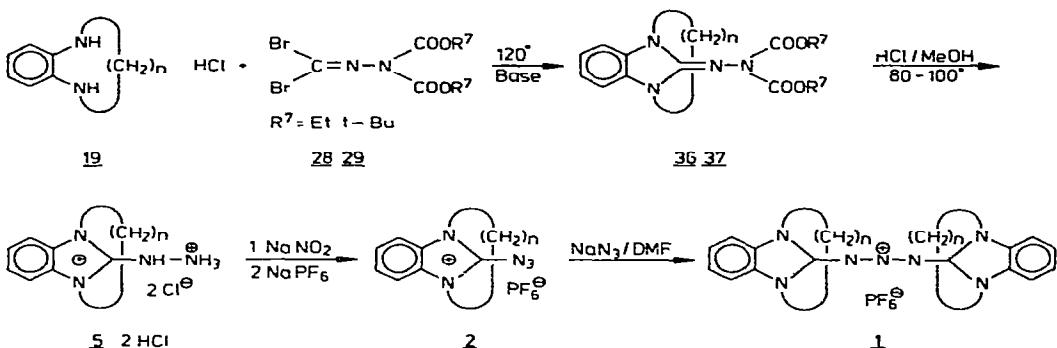


Schema 6.

Die Diaziridinstruktur wurde von Seyferth²⁴ für ein mögliches, nur intermedial auftretendes Nebenprodukt bei der Bildung von 28/29 in Betracht gezogen. Vor kurzem wurden erstmals stabile kristalline 3-Chlordiaziridine als isolierbare Zwischenprodukte der Graham-Reaktion beschrieben.^{26a} Inzwischen hat jedoch eine Röntgenstrukturanalyse erbracht, dass es sich dabei um N-Chloramidine handelt.^{26b}

Der Umsatz der *o*-Phenyldiamine 19 mit 29 während 15 Min bei 120°C unter Zusatz von Ethyldiisopropylamin führte in Reinausbeuten von rund 20 % bis 60 % zu den gesuchten Hydrazonen 37 (37a, 18 %; 37b, 18 %; 37c, 59 %; 37d, 47 %; 37f, 38 %; Schema 7). Während beim bis(ethoxycarbonyl)-geschützten Hydrazon 36f (weitere Vertreter von 36 wurden nicht hergestellt) nur eine Ethoxycarbonyl-Gruppe abgespalten werden konnte, gelang die Abspaltung beider Alkoxy carbonyl-Gruppen bei den bis(t-butoxycarbonyl)-geschützten Hydrazonen 37 in konzentrierter methanolischem Chlorwasserstoff glatt.

Die so erhaltenen Hydrazone 5 ließen sich ausser 5a oxidativ auf 1-Naphthol kuppln.^{27,28} Während sich die Hydrazone 37b-d und 37f auf Alox-Chromatogrammen langsam blau färben, ist für 37a keine derartige Farbreaktion festzustellen. Blau- bis Violettfärbungen werden bei der Oxidation vieler heterocyclischer Hydrazone beobachtet.²⁸ Auch bei der Nitrosierung der Hydrazione 5 zu den Azidiniumsalzen 2 ist die



Schema 7.

Sonderstellung der Pentamethylen-Verbindung deutlich: während die Nitrosierung der Hydrazone **5b-d** und **5f** mit Natriumnitrit in salzaurem Eisessig die Azidiniumsalze **2b-d** und **2f** in Reinausbeuten um 60% lieferte, konnte kein Azidiniumsalz **2a** nachgewiesen werden. Die Reaktion der Azidiniumsalze **2** mit Natriumazid in trockenem DMF bei Raumtemperatur ergab die Triazacarbocyanine **1** in Reinausbeuten von 65% bis 86% (Schema 7).

Da sich die Triazacarbocyanine der [n](1,3)-Benzimidazolophan-Reihe in ihren Eigenschaften mit grosser werdendem Henkel immer weniger unterscheiden, wurde auf die Darstellung von **1e** ($n = 9$) verzichtet. Es ist anzunehmen, dass **1e** bezüglich seiner chemischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften zwischen **1d** und **1f** liegt.

¹H-NMR-SPEKTREN

Durch sterische Hinderung der Ringinversion sind [n](1,3)-Benzimidazolophane konformativ fixiert, solange der Henkel eine gewisse Grösse nicht übersteigt. Dies führt dazu, dass geminale Methylenprotonen des Henkels chemisch nicht aquivalent sind. Im ¹H-NMR-Spektrum von [n](1,3)-Benzimidazolophanen werden deshalb für geminale α -N-Methylenprotonen meist zwei gut getrennte ($\Delta\delta$ bis 1.5 ppm) Multiplette beobachtet, die sich oft nach Regeln 1. Ordnung interpretieren lassen (Bild 1a und 1b). Aus den Kopplungskonstanten lässt sich mittels der Karplus-Conroy-Kurve²⁹ die Konformation des Henkels grob abschätzen.

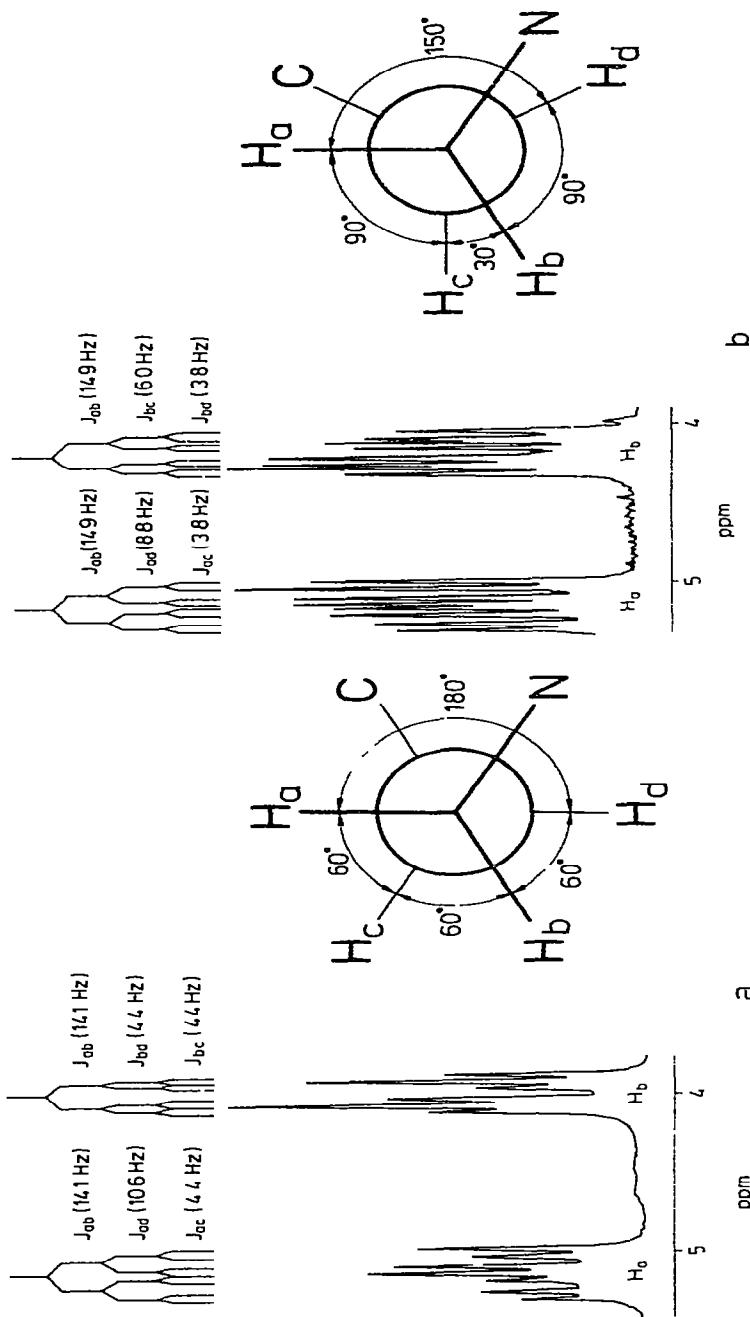


Bild 1. ^1H -NMR-Signale der α -N-Methylenprotonen und geschätzte Konformation von (a) 6f in CDCl_3 und (b) 38f (Formel. Schema 5) in $\text{CDCl}_3/\text{CF}_3\text{COOD}/\text{D}_2\text{O}$

Die Interpretation der Aufspaltungsmuster gemäss Bild 1 wurde durch Doppelresonanzmessungen und Spektrensimulation untermauert. In manchen Fällen werden anstelle der wie in Bild 1 abgebildeten, gut aufgelösten Multiplette nur breite Signale für die α -N-Methylenprotonen beobachtet. Durch Änderung des Mediums (Lösungsmittel, Zusatz von Wasser oder Säure) wird jedoch teilweise eine gute Auflösung erreicht. So zeigt **38f** in CDCl_3 , auch nach Zusatz von CF_3COOD , nur zwei breite Signale. Die in Bild 1b abgebildete Auflösung kommt erst nach Zusatz von D_2O zustande. Neben der Auflösung ist auch die chemische Verschiebung der α -N-Methylenprotonen stark vom Medium abhängig. Beim Azidiniumsalz **2f** beispielsweise tritt in CDCl_3 ein schmales Multiplett auf, das sich in DMSO-d_6 (mit und ohne Säure) stark verbreitert (Bild 2a). Umgekehrt liegen die Verhältnisse beim Hydrazon **37b**: in CDCl_3 sind die α -N-Methylenprotonen als sehr breites Multiplett zu sehen, die t-Butylgruppen als zwei getrennte Singulets; in DMSO-d_6 dagegen sind zwei Multiplette erkennbar, die sich nach Zusatz von Säure zu einem schmalen Signal verengen (Bild 2b). Für die t-Butylgruppen wird dann (für alle Hydrazone **37**) nur noch ein einziges Singulett gefunden. Eine Erklärung liegt darin, dass durch Protonierung der Hydrazongruppe deren Rotation erleichtert wird – die t-Butylgruppen

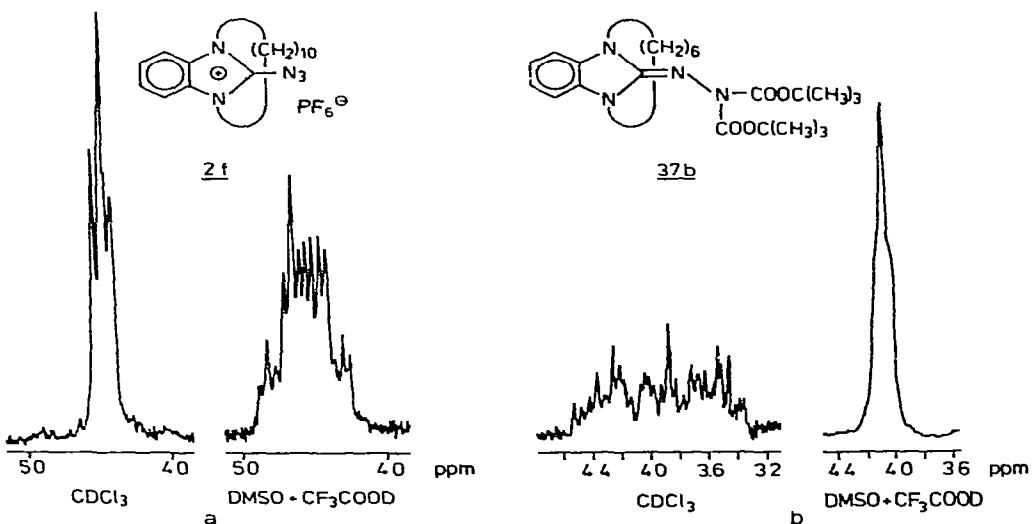


Bild 2. Medienabhängigkeit der ^1H -NMR-Signale der α -N-Methylenprotonen von (a) **2f** und (b) **37b**

werden äquivalent und die geminalen α -N-Methylenprotonen gelangen in eine ausgeglichene chemische Umgebung. Beim Aceton-hydrazon **38f** hingegen bleiben auch nach Zusatz von Saure die beiden Methylen singulette getrennt, ebenso die α -N-Methylenmultiplette (Bild 1b).

Auch bei den Triazacarbocyaninen **1** wird in DMSO-d₆ für die α -N-Methylenprotonen ein einziges, erst bei erhöhter Temperatur aufgelöstes Signal beobachtet (**1f**; $\Delta\delta = 0.2$ ppm, berechnet). In CDCl₃ dagegen sind die geminalen α -N-Methylenprotonen deutlich getrennt (**1f**, $\Delta\delta = 0.45$ ppm). Der Schwerpunkt der Signale liegt bei 1 jeweils ungefähr an der Stelle des Signals in DMSO-d₆ (vgl. Tabelle 1).

Chemische Verschiebung und Verschiebungsdifferenz geminaler α -N-Methylenprotonen werden von der Henkelgrösse kaum beeinflusst: z.B. werden für **1b** ($n = 6$) und **1f** ($n = 10$) identische chemische Verschiebungen gefunden (Tabelle 1). Zwischen Art des Substituenten in der 2-Stellung der Benzimidazol-Einheit oder zwischen dessen Ladung und chemischer Verschiebung der α -N-Methylenprotonen ist auch kein Zusammenhang erkennbar (Bild 3). Der Mediumseffekt dagegen ist sehr ausgeprägt (Bild 3). Dieser Sachverhalt kann mit der Beeinflussung der Beweglichkeit der 2-Substituenten durch das Medium gedeutet werden (Protonierung, Anlagerung von Lösungsmittel-Molekülen oder Wasser, unterschiedliche Dissoziation von Ionenpaaren). Erhöhte Beweglichkeit des 2-Substituenten gleicht die chemische Umgebung der α -N-Methylenprotonen aus.

Wieder *et al.*³⁰ stellte bei bestimmten Metacyclophanen auch Mediumseffekte fest: in CDCl₃ und anderen Lösungsmitteln sind geminale benzylische Protonen isochron, in DMSO-d₆ dagegen in zwei Singulette

TABELLE 1
360-MHz-¹H-NMR-Daten der Ansa-triazacarbocyanine **1** in CDCl₃

n	Aromat-H		α -N-Methylen-H		β -N-Methylen-H		Restliche Methylen-H	
	4/7	5/6	H _a	H _b	H _c	H _d		
1b	6	7.66	7.52	4.87(d × t) (DMSO 4.61)	4.42(d × t)	1.77	1.69	1.43(4H)/0.58(4H)
1c	7	7.67	7.54	5.09(d × d × d) (DMSO 4.81)	4.63(d × d × d)	1.87	1.70	1.66(2H)/1.34(4H)/1.28(4H)/ -1.26(2H)
1d	8	7.62	7.53	4.97(d × d × d) (DMSO 4.75)	4.56(d × t)	2.06	1.55	1.55(4H)/1.44(8H)/0.96(4H)
1f	10	7.61	7.51	4.87(d × d × d) (DMSO 4.60)	4.42(d × d × d)	2.06	1.87	1.35(8H)/1.11(4H)/1.02(4H)/ 0.88(4H)/0.52(4H)

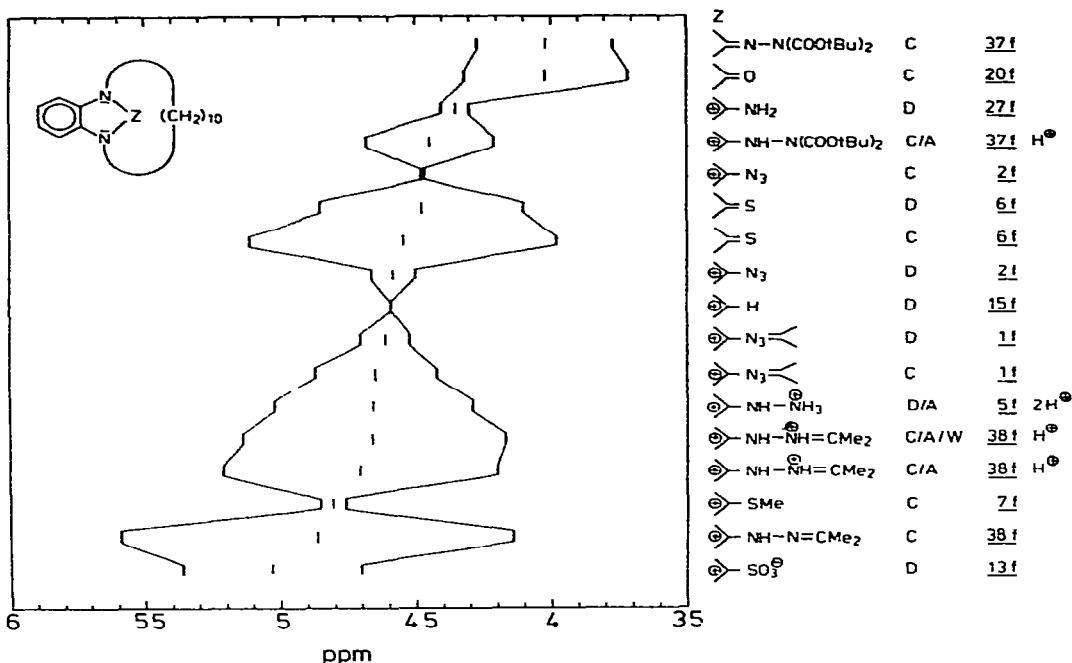


Bild 3. Chemische Verschiebung der α -N-Methylenprotonen bei verschiedenen [10] (1,3)-Benzimidazolaphanen, aufgetragen nach steigendem Schwerpunkt der Signale (C = CDCl_3 , D = DMSO-d_6 , A = CF_3COOD , W = D_2O)

aufgespalten. In diesen Fällen liegt die Erklärung in der gehinderten Henkelinversion in DMSO. Bei den [n](1,3)-Benzimidazolaphanen hingegen kann der Henkel ($n \leq 10$) nicht am 2-Substituenten vorbeischwingen. Ausnahmen bilden 21 ($n > 7$)¹⁵ oder 20f ($n = 10$) bei erhöhter Temperatur (vgl. weiter unten).

Die Zuordnung der Signale für die Henkelprotonen H_a bis H_d der Triazacarbocyanine 1 (Tabelle 1) und die Interpretation ihrer Aufspaltungsmuster (Tabelle 2 und Bild 4) basieren auf Doppelresonanzuntersuchungen. Aus den vicinalen Kopplungskonstanten der Protonen H_a bis H_d (aus den 360-MHz-Spektren nach 1. Ordnung ermittelt) lassen sich die Konformationen der Henkel grob abschätzen (Tabelle 2 und Bild 4).

Bei 1b ($n = 6$) werden für die α -N-Methylenprotonen H_a und H_b zwei spiegelsymmetrische Signale gefunden. Die vier entsprechenden Kopplungskonstanten von 6 Hz lassen sich durch keine Konformation erklären. Bei der Spektrensimulation zeigte sich, dass die bisher ange-

TABELLE 2

Kopplungskonstanten der α - und β -N-Methylenprotonen der Triazacarbocyanine **1**
(durch Interpretation 1. Ordnung der 360-MHz- ^1H -NMR-Spektren in CDCl_3)

	1b ($n = 6$)		1c ($n = 7$)		1d ($n = 8$)		1f ($n = 10$)	
	J (Hz)	Winkel ($^\circ$)	J (Hz)	Winkel ($^\circ$)	J (Hz)	Winkel ($^\circ$)	J (Hz)	Winkel ($^\circ$)
H_a/H_b	14 2	—	14 2	—	14 6	—	14 2	—
H_a/H_c	(6 0)		4 0	50	3 5	60	3 1	70
H_a/H_d	(6 0)		11 9	170	12 0	180	10 2	170
H_b/H_c	(6 2)		2 2	70	3 6	60	5 3	50
H_b/H_d	(6 2)		3 7	50	3 6	60	3 5	70

wandte Interpretation 1. Ordnung für die Signale der Protonen H_a und H_b nur solange zulässig ist, als sich die chemischen Verschiebungen der β -N-Methylenprotonen H_c und H_d um wenigstens c. 35 Hz (0·1 ppm bei 360 MHz) unterscheiden. Diese Bedingung ist für alle Triazacarbocyanine **1** ausser **1b** erfüllt (vgl. Tabelle 1). Deshalb entsprechen die in Tabelle 2 für **1b** angegebenen vicinalen Kopplungskonstanten nicht der Realität.

Bei den [n](1,3)-Benzimidazolophanen werden, wie oft bei Cyclophanen,³¹ auffallende Hochfeldverschiebungen für die Resonanzen einzelner Henkelprotonen beobachtet¹⁵ (vgl. Tabelle 1 mit Tabelle 3, sowie Angaben im experimentellen Teil).

Extremste Verschiebungen werden generell bei den Heptamethylen-Vertretern ($n = 7$) festgestellt: ein einzelnes Proton ist meist nach negativen δ -Werten verschoben (vgl. z.B. **1c**, -1·26 ppm, Tabelle 1). Die

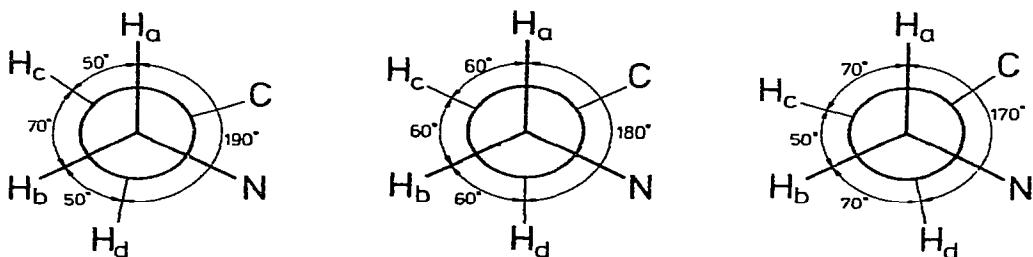
 $n = 7$ $n = 8$ $n = 10$

Bild 4. Geschätzte Konformation der Henkel bei den Triazacarbocyaninen **1c** ($n = 7$), **1d** ($n = 8$) und **1f** ($n = 10$)

TABELLE 3
270-MHz-¹H-NMR-Daten der Triazacarbocyanine **4** in CDCl₃

m	<i>Aromat-H</i>		N- <i>x</i>	<i>Methylen-H</i>			<i>Ethyl-H</i>	
	4/7	5/6		N- <i>β</i>	N- <i>t</i>	N- <i>o</i>	-CH ₂ -	-CH-
4x	4	7.71(m) (2H)	7.53(m) (6H)	4.59(m)	2.39(m)	—	4.53(q 7 Hz)	1.56(t 7 Hz)
4y	6	7.58(m) (4H)	7.54(m) (4H)	4.48(m)	2.11(m)	1.52(m)	—	4.51(q 7 Hz)
4z	8	7.62(m) (4H)	7.54(m) (4H)	4.56(t 7 Hz)	1.88(m)	1.23(m)	1.19(m)	4.53(q 7 Hz)
								1.51(t 7 Hz)

stärkste Verschiebung von -2·4 ppm wurde für 1,3-Heptamethylen-1H-benzimidazolium chlorid (entspricht **21c** mit Cl⁻ anstatt ClO₄⁻) gefunden und durch Doppelresonanzexperimente einem der beiden mittleren Methylenprotonen des Henkels zugeordnet.¹⁵

Diese Hochfeldverschiebungen werden allgemein mit Ringstromeffekten begründet.³¹ In einer Arbeit von Agarwal *et al.*³² wird jedoch gezeigt, dass der Ringstrom nur für etwa zwei Drittel der Abweichung von der Standardmethylen-Resonanz verantwortlich ist. Ein Drittel ist auf lokale Anisotropie-Effekte zurückzuführen. Von Bradamante *et al.*³³ wird bei Heterophanen neben dem Ringstrom die Anisotropie von Heteroatomen in Betracht gezogen.

Die quantitative Erfassung des Ringstromeffekts auf die chemische Verschiebung von Protonen in der Nähe von Aromaten nach dem klassischen Ringstrommodell (Johnson und Bovey³⁴) oder dem quantenmechanischen Ansatz (Haigh und Mallion³¹) ermöglichen es, die Konformation von Cyclophanen abzuschätzen.³⁵ Dabei hat sich erwiesen,³⁵ dass die tabellierten Werte von Johnson und Bovey³⁶ für Cyclophane besser geeignet sind als die von Haigh und Mallion.³⁷ Der Grund liegt darin, dass im quantenmechanischen Ansatz die Abschirmung überm und nahe am Ring unterschätzt wird.^{32 35 37 38} Gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und nach Johnson und Bovey berechneten Abschirmungen der zentralen Brückenprotonen von Cyclophanen wurde auch von anderen Autoren berichtet.³⁹ Trotzdem wurde auf eine quantitative Abschätzung der Konformation des Henkels bei den [n](1,3)-Benzimidazolophanen anhand der Isoshielding-Kurve nach Johnson und Bovey³⁶ verzichtet, da lokale Anisotropie³² und Heteroanisotropie³³ wie oben ausgeführt zu Unsicherheiten führen können. Qualitativ lässt sich jedoch in Übereinstimmung mit Molekulmodellen festhalten, dass der Henkel bei den [n](1,3)-Benzimidazolophanen über dem (hetero)-

aromatischen Bereich lokalisiert ist, und bei den Ansa-triazacarbocyaninen **1** kaum Anlass zu ausgeprägter sterischer Hinderung mit dem zweiten Henkel gibt.

Die Äquivalenz geminaler Methylenprotonen bei den [n](1,3)-Benzimidazolophanen hängt von der ungehinderten Inversion des Henkels ab. Bestimmend dabei ist die Weite des Henkels, die Grösse des Substituenten in der 2-Stellung, sowie Temperatur und Art des Mediums. Anhand der Henkel-Inversionsbarriere bei Metacyclophanen, die den [n](1,3)-Benzimidazolophanen strukturell eng verwandt sind, wurde der Raumbedarf von Substituenten ermittelt.⁴⁰

Bei den Benzimidazolophanium-Salzen **21** (als Chloride) wurde für $n = 6$ und 7 Nichtäquivalenz (Multiplette) der α -N-Methylenprotonen beobachtet, für $n = 8-12$ dagegen Äquivalenz (Triplette).¹⁵ Bei den 1,3-Dihydro-2H-benzimidazol-2-onen **20** ist für $n = 5-10$ Nichtäquivalenz und für $n = 12$ Äquivalenz (noch bei 213 K) festzustellen.¹⁵ Für die 1,3-Dihydro-2H-benzimidazol-2-thione **6** mit dem noch grösseren Schwefelsubstituenten wird beim Decamethylen-Henkel selbst bei 423 K noch keine Henkelinversion gefunden.¹⁵ Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Decamethylen-Vertreter **20f** und **6f** in Nitrobenzol-d₅ bei erhöhter Temperatur vermessen. Bei 478 K koaleszieren die Signale der geminalen α -N-Methylenprotonen von **20f** (Bild 5).

Aus der Koaleszenztemperatur T_c lässt sich mit Gleichung (1) die Geschwindigkeitskonstante der Henkelinversion k_c und daraus mittels der Eyring-Gleichung (2) die freie Aktivierungsenergie dieses Prozesses abschätzen.^{41 42}

$$k_c = \pi[(v_A - v_B)^2 + 6J_{AB}^2]^{1/2}/\sqrt{2} \quad (1)$$

$$\Delta G_c^\# [\text{kJ mol}^{-1}] = 0.01912 T_c [10.32 + \log(T_c/k_D)] \quad (2)$$

Aus dem Abstand der Signale der beiden geminalen N-Methylenprotonen von 55 Hz, der Kopplungskonstanten von 14 Hz und der Koaleszenztemperatur von 478 K ergibt sich eine freie Aktivierungsenergie von 99 kJ mol⁻¹ bei 478 K. Gleichung (1) gilt für ein gekoppeltes AB → A₂-System. Im vorliegenden Fall (ABMN → A₂M₂-System) wird bei Verwendung von Gleichung (1) die Kopplung zum MN-Teil nicht berücksichtigt. Fehler in k_c wirken sich jedoch nur geringfügig auf die freie Aktivierungsenergie aus.⁴³ Da k_c nur in den logarithmischen Term von Gleichung (2) eingeht, um dennoch eine Vorstellung von der Grösse des damit verbundenen Fehlers zu gewinnen, können freie Aktivierungsenergien, die für sehr ähnliche ABMN-Systeme nach der Linienformanalyse ermittelt wurden,⁴⁴ verglichen werden mit den Werten, die

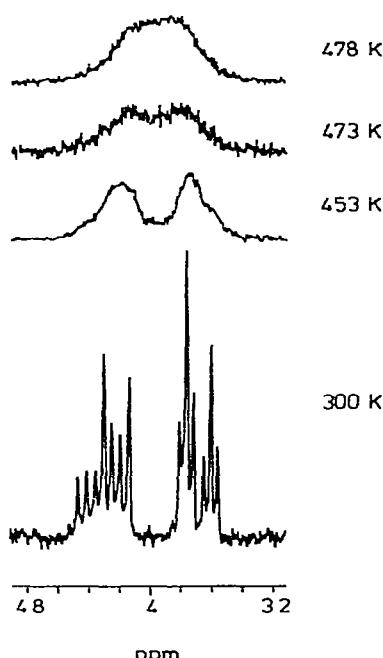


Bild 5. Temperaturabhängigkeit der ^1H -NMR-Signale der geminalen α -N-Methylenprotonen von **20f** in Nitrobenzol- d_5

sich nach (1) aus den ebenfalls publizierten Koaleszenztemperaturen errechnen lassen. Die Abweichung liegt dabei deutlich unter 1 kJ mol^{-1} und befindet sich noch weit innerhalb der Fehlergrenze der nach Liniensformanalyse erhaltenen freien Aktivierungsenergien. Der Fehler, der sich aus der Ungenauigkeit der Koaleszenztemperatur ergibt, liegt bei etwa 1 kJ mol^{-1} pro 5°C .

Beim Erhitzen von **6f** in Nitrobenzol- d_5 konnte bei 478 K keine Signalverbreiterung festgestellt werden. Mit einer Verschiebungsdifferenz der geminalen N -Methylenprotonen von 107 Hz und einer Kopplung von 14 Hz beträgt die freie Aktivierungsenergie der Henkelinversion bei **6f** deutlich mehr als 97 kJ mol^{-1} .

UV/VIS-SPEKTREN

Im UV/VIS-Spektrum der Ansa-triazacarbocyanine **1** wird mit Abnahme der Henkelgrösse zunehmende Bathochromie der längstwelligen Absorption festgestellt (Tabelle 4, Bild 6). Während das offenkettige Cyanin

TABELLE 4

UV/VIS-Spektren der Triazacarbocyanine **1** und **3k** (in Ethanol/Methanol/2-Propanol 90:5:5 bei RT)

Verb	n	Experimentell				Berechnet		
		λ_{max} (nm)	Schulter (nm)	ϵ_{max}	f	λ_{max} (nm)	ϵ_{max}	f
1b	6	476	c 450	34 600	0.84	459	69 500	1.28
1c	7	453	c 410	32 100	0.89			
1d	8	444	c 405	30 900	0.88			
1f	10	439	c 390	28 300	0.92			
3k^a	—	433	370	28 000	0.93	433 ^b	84 600	1.56
						435 ^c	78 100	1.44

^a R. Naef und H. Balli⁵

^b Planar

^c Je 35° verdrillt⁵

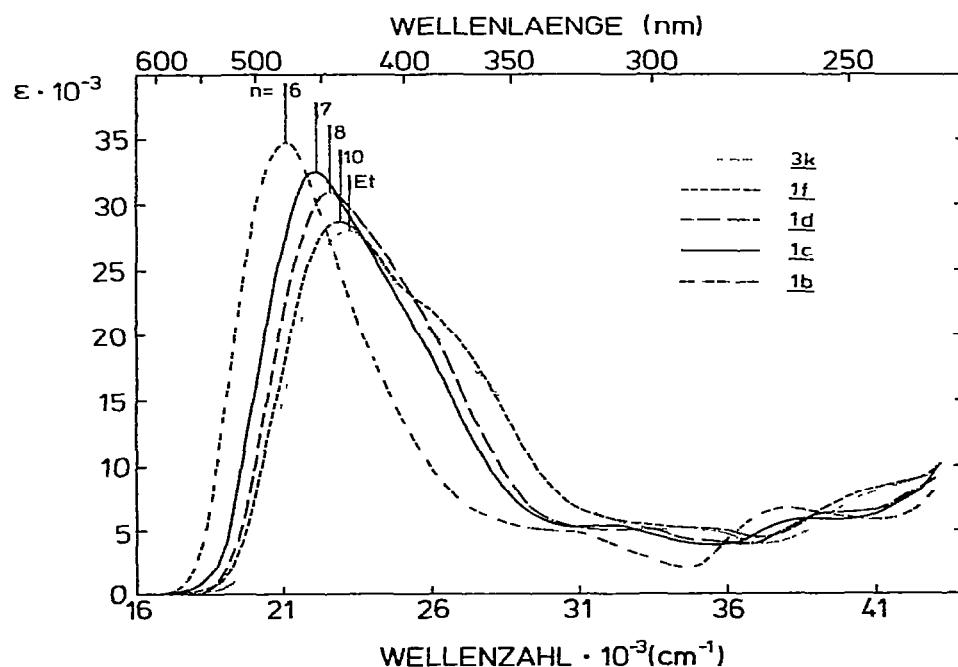


Bild 6. UV/VIS-Spektren der Triazacarbocyanine **1** und **3k** (in Ethanol/Methanol/2-Propanol 90:5:5 bei RT)

TABELLE 5
SCF-CI-Parameter

Atom μ	I_μ (eV)	$\gamma_{\mu\mu}$ (eV)	Z_{core}	Atom ν	$\beta_{\mu\nu}$ (eV)
C	11.42	10.84	1	C	-2.318
N (Ring)	27.30	18.00	1.75 ^a	C	-2.09 ^b
N(Kette)	14.10	12.30	1	{ C N	-2.318 -2.55 ^c

I_μ = Valenzzustands-Ionisationspotential, $\gamma_{\mu\mu}$ = Einzentren-Elektronen-Repulsionsintegral,
 $\beta_{\mu\nu}$ = Resonanzintegral

^a Der Z_{core} -Wert von 1.75^a anstatt 2 für die Benzimidazol-N-Atome trug der positiven Ladung der Farbsalze (und damit reduzierten Elektronen-Repulsion) Rechnung

^b R. Gygax, Privatmitteilung

^c R. Naeff unveröffentlicht, in Ref. 5 verwendet

3k bei 433 nm absorbiert, findet von **1f** ($n = 10$) nach **1b** ($n = 6$) eine Verschiebung von 439 nm nach 476 nm statt. Diese Verschiebung lässt sich dadurch erklären, dass bei enger werdendem Henkel das C(2)-Atom des Benzimidazolkerns zunehmend aus der Ebene des Heterocyclus gedrangt wird. Solche Deformationen wurden auch bei anderen [n](1,3)-Benzimidazolophanen zur Deutung von spektroskopischen Befunden herangezogen.¹⁵ Zur quantitativen Erfassung des Einflusses der Deformation auf das UV/VIS-Spektrum wurden SCF-CI-Rechnungen nach der Methode von Pariser, Parr und Pople in der Version von Tichy und Zahradník⁴⁵ durchgeführt. Die 2-Zentren-Elektronen-Repulsionsintegrale wurden nach Mataga und Nishimoto⁴⁶ berechnet. Die verwendeten Parameter sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Nach der SCF-CI-Rechnung führt eine Torsion der N(1)-C(2)/C(2)-N(3)-Bindungen im Benzimidazolkern um je 45° und damit verbunden eine entsprechende Verdrillung von ebenfalls 45° um die Bindungen N(1)-C(7a)/N(3)-C(3a) wegen der Reduktion des Resonanzintegrals mit dem cosinus des Verdrillungswinkels zu einem bathochromen Shift von 433 nach 460 nm (Tabelle 4), was einem Torsionsgrad entspricht, der zwischen dem für **1b** ($n = 6$) und **1c** ($n = 7$) liegt.

Mit abnehmender Henkelgrösse (zunehmende Deformation) ist auch eine Abnahme der Oszillatorenstärke f im Ausmass zu verzeichnen, wie sie nach der Rechnung zu erwarten ist. Die parallel verlaufende Zunahme der Extinktionskoeffizienten ϵ beruht darauf, dass die kürzerwellige Schulter der längstwelligen Bande, die bei **3k** (370 nm) und etwas

schwächer bei **1f** (390 nm) zu bemerken ist (Bild 6), stärker bathochrom verschoben wird als die Hauptbande. Bei **1b**, **1c** und **1d** werden die Schultern erst bei tiefen Temperaturen deutlich Naef und Balli⁵ haben gezeigt, dass es sich bei diesen Schultern um 'n-π*' -Übergänge handelt (korrekter 'Charge-Transfer'-Übergang wegen der Torsion des π-Systems).

Bei **1b** tritt ausserdem bei tiefen Temperaturen eine deutliche langwellige Schulter der Hauptbande bei 510 nm auf. Der Abstand zum Hauptmaximum von 1400 cm⁻¹ deutet auf eine Schwingungsstruktur.

INVERSE PHOTOCHROMIE

Kalk⁴ beobachtete an einer Reihe von Benzimidazol-triazacarbocyaninen bei tiefer Temperatur photochrome Eigenschaften, wie sie generell bei Cyaninen bekannt sind.^{1-3 47-58} Naef und Balli⁵ untersuchten die Farbsalze **3** und **4** der Benzimidazolreihe detailliert, und von Scheibli⁶ wurden die photochromen Eigenschaften von Triazacarbocyaninen mit anderen heterocyclischen Endgruppen studiert. Auch die Ansa-triazacarbocyanine **1** zeigen bei tiefen Temperaturen inverse Photochromie; d. h. beim Einstrahlen in die längstwellige Bande findet eine vollständig reversible Photobleichung statt. Die Rückreaktion erfolgt sowohl thermisch als auch photochemisch durch Bestrahlen mit Licht geeigneter Wellenlänge. Bei genugend tiefer Temperatur lässt sich das Spektrum des Photoprodukts **1'** registrieren (Bild 7). Die Absorptionsmaxima der Photoprodukte liegen im UV-Bereich (Tabelle 6). Mit abnehmender Henkelgröße ist auch bei den Photoprodukten **1'** Bathochromie zu vermerken (Tabelle 6). Während sich **1f** (Bild 7) wie die unverbrückte Vergleichsverbindung **3k** nahezu vollständig ausbleichen lässt, wird der maximal erreichbare Ausbleichungsgrad mit abnehmender Henkelgröße geringer. Im photostationären Zustand beträgt die optische Dichte an der Stelle der längstwelligen Absorption für **1d** 25 % des Ausgangszustandes, für **1c** 30 % und für **1b** gar noch 90 %. Bei **1b** konnte der geringen Ausbleichung wegen kein Absorptionsspektrum des Photoprodukts erhalten werden. Die geringe Ausbleichung von **1b** ist kaum auf die temperatur- oder viskositätsbedingte Einfrierung der Photoreaktion bei 110 K zurückzuführen, denn **1c** lässt sich bei 110 K gleich stark ausbleichen wie bei 140 K.

Die Kinetik der thermischen Rückreaktion ist wie bei den früher

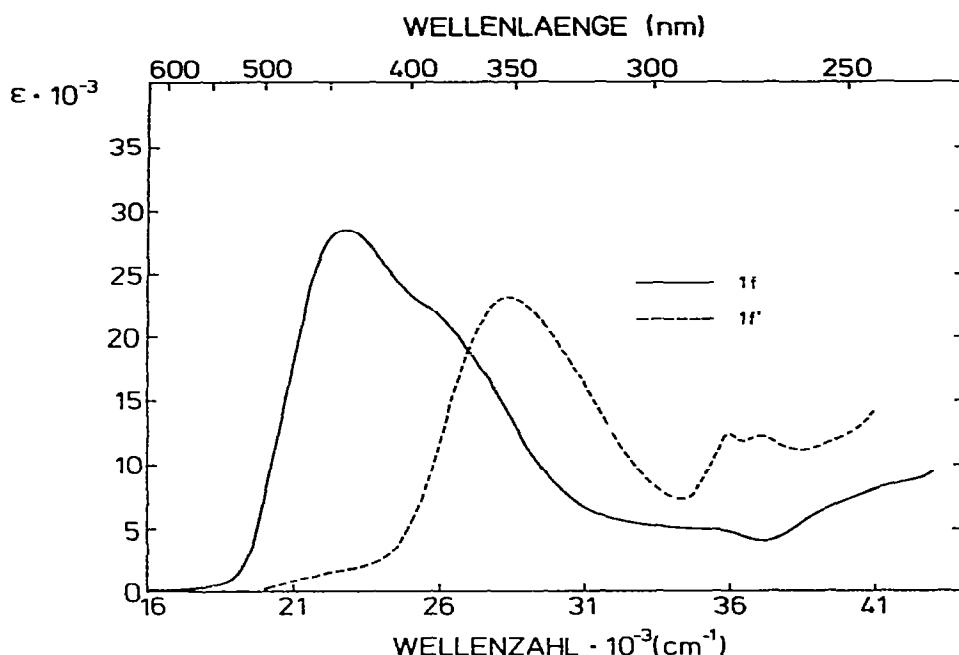


Bild 7. UV VIS-Spektrum von **1f** und dessen Photobleichprodukt **1f'** in Ethanol/Methanol/2-Propanol 90/5/5

untersuchten Benzimidazol-triazacarbocyaninen⁵ rein 1. Ordnung (Korrelationskoeffizient $r > 0.9999$) Eine Ausnahme bildet **1b'**, wo der geringen Ausbleichbarkeit wegen eine grossere Ungenauigkeit besteht. Die Arrhenius- und Eyring-Plots zur Bestimmung der Aktivierungsparameter (Tabelle 7) weisen gute Linearität auf (Korrelationskoeffizient $r > 0.999$). Während **1f'** ungefähr die gleichen Aktivierungsparameter zeigt wie das unverbrückte **3k'**, wird die Rückreaktion mit kleiner werdendem Henkel schneller Aktivierungsenthalpie und Aktivierungsentropie (soweit signifikant) weisen eine gegenläufige Tendenz auf. Photoprodukt **1c'** zeigt eine mit $4x^{1/5}$ vergleichbare Aktivierungsenthalpie, die Aktivierungsentropie dagegen unterscheidet sich deutlich. Bei **1b'** werden zwei verschiedene Rückreaktionen 1. Ordnung beobachtet, worauf später eingegangen wird.

Der Zusatz von Säure führt zu keiner signifikanten Änderung der Aktivierungsparameter. Die reversible Lösungsmitteladdition als Ursache der Photobleichung fällt deshalb ausser Betracht (vgl. Ref. 5). Photo-

TABELLE 6

UV/VIS-Spektren der Photogebleichten Triazacarbocyanine **1'** und **3k'** (in Ethanol/Methanol/2-Propanol 90 5 5)

Verb	n	λ_{max1} (nm)	ε_{max1}^a	λ_{max2} (nm)	ε_{max2}^a	Isosbest Punkt (nm)	Temp
1b'	6					422	110 K
1c'	7	384	18 500	283	6 600	389	140 K
1d'	8	372	19 900	282	7 700	381	160 K
1f'	10	354	23 100 ^c	272/ 280	12 300 12 500	372	170 K
3k' ^d	—	352 ^e	23 300	271/ 279	10 000 9 770	374	163 K

^a Dichtekorrektur auf 298 K, vgl. Ref. 58

^b Der Photobleichung und thermischen oder photochemischen Rückreaktion

^c f = 0,62

^d Naef und Balli⁵

^e Berechnet 330 nm⁵

Bei den Angaben in Tabelle 6 ist die unterschiedliche Ausbleichbarkeit nicht berücksichtigt.
Die Daten sind deshalb nur bedingt vergleichbar

induzierte Dimerisierung oder Aggregation kommt aus sterischen Gründen⁵ kaum in Frage; die nahezu gleichen Aktivierungsparameter für **1f'** und **3k'** belegen dies. Die wahrscheinlichste Interpretation der Photobleichung ist eine E/Z-Photoisomerisierung,⁵ wie sie bei Cyaninen vielfach beobachtet worden ist.^{1-3,47-58} Die Aktivierungsenergien der thermischen Rückisomerisierung liegen bei Cyaninen im Bereich von 30

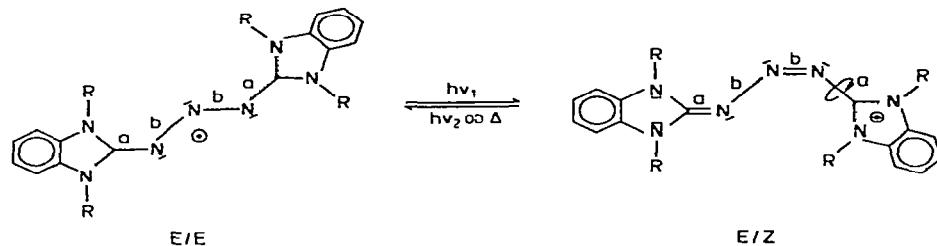
TABELLE 7

Aktivierungsparameter der Thermischen Rückreaktion der Photogebleichten Triazacarbocyanine **1'** und **3k'** bei 173 K

Verb	n	E_a (kJ mol ⁻¹)	$\log A$	ΔG^\ddagger (kJ mol ⁻¹)	ΔH^\ddagger (kJ mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
1b'	6	27 72 ± 2 19	10 20 ± 0 94	35 46 ± 3 81	26 72 ± 2 18	-50 5 ± 18 0
		27 82 ± 3 31	11 35 ± 1 52	31 71 ± 6 02	26 87 ± 3 31	-27 9 ± 29 0
1c'	7	36 38 ± 0 48	10 45 ± 0 16	43 36 ± 0 72	35 07 ± 0 48	-47 9 ± 3 1
1d'	8	40 97 ± 0 38	10 57 ± 0 11	47 55 ± 0 52	39 50 ± 0 37	-46 5 ± 2 1
1f'	10	49 27 ± 0 34	11 07 ± 0 09	54 19 ± 0 44	47 60 ± 0 33	-38 1 ± 1 6
3k'	—	47 41 ± 0 15	11 09 ± 0 04	52 27 ± 0 20	45 97 ± 0 15	-36 4 ± 0 8

bis etwas über 60 kJ mol^{-1} .^{3,47 53a 54c,55a-c,e-g 1,56,57} Bei Benzimidazol-triazacarbocyaninen fällt aus Symmetriegründen nur die Isomerisierung um die Bindung b in Betracht (Schema 8).

Die SCF-CI-Rechnung zeigt, dass Bindung b bei der Anregung in den S_1 -Zustand geschwächt, Bindung a dagegen gestärkt wird.

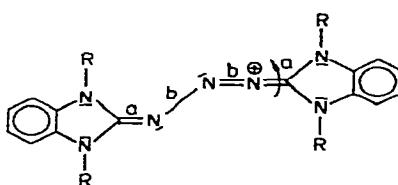


Schema 8.

Bei den Ansa-benzimidazol-triazacarbocyaninen **1** sind noch zusätzliche Isomere durch Drehung um die Bindung a möglich, bei denen sich die Henkel auf der gleichen oder entgegengesetzten Molekelseite befinden. Doch durften solche Isomere kaum für die Photobleichung verantwortlich sein. Aus sterischen Gründen ist beim E/Z-Photoisomeren der Benzimidazolumkern um die Bindung a' aus der Ebene gedreht. Naef und Balli⁵ zeigten, dass das UV/VIS-Spektrum des E/Z-Photoisomeren gut mit dem eines entsprechenden Benzimidazolyliden-triazenes übereinstimmt.

Für die thermische Rückisomerisierung stehen zwei Mechanismen zur Diskussion:⁵ Rotation um die Bindung b' (analog den Cyaninen) oder Inversion am endständigen Triazenstickstoff. Die Beschleunigung der thermischen Rückreaktion mit enger werdendem Henkel lässt sich mit beiden Mechanismen deuten. Bei kleiner werdendem Henkel wird das C(2)-Atom des Benzimidazols aus der Heterocyclus-Ebene gedrangt, womit seine Elektrophilie (-M-Effekt) wegen der reduzierten Konjugation zu den 1,3-Stickstoffatomen des Benzimidazols zunimmt. Damit wird der Übergangszustand der Inversion (Schema 9) bei kleinem Henkel energetisch abgesenkt.

Der enger werdende Henkel begünstigt aber auch den Rotationsmechanismus, da die erhöhte Elektrophilie des Benzimidazol-C(2)-Atoms den Doppelbindungscharakter der Bindung b' auf dem Weg zum Rotationsübergangszustand reduzieren kann. Denkbar ist auch eine Kombination beider Mechanismen: z.B. anfänglich Inversion und bei



Schema 9.

genügend reduziertem Doppelbindungscharakter von b' anschliessend Rotation um b Inversions- und Rotationsmechanismus können ohnehin nahe beieinander liegen. So wird für die thermische Z/E-Isomerisierung bei 4-Dimethylamino-4'-nitroazobenzol in Hexan Inversion, in Benzol dagegen Rotation beobachtet.⁵⁹

Bei $1b'$ werden zwei verschiedene Rückreaktionen mit ungefähr gleicher Aktivierungsenthalpie, aber unterschiedlicher Aktivierungsentropie, gefunden (Tabelle 7). Bei 110 K und kurzer Belichtungszeit (15 s) wird praktisch nur die schnellere, bei längerer Bestrahlung (120 s)—was zu starkerer Ausbleichung führt—eine Überlagerung beider Reaktionen festgestellt. Über 120 K kann nur noch die langsamere verfolgt werden. Diese Beobachtung kann mit der Bildung zweier verschiedener Photoisomerer gedeutet werden, wobei die Entstehung der langsamer rückreagierenden Spezies durch erhöhte Viskosität oder eine Aktivierungsschwelle aus dem angeregten Zustand behindert ist. Aus Untersuchungen über die Photoisomerisierung von Cyaninen sind entsprechende AktivierungsbARRIEREN vom S_1 -Zustand des Photoedukts zum Photoisomeren von 15 bis über 20 kJ mol⁻¹ bekannt.^{3,56,57} Andererseits ist zu berücksichtigen, dass sich die Viskosität des Mediums im Messbereich von 110 bis 120 K um Größenordnungen ändert.⁶⁰ Das Lösungsmittelgemisch (Ethanol/Methanol/2-Propanol 90:5:5) erstarrt bei Temperaturen unter 130 K zu einem Glas.⁵⁸ Bei der thermischen Z/E-Isomerisierung aromatischer Azoverbindungen in Polymeren wurden unterhalb der Glastemperatur zwei Reaktionen erster Ordnung gefunden.⁶¹ Dieses Verhalten wird nicht auf verschiedene Z-Isomere, sondern auf unterschiedliche Umgebung der Chromophore im glasigen Zustand zurückgeführt. Im Falle von photochromen Spiropyranen in polymerer Matrix wurden ober- und unterhalb der Glastemperatur unterschiedliche Aktivierungsparameter gemessen.⁶² Da sich die verschiedenen schnellen Rückreaktionen bei $1b'$ nur in der Aktivierungsentropie unterscheiden, ist ein Mediumseffekt nicht auszuschliessen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeines

Schmelzpunkte wurden auf einem Kofler-Mikroheiztisch (Leitz, Wetzlar) bestimmt und sind nicht korrigiert. Elementaranalysen wurden bei den Firmen Ciba-Geigy AG und Sandoz AG, Basel, ausgeführt. Bei den Elementaranalysen angegebene Molekulargewichte sind mit dem gefundenen Wassergehalt berechnet. Die Aufnahme von Spektren wurde mit folgenden Geräten durchgeführt: *UV/VIS*: Beckman Acta C-III und Acta M-IV (Angabe von $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ in nm), *IR*: Perkin-Elmer 337 (Angaben in cm^{-1}); *MS*: Hitachi-Perkin-Elmer RMU-7, *¹H-NMR*: Bruker WH-90, WH-270 und HX-360 (Angaben in ppm, TMS als interner Standard; s = Singulett, d = Dublett, t = Tripllett, q = Quadruplett, d × d = Dublett eines Doublets, d × d × d = Dublett eines Doublets eines Doublets, d × t = Dublett eines Triplets, m = Multiplett); *¹³C-NMR*: Bruker WH-90 (Angaben in ppm, TMS als interner Standard). Die Aufnahmen der UV/VIS-Spektren und die Untersuchung der reversiblen Photobleichung erfolgten in Ethanol/Methanol/2-Propanol 90/5:5 spektroskopischer Qualität ('Uvasol', Merck) in Konzentrationen von c. 10^{-5} mol/liter. Für Tieftemperaturspektren (110–170 K) und kinetische Messungen (105–215 K) wurde ein Kryostat DN 704 LN₂ mit Temperatur-Sensor S 20818, Typ C.L T S (Oxford Instruments) und Digital-Temperatur-Regler DTC-2 (Oxford Electronic Instruments) verwendet. Zur Photobleichung wurde eine Osram HBO 200 W/4 Hochdruck-Quecksilberlampe eingesetzt. Maximale Photokonversion wurde erreicht nach 40–140 s Belichtungszeit mit einem Breitband-Interferenzfilter Filtraflex-K No. 2 (420–475 nm, Balzers) in Verbindung mit einem Interferenz-Wärme-Reflexionsfilter Calflex-B1/K1. Für kinetische Messungen wurde 10–15 s belichtet. Für SCF-CI-Rechnungen stand ein Univac-1108-TSO-System zur Verfügung.

N,N'-Pentamethylen-o-phenylenediaminhydrochloride (19)

19a ($n = 5$): *N,N'-Pentamethylen-o-phenylenediamin*⁶³ wird in Ether gelöst. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff entsteht ein farbloser Niederschlag, der abgenutscht, getrocknet und bei 110 °C/0·1 mbar sublimiert wird (Smp. 111–112 °C).



Ber. C 59·18, H 7·90, Cl 19·37, N 12·55, H₂O 1·13%

Gef. C 59·12, H 7·92, Cl 19·30, N 12·52, H₂O 1·07%

19b (*n* = 6): In leichter Abänderung der Angaben von Stetter,⁶³ wodurch die Ausbeute nahezu verdoppelt werden kann, werden 5·95 g (22·2 mmol) *N*-Methylsulfonyl-*N,N'*-hexamethylen-*o*-phenylen diamin in 300 ml 1-Butanol unter Stickstoff zum Sieden erhitzt und mit 9·3 g (0·40 mol) Natrium solange am Rückfluss gehalten bis alles Natrium in Lösung gegangen ist. Zu der noch heißen Lösung werden 300 ml Wasser gegeben. Die Butanolsschicht wird abgetrennt, 2mal mit 150 ml Wasser gewaschen und eingedampft. Der Rückstand wird in Ether aufgenommen, mit etherischem Chlorwasserstoff versetzt und der abgeschiedene Feststoff abgenutscht. Nach Trocknung und Sublimation bei 160°C/0 1 mbar werden 4·50 g (86 %) **19b** erhalten (Smp. 175–178°C)

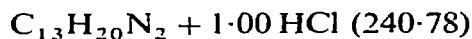


Ber. C 60·92, H 8·27, Cl 18·28, N 11·84, H₂O 0·76%

Gef. C 60·98, H 8·22, Cl 18·30, N 12·02, H₂O 1·6%

19c (*n* = 7): In Änderung der Vorschrift von Hayward and Meth-Cohn¹⁵ werden 4·60 g (20 mmol) 1,2-Heptamethylen-1*H*-benzimidazol-3-oxid und 7·63 g (40 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid in 50 ml Chloroform im Scheidetrichter gelöst. Nach Zugabe von 100 ml 2*N* Natronlauge wird 10 Min. kraftig geschüttelt, die wässrige Phase 2mal mit 50 ml Chloroform extrahiert, und die vereinigten Chloroform-Lösungen werden nach Trocknung mit Natriumsulfat eingedampft. Der Rückstand wird mit 300 ml Ether gerührt, der Etherextrakt wird filtriert, eingedampft und an Alox neutral (Woelm) mit Ether chromatographiert. Nach Kristallisation aus Ether/Petrolether werden 3·67 g (80 %; Ref. 15, 64 %) farblose Kristalle **20c** vom Smp. 105–106°C (Ref. 15, 103–104°C) erhalten. Eine Lösung von 1·98 g (8·6 mmol) **20c** in 25 ml trockenem Tetrahydrofuran wird unter Stickstoff mit 11·0 g (17·2 mmol) 1-Butyllithium versetzt. Nach einer Stunde Rückfluss wird Wasser zugegeben und 4mal mit Ether extrahiert, der Extrakt mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Das hellgelbe Öl wird in 30 ml 50proz. Schwefelsäure aufgenommen und 1 Std. am Rückfluss gehalten. Nach Neutralisation wird mit Ether extrahiert, die etherische Lösung eingeengt und mit etherischem Chlorwasserstoff versetzt. Der Niederschlag wird abgenutscht, getrocknet

und bei 150 °C/0·1 mbar sublimiert 0·93 g (45 %; Ref. 15, 34 %) **19c** (Smp. 180–195 °C).



Ber C 64·85, H 8·79, Cl 14·72, N 11·63 %
Gef C 64·83, H 8·69, Cl 14·47, N 11·48 %

19d (*n* = 8): Analog **19a**, ohne Sublimation. Smp. 179–184 °C.



Ber C 63·82, H 9·12, Cl 13·99, N 10·63, H₂O 2·70 %
Gef. C 63·74, H 8·92, Cl 13·91, N 10·54, H₂O 1·13 %

19f (*n* = 10) Analog **19a**, Sublimation bei 150–155 °C/0·1 mbar. Smp 174–184 °C



Ber C 67·51, H 9·63, Cl 12·45, N 9·84, H₂O 0·63 %
Gef. C 67·71, H 9·53, Cl 12·68, N 9·86, H₂O 0·83 %

N'-(1,3-Dihydro-1,3-polymethylen-2H-benzimidazol-2-yliden)-*N,N*-hydrazino-di-tert-butyl-dicarboxylat (37)

Sublimierte und frisch getrocknete *N,N*'-Polymethylen-*o*-phenyldiamin hydrochloride **19** und überschüssiges *N'*-(Dibrommethyliden)-*N,N*-hydrazino-di-tert-butyl-dicarboxylat **29** werden gut vermischt, unter Stickstoff mit trockenem Ethyldiisopropylamin versetzt und im Druckgefäß 15 Min bei 120 °C geruhrt. Nach Entfernung von überschüssigem Ethyldiisopropylamin am Vakuum wird der Rückstand mit Ether gerührt und filtriert. Das Filtrat wird eingeeengt und bei –20 °C kristallisiert. Nach Sublimation bei 0·1 mbar nahe dem Schmelzpunkt werden farblose analysenreine Produkte **37** erhalten.

37a (*n* = 5). Aus 0·447 g (2·00 mmol) **19a**, 1·005 g (2·50 mmol) **29** und 1·034 g (8·00 mmol) Ethyldiisopropylamin werden nach Sublimation bei 150–160 °C/0·1 mbar 0·15 g (18 %) **37a** vom Smp. 171–172 °C erhalten.
¹H-NMR (CDCl₃): 7·04 (m, 4H, arom.), 4·26/3·68 (2m, 4H, N—CH₂), 1·78–1·33 (m, 6H, CH₂), 1·46 (s, 18H, t-Bu); MS: 416 (M⁺), 316 (M⁺–

$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$, $-\text{CO}_2$), 260 (316- $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$), 243 (260-OH), 242 (316-t-Bu, $-\text{OH}$), 216 (260-CO₂), 187 (Basispeak), 186, 185.

$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4$ (416·52) Ber. C 63·44, H 7·74, N 13·45 %
Gef. C 63·60, H 7·56, N 13·38 %

37b (*n* = 6): Aus 0·960 g (4·00 mmol) **19b**, 2·010 g (5·00 mmol) **29** und 2·585 g (20 mmol) Ethyldiisopropylamin. Sublimation bei 150–160 °C/0·1 mbar. 0·302 g (18 %) **37b** mit Smp. 168–170 °C. ¹H-NMR (CDCl₃): 6·96 (m, 4H, arom.), 4·24/3·64 (2m, 4H, N—CH₂), 2·2–1·5/0·38 (2m, 8H, CH₂), 1·55/1·38 (2s, 18H, t-Bu); MS: 430 (M⁺), 330 (M⁺-(CH₃)₂C=CH₂, $-\text{CO}_2$), 329 (M⁺-t-Bu, $-\text{CO}_2$), 274 (330-(CH₃)₂C=CH₂), 273 (329-(CH₃)₂C=CH₂), 257 (274-OH), 256 (273-OH), 230 (274-CO₂), 229 (273-CO₂), 201, 200, 199 (Basispeak)

$\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_4$ (430·55) Ber. C 64·16, H 7·96, N 13·01 %
Gef. C 64·15, H 7·85, N 12·93 %

37c (*n* = 7): Aus 0·175 g (0·73 mmol) **19c**, 0·402 g (1·00 mmol) **29** und 0·517 g (4·00 mmol) Ethyldiisopropylamin. Sublimation bei 150 °C/0·1 mbar. 0·190 g (59 %) **37c** mit Smp. 149–151 °C. ¹H-NMR (CDCl₃): 6·96 (m, 4H, arom.), 4·34/3·78 (2m, 4H, N—CH₂), 2·3–0·9/−0·13 (2m, 10H, CH₂), 1·56/1·36 (2s, 18H, t-Bu). Das Signal bei −0·13 ppm (1H) verschiebt sich nach Zusatz von CF₃COOD nach −1·18 ppm; MS: 444 (M⁺), 344 (M⁺-(CH₃)₂C=CH₂, $-\text{CO}_2$), 343 (M⁺-t-Bu, $-\text{CO}_2$), 288 (344-(CH₃)₂C=CH₂), 287 (343-(CH₃)₂C=CH₂), 271 (288-OH), 270 (287-OH), 244 (288-CO₂), 243 (287-CO₂), 215, 214, 213 (Basispeak).

$\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_4$ (444·58) Ber. C 64·84, H 8·16, N 12·60 %
Gef. C 64·88, H 8·18, N 12·74 %

37d (*n* = 8): Aus 0·214 g (0·81 mmol) **19d**, 0·503 g (1·25 mmol) **29** und 0·517 g (4·00 mmol) Ethyldiisopropylamin. Sublimation bei 160–170 °C/0·1 mbar. 0·175 g (47 %) **37d** mit Smp. 180–182 °C. ¹H-NMR (CDCl₃): 6·95 (m, 4H, arom.), 4·37/3·80 (2m, 4H, N—CH₂), 2·3–0·9/0·5 (2m, 12H, CH₂), 1·55/1·35 (2s, 18H, t-Bu); MS: 458 (M⁺), 358 (M⁺-(CH₃)₂C=CH₂, $-\text{CO}_2$), 357 (M⁺-t-Bu, $-\text{CO}_2$), 302 (358-(CH₃)₂C=CH₂), 301 (357-(CH₃)₂C=CH₂), 285 (302-OH), 284 (301-OH), 258 (302-CO₂), 257 (301-CO₂), 229, 228, 227 (Basispeak).

$\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_4$ (458·60) Ber. C 65·48, H 8·35, N 12·22 %
Gef. C 65·52, H 8·51, N 12·29 %

37f ($n = 10$). Aus 0·215 g (0·76 mmol) **19f**, 0·402 g (1·00 mmol) **29** und 0·491 g (3·80 mmol) Ethyldiisopropylamin. Sublimation bei 140 °C/0·1 mbar. 0·141 g (38 %) **37f** mit Smp. 144–146 °C. 1H -NMR (CDCl₃): 6·96 (m, 4H, arom.), 4·27/3·77 (2m, 4H, N—CH₂), 2·4–0·5 (m, 16H, CH₂), 1·54/1·37 (2s, 18H, t-Bu), (CDCl₃/CF₃COOD): 7·47 (m, 4H, arom.), 4·68 (d × d × d · 14·9/8·3/3·5 Hz, 2H, N—CH₂), 4·21 (d × d × d · 14·9/6·5/3·5 Hz, 2H, N—CH₂), 2·4–0·4 (m, 16H, CH₂), 1·49 (s, 18H, t-Bu); MS: 486 (M⁺), 386 (M⁺-(CH₃)₂C=CH₂, —CO₂), 385 (M⁺-t-Bu, —CO₂), 330 (386-(CH₃)₂C=CH₂), 329 (385-(CH₃)₂C=CH₂), 313 (330-OH), 312 (329-OH), 286 (330-CO₂), 285 (329-CO₂), 257, 256, 255 (Basispeak).



Ber C 66·64, H 8·70, N 11·51 %

Gef. C 66·68, H 8·70, N 11·53 %

Die Angaben zu den massenspektrometrischen Fragmenten der Hydrazone **37** brauchen nicht mit dem Zerfallsmechanismus übereinzustimmen.

1,3-Polymethylen-2-hydrazino-1H-benzimidazoliumchlorid (5·HCl)

Eine Lösung von 0·1 bis 0·4 mmol sublimierter Hydrazone **37** in 5 ml chlorwasserstoff-gesättigtem Methanol wird nach einstündigem Rühren bei 80–100 °C am Vakuum zur Trockene eingedampft. 100 % Ausbeute farbloser, hygroskopischer Salze **5·HCl**. Zur Analyse wird bei 0·1 mbar getrocknet.

5a ($n = 5$): Smp. 180–193 °C. 1H -NMR (DMSO-d₆): 7·29 (m, 4H, arom.), 4·22/3·27 (2m, 4H, N—CH₂), 1·60/1·38 (2m, 6H, CH₂).



Ber C 43·82, H 6·73, Cl 23·17, N 17·03, H₂O 10·35 %

Gef. C 43·60, H 6·81, Cl 23·28, N 17·30, H₂O 3·10 %

5b ($n = 6$). Smp. 191–200 °C. 1H -NMR (DMSO-d₆): 7·51/7·28 (2m, 4H, arom.), 4·60/4·18 (2m, 4H, N—CH₂), 2·1–1·0/0·6 (2m, 8H, CH₂).



Ber C 52·98, H 7·07, Cl 17·68, N 19·01 %

Gef. C 53·24, H 7·16, Cl 17·71, N 18·71 %

5e ($n = 7$): Smp. 221–235 °C. 1H -NMR (DMSO-d₆): 7·63/7·36 (2m, 4H, arom.), 5·13/4·38 (2m, 4H, N—CH₂), 2·0–0·9 (m, 9H, CH₂), –0·96 (m, 1H, CH₂).



Ber. C 52·96, H 7·23, Cl 19·65, N 17·65, O 2·52 %

Gef. C 52·80, H 6·98, Cl 19·60, N 17·82, O 2·55 %

5d ($n = 8$): Smp. 239–246 °C. 1H -NMR (DMSO-d₆): 7·62/7·36 (2m, 4H, arom.), 5·08 (m, 2H, N—CH₂), 4·34 (d × t: 14·4/3·6/3·6 Hz, 2H, N—CH₂), 1·92 (m, 2H, CH₂), 1·38/1·31 (2m, 6H, CH₂), 0·94 (m, 2H, CH₂), 0·13 (m, 2H, CH₂).



Ber. C 54·92, H 7·50, Cl 18·80, N 17·08 %

Gef. C 55·01, H 7·53, Cl 18·68, N 17·01 %

5f ($n = 10$): Zers. ab 248 °C 1H -NMR (DMSO-d₆): 7·64/7·37 (2m, 4H, arom.), 5·02 (d × d × d: 14·4/8·0/3·6 Hz, 2H, N—CH₂), 4·29 (d × d × d: 14·4/6·3/3·2 Hz, 2H, N—CH₂), 1·89/1·70 (2m, 4H, CH₂), 1·5–0·2 (m, 12H, CH₂).

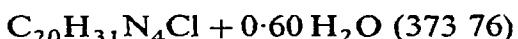


Ber. C 62·54, H 8·46, Cl 10·86, N 17·16, O 0·98 %

Gef. C 62·77, H 8·55, Cl 10·60, N 17·10, O 1·04 %

1,3-Decamethylen-2-isopropylidenhydrazino-1H-benzimidazoliumchlorid (38f)

Eine Lösung von 0·110 g (0·30 mmol) **5f**·HCl in Aceton wird kurz erwärmt. Nach Abdampfen des Acetons wird aus Ethylacetat unter Zusatz von wenig methanolischem Chlorwasserstoff umkristallisiert: 0·050 g (45 %) farblose Kristalle vom Smp. 187–189 °C. 1H -NMR (CDCl₃/CF₃COOD/D₂O): 7·40 (m, 4H, arom.), 5·14 (d × d × d: 14·9/8·8/3·8 Hz, 2H, N—CH₂), 4·17 (d × d × d: 14·9/6·0/3·8 Hz, 2H, N—CH₂), 2·25/2·16 (2s, 6H, CH₃), 2·2–1·5 (m, 4H, CH₂), 1·25/1·00/0·70 (3m, 12H, CH₂).



Ber. C 64·27, H 8·68, Cl 9·49, N 14·99, O 2·57 %

Gef. C 64·15, H 8·70, Cl 9·70, N 14·87, O 2·46 %

2-Azido-1,3-polymethylen-1H-benzimidazolium hexafluorophosphat (2)

Rohe Hydrazon hydrochloride **5**·2HCl werden unter Erwärmung in c. 1 ml Eisessig gelöst, nach Zugabe von 1·5 ml 0·36N HCl auf 0°C gekühlt und mit einer äquivalenten Menge Natriumnitrit (gelöst in einigen Tropfen Wasser) unter Rühren versetzt. Nach 20–30 Min. werden die Azidiniumsalze mit wässriger 50proz. Natriumhexafluorophosphat-Lösung ausgefällt, abgenutscht und mit Wasser gewaschen. Nach Trocknung wird das Rohprodukt in wenig trockenem Dichlormethan gelöst und mit trockenem Ether gefällt.

2b ($n = 6$): Aus 60 mg (0.198 mmol) **5b** 2HCl und 14.07 mg (0.204 mmol) Natriumnitrit, 45 mg (59 %) farblose Kristalle **2b** vom Smp 142–144 °C
IR (KBr): 2180 (N₃). ¹*H-NMR* (DMSO-d₆): 8.02/7.68 (2m, 4H, arom), 4.72/4.48 (2m, 4H, N—CH₂), 1.92/1.49/0.45 (3m, 8H, CH₂).

$C_{13}H_{16}F_6N_5P$ (387.27) Ber C 40.32, H 4.16, N 18.08 %
Gef. C 40.27, H 4.07, N 17.95 %

2c ($n = 7$): Aus 78 mg (0.246 mmol) **5c**, 2 HCl und 17.40 mg (0.252 mmol) Natriumnitrit, 60 mg (61 %) farblose Kristalle **2c**; Zers. ab 110 °C
IR (KBr): 2175 (N₃); ¹*H-NMR* (DMSO-d₆): 8.11/7.73 (2m, 4H, arom.), 4.88/4.49 (d × t/d × d × d, 4H, N—CH₂), 2.1–0.8 (m, 9H, CH₂), –1.80 (m, 1H, CH₂).

$C_{14}H_{18}F_6N_5P$ (401.30) Ber C 41.90, H 4.52, N 17.45 %
Gef C 41.87, H 4.62, N 17.50 %

2d ($n = 8$) Aus 97 mg (0.293 mmol) **5d**·2HCl und 20·90 mg (0.303 mmol) Natriumnitrit, 70 mg (58 %) farblose Kristalle **2d** vom Smp. 53–65 °C (Zers.). *IR* (KBr): 2170 (N₃). *¹H-NMR* (DMSO-d₆): 8.08/7.73 (2m, 4H, arom.), 4.83 (d × t, 14.7/3.4/3.4 Hz, 2H, N—CH₂), 4.38 (d × d × d: 14.7/11.3/3.4 Hz, 2H, N—CH₂), 2.08 (m, 2H, CH₂), 1.35 (m, 6H, CH₂), 0.82 (m, 2H, CH₂), –0.29 (m, 2H, CH₂).

$C_{15}H_{20}F_6N_5P$ (415.32) Ber. C 43.38, H 4.85, N 16.86%
Gef. C 43.67, H 4.95, N 16.88%

2f ($n = 10$): Aus 105 mg (0.292 mmol) **5f**·2HCl und 20 35 mg (0.295 mmol) Natriumnitrit, 80 mg (62 %) farblose Kristalle vom Smp. 113–116 °C.

IR(KBr): 2170 (N₃); ¹H-NMR(DMSO-d₆): 8.09/7.72 (2m, 4H, arom.), 4.66/4.50 (2m, 4H, N—CH₂), 1.94/1.30/0.92/0.11 (4m, 16H, CH₂).

C₁₇H₂₄F₆N₅P (443.38) Ber. C 46.05, H 5.46, N 15.80%
Gef. C 46.03, H 5.59, N 15.67%

1,3-Polymethylen-2-[3-(1,3-dihydro-1,3-polymethylen-2H-benzimidazol-2-yliden)-1-triazenyl]-1H-benzimidazolium hexafluorophosphat (1)

Azidiniumsalze **2** werden in wenig trockenem DMF gelöst und bei RT unter Röhren mit 0.5 Äquivalent festem Natriumazid versetzt. Nach 30 Min. wird das Farbsalz mit 50 % wässriger Natriumhexafluorophosphat-Lösung ausgefällt, abgenutscht, mit viel Wasser gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt wird in wenig Aceton gelöst und unter leichtem Erwärmen mit Ether versetzt, bis sich Kristalle abzuscheiden beginnen. Diese werden abgenutscht, mit Ether gewaschen und bei 80 °C/0.1 mbar getrocknet

1b (*n* = 6): Aus 20 mg (0.052 mmol) **2b** in 0.5 ml DMF und 1.78 mg (0.027 mmol) Natriumazid 10 mg (65 %) rote Kristalle **1b** vom Smp 236–238 °C

C₂₆H₃₂F₆N₇P (587.55) Ber. C 53.15, H 5.49, N 16.69%
Gef. C 52.90, H 5.52, N 16.65%

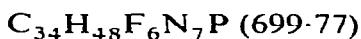
1c (*n* = 7): Aus 44 mg (0.11 mmol) **2c** in 0.5 ml DMF und 3.74 mg (0.058 mmol) Natriumazid 27 mg (79 %) orangerote Kristalle **1c** vom Smp 252–255 °C

C₂₈H₃₆F₆N₇P + 0.5 H₂O (624.61)
Ber. C 53.84, H 5.97, N 15.70, H₂O 1.44%
Gef. C 54.02, H 6.05, N 15.92, H₂O 1.58%

1d (*n* = 8): Aus 57 mg (0.137 mmol) **2d** in 0.5 ml DMF und 4.60 mg (0.071 mmol) Natriumazid 31 mg (69 %) orange Kristalle **1d**, die etwa zur Hälfte bei 251–252 °C schmelzen; die restlichen Kristalle schmelzen bei 259–260 °C.

C₃₀H₄₀F₆N₇P + 0.5 H₂O (652.67)
Ber. C 55.21, H 6.33, N 15.02, H₂O 1.38%
Gef. C 55.28, H 6.33, N 15.03, H₂O 1.84%

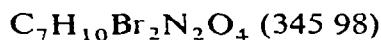
1f ($n = 10$): Aus 80 mg (0·180 mmol) **2f** in 0·5 ml DMF und 6·04 mg (0·093 mmol) Natriumazid 54 mg (86 %) orangegelbe Kristalle **1f** vom Smp. 228–230 °C



Ber C 58·36, H 6·91, N 14·01 %
Gef C 58·13, H 6·81, N 13·79 %

N'-(Dibrommethyliden)-N,N-hydrazino-diethyl-dicarboxylat (28)

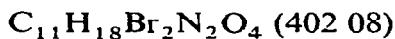
Nach Vorschrift²⁴ werden 5·29 g (10 mmol) Phenyltribrommethylquecksilber und 2·26 g (13 mmol) Azodiethyldicarboxylat in trockenem Benzol unter Stickstoff 3 Std am Rückfluss gehalten. Nach Filtration wird die Lösung eingedampft und überschüssiges Azodiethyldicarboxylat durch Kugelrohrdestillation bei 80–90 °C/0·1 mbar entfernt. Der Rückstand wird bei –20 °C aus Ether kristallisiert: 0·96 g (28 %) farblose Nadeln vom Smp. 51–51·5 °C. ¹H-NMR (CDCl₃): 4·34 (q, 7 Hz, CH₂), 1·36 (t, 7 Hz, CH₃). ¹³C-NMR (CDCl₃): 148·9 (C=O), 119·4 (CBr₂), 64·1 (CH₂), 14·1 (CH₃)



Ber C 24·30, H 2·91, Br 46·19, N 8·10 %
Gef C 24·58, H 2·97, Br 46·18, N 8·16 %

N'-(Dibrommethyliden)-N,N-hydrazino-di-tert-butyl-dicarboxylat (29)

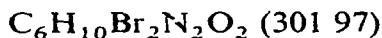
21·22 g (40 mmol) Phenyltribrommethylquecksilber und 14·10 g (61·2 mmol) Azodi-tert-butyl-dicarboxylat werden unter Stickstoff im flammengetrockneten Reaktionsgefäß in 160 ml trockenem Benzol gelöst und luftdicht verschlossen 40 Tage bei RT geruhrt. Nach Filtration wird die Lösung zur Trockene eingedampft, mit Petrolether versetzt und bei –20 °C kristallisiert. Das Rohprodukt wird bei 35 °C/0·1 mbar solange sublimiert bis sich auf dem gelben Sublimat von überschüssigem Azodi-tert-butyl-dicarboxylat farblose Substanz abzuscheiden beginnt (vgl. nachstehend **30**). Der Sublimationsrückstand wird aus Petrolether umkristallisiert: 7·39 g (46 %, Ref. 24, 30 %) farblose Nadeln **29** vom Smp. 108–109 °C (Ref. 24, 108–109 °C). ¹H-NMR (CDCl₃): 1·53 (s, t-Bu), ¹³C-NMR (CDCl₃): 147·7 (C=O), 117·3 (CBr₂), 84·5 (CMe₃), 27·9 (CH₃).



Ber. C 32·86, H 4·51, Br 39·75, N 6·97 %
Gef. C 32·83, H 4·49, Br 39·82, N 6·96 %

3,3-Dibrom-1,2-diaziridin-1-tert-butylcarboxylat (30)

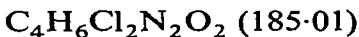
Wird die Darstellung von **29** bei 80 °C (Ref. 24) durchgeführt, lassen sich aus dem Sublimat durch Kristallisation aus Ether/Petrolether 0·61 g (5 %) farblose, rhomboedrische Kristalle **30** vom Smp. 105–106 °C isolieren. ¹H-NMR(CDCl₃): 7·89 (s, NH), 1·53 (s, t-Bu); ¹³C-NMR(CDCl₃): 150·4(C=O), 83·9(CBr₂), 82·9(CMe₃), 28·1(CH₃); IR(CCl₄): 3345, 2990, 2935, 1770, 1740, 1480, 1435, 1400, 1375, 1345, 1230, 1150, 1050, 1030, 880, 855; MS (bezogen auf ⁷⁹Br) · 243(M⁺-t-Bu), 227(M⁺-O-t-Bu), 221(M⁺-Br), 200(M⁺-(CH₃)₂C=CH₂, -CO₂), 184(Br₂CN), 170(Br₂C), 165(M⁺-Br, -(CH₃)₂C=CH₂), 147(M⁺-HBr, -O-t-Bu), 121(M⁺-Br, -(CH₃)₂C=CH₂, -CO₂), 120(M⁺-Br, -t-BuOCO), 105(BrCN), 91(BrC), 80(HBr), 79(Br), 73(O-t-Bu), 57(t-Bu), 56((CH₃)₂C=CH₂)



Ber. C 23·87, H 3·34, Br 52·92, N 9·28 %
Gef. C 24·01, H 3·24, Br 52·74, N 9·38 %

3,3-Dichlor-1,2-diaziridin-1-ethylcarboxylat (34)

Das Rohprodukt der Reaktion von Natriumtrichloracetat mit Azodiethyl-dicarboxylat nach²⁴ wurde bei 70–95 °C/0·1 mbar im Kugelrohr destilliert. Das Destillat wurde an 25 g Alox neutral (Woelm) mit Ether chromatographiert und nochmals der Kugelrohrdestillation unterworfen (85–90 °C/0·1 mbar) · 0·28 g (15 %) hellgelbes Oel ($n_D^{21} = 1\cdot501$) ¹H-NMR(CDCl₃): 7·98 (s, NH), 4·31 (q, 7 Hz, CH₂), 1·34 (t, 7 Hz, CH₃); ¹³C-NMR(CDCl₃): 152·2(C=O), 117·4(CCl₂), 62·9(CH₂), 14·4(CH₃); IR(CCl₄): 3360, 2980, 2935, 1775, 1745, 1495, 1445, 1400, 1380, 1330, 1210, 1150, 1100, 1070, 1025, 990, 940, 880; MS (bezogen auf ³⁵Cl): 184(M⁺), 149(M⁺-Cl), 139(M⁺-EtO), 125, 121(M⁺-Cl, -C₂H₄), 114(M⁺-Cl₂), 112(M⁺-C₂H₄, -CO₂), 103(M⁺-EtO, -HCl), 96(Cl₂CN), 89(CICNCO), 82(Cl₂C), 77(M⁺-Cl, -C₂H₄, -CO₂), 76(M⁺-Cl, -EtOCO), 61(CICN), 47(ClC).



Ber. C 25·97, H 3·27, Cl 38·33, N 15·14, O 17·30 %
Gef. C 26·78, H 3·39, Cl 37·24, N 15·02, O 17·90 %

Der zu hohe C- und O-Gehalt sowie der zu niedrige Cl-Gehalt sind auf die Zersetzung von **34** zurückzuführen.

***N'*-(Formyl)-diethylcarbonohydrazonat (22)**

Eine Lösung von 4.81 g (25 mmol) Tetraethylorthocarbonat und 1.201 g (20 mmol) Formohydrazid in 10 ml DMF wird 116 Std. bei 100°C gerührt. Nach Eindampfen im Vakuum wird die kristallisierte Masse abgenutscht und aus Ether umkristallisiert: 1.99 g (62%) farblose Kristalle vom Smp. 58–59°C. 1H -NMR(CDCl₃): † 8.38 (d: 11.2 Hz, CHO), 7.98 (s, CHO), 8.2–7.9 (breit, NH, Austausch mit D₂O), 4.32/4.24/4.19/4.17 (4q: 7 Hz, CH₂), 1.33/1.31 (2t: 7 Hz, CH₃); MS: 160 (M⁺), 86 (M⁺-EtO, -Et)

C₆H₁₂N₂O₃ (160.17) Ber. C 44.99, H 7.55, N 17.49%
Gef. C 45.16, H 7.68, N 17.62%

***N'*-(Benzoyl)-diethylcarbonohydrazonat (23)**

Eine Lösung von 4.81 g (25 mmol) Tetraethylorthocarbonat und 2.72 g (20 mmol) Benzohydrazid in 10 ml DMF wird 70 Std. bei 100°C geruhrt. Die Lösung wird eingedampft und mit wenig Ether versetzt. Die entstehenden Kristalle werden abgenutscht, mit Ether gewaschen und getrocknet: 3.28 g (69%) farblose Kristalle vom Smp. 77–78°C. 1H -NMR(CDCl₃): 8.49 (s, NH, Austausch mit D₂O), 7.78 (m, 2H, arom.), 7.43 (m, 3H, arom.), 4.39/4.26 (2q 7 Hz, CH₂), 1.36/1.35 (2t 7 Hz, CH₃); MS: 236 (M⁺), 162 (M⁺-EtO, -Et), 105 (C₆H₅C=O)

C₁₂H₁₆N₂O₃ (236.27) Ber. C 61.00, H 6.83, N 11.86%
Gef. C 60.68, H 6.78, N 11.89%

***N'*-(Tosyl)-diethylcarbonohydrazonat (24)**

Eine Lösung von 5.00 g (26 mmol) Tetraethylorthocarbonat und 3.73 g (20 mmol) *p*-Toluolsulfonohydrazid in 10 ml DMF wird 20 Std. bei

† Wie bei Formamiden (vgl. z. B.⁴¹) werden bei 22 2 Rotamere (Rotationsisomerie an der Hydrazidbindung) im Verhältnis E/Z von c 2:1 beobachtet. Beim E-Rotameren ist das Signal des Formylprotons durch die HN-CH-*trans*-Kopplung (11.2 Hz) in ein Dublett aufgespalten. Die Kopplung verschwindet nach Zugabe von D₂O wegen Austausch des NH-Protons. Beim Z-Rotameren ist keine HN-CH-*cis*-Kopplung zu erkennen, zu erwarten ist wie bei Formamiden ein Wert von c 2 Hz.⁶⁴ Vollständig analoges Verhalten ist von Thioformohydraziden bekannt.⁶⁵

100°C gerührt. Die Lösung wird in 100 ml Wasser gegossen, das Rohprodukt abgenutscht, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Umkristallisation aus wenig Ethanol werden 4·63 g (81 %) farblose Kristalle vom Smp. 85–86°C erhalten (Ref. 66, 86·5–87·5°C). 1H -NMR (DMSO-d₆): 9·04 (s, NH, Austausch D₂O), 7·72/7·35 (2m, arom.), 4·04/3·97 (2q: 7 Hz, CH₂), 2·37 (s, CH₃), 1·18/1·14 (2t: 7 Hz, CH₃); MS: 286 (M⁺), 155 (Tosyl), 131 (M⁺-Tosyl)

C₁₂H₁₈N₂O₄S (286·35) Ber. C 50·33, H 6·34, N 9·78, S 11·20 %
Gef. C 50·23, H 6·35, N 10·00, S 11·18 %

1,3-Decamethylen-2-methylthio-1H-benzimidazolium tetrafluorborat (9f)

Eine Lösung von 72 mg (0·25 mmol) 1,3-Decamethylen-1,3-dihydro-2H-benzimidazol-2-thion (**6f**)¹⁵ in 1 ml Dimethylsulfat wird 1 Std. bei 115°C gehalten. Nach Destillation überschüssigen Dimethylsulfats bleiben 100 mg (97 %) Rohprodukt **7f**, das ohne Reinigung für weitere Umsetzungen verwendet werden kann. Zur Charakterisierung wird das Rohprodukt aus Methanol/wässriger Natriumtetrafluorborat-Lösung unter Zusatz von Tetrafluorborsäure umgefällt: farblose, hygrokopische Kristalle **9f** vom Smp. 180–182°C. 1H -NMR(CDCl₃): 7·73 (m, 4H, arom.), 4·85/4·76 (2m, 4H, N—CH₂), 2·75 (s, 3H, SCH₃), 2·1/1·3/0·95 (3m, 16H, CH₂).

C₁₈H₂₇BF₄N₂S (390·30) Ber. C 55·39, H 6·97, N 7·18 %
Gef C 55·14, H 7·08, N 6·90 %

1,3-Decamethylen-1H-benzimidazolium-2-sulfonat (13f)

(a) Durch nukleophile Substitution von **8f** durch Silbersulfit

Bei 120 °C werden 36 mg (0·125 mmol) **6f** mit 630 mg (5·0 mmol) Dimethylsulfat quaterniert. Nach Destillation des überschüssigen Dimethylsulfats wird der Rückstand in 1 ml Methanol aufgenommen, mit 4 ml 10proz. methanolischer Kaliumiodid-Lösung versetzt und eingedampft. Der feste Rückstand wird in Wasser aufgenommen, filtriert und getrocknet. Das rohe Iodid **8f** wird in 5 ml trocknenem Acetonitril gelöst, mit 120 mg (0·41 mmol) Silbersulfit 24 Std. unter Lichtausschluss gerührt und anschliessend abgenutscht. Nach Eindampfen werden 30 mg (71 %) rohes **13f** erhalten. Farblose Nadeln aus Ethanol vom Smp. 300–302 °C.

(b) Durch Oxidation von **6f**

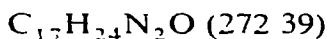
Bei RT werden unter kraftigem Ruhren 145 mg (0·5 mmol) **6f** und 17 mg (0·05 mmol) Tetrabutylammonium perchlorat in 10 ml Dichlormethan zu einer Lösung von 790 mg (5·0 mmol) Kaliumpermanganat und 720 mg (5·0 mmol) 70proz Perchlorsäure in 15 ml Wasser gegeben. Nach einer Stunde wird bis zur Entfärbung Natriumpyrosulfit zugegeben, die organische Phase abgetrennt, und die wässrige Phase mehrmals mit Dichlormethan ausgezogen. Nach Trocknen und Eindampfen der organischen Lösungen werden 143 mg Produkt erhalten. Umkristallisation aus Ethanol ergibt 100 mg (60 %) farblose Nadeln **13f** vom Smp. 301–302 °C. 1H -NMR(DMSO-d₆): 8·17 (m, 2H, arom), 7·74 (m, 2H, arom), 5·36 (d × d × d: 14 1/10 0/4·1 Hz, 2H, N—CH₂), 4·70 (d × t 14 1/4 1/4·1 Hz, 2H, N—CH₂), 2·15 (m, 2H, CH₂), 1·85 (m, 2H, CH₂), 1·60–0·45 (m, 10H, CH₂), –0·1 (m, 2H, CH₂).



Ber. C 60·69, H 7·19, N 8·33 %

Gef. C 60·76, H 6·95, N 8·45 %

Aus der Mutterlauge der Umkristallisation lassen sich durch Eindampfen, Extraktion mit Ether und Sublimation bei 90–100 °C/0·1 mbar 42 mg (31 %) 1,3-Decamethylen-1,3-dihydro-2H-benzimidazol-2-on **20f** vom Smp 110–111 °C gewinnen (Ref. 15, 109–110 °C). 1H -NMR(CDCl₃): 7·05 (m, 4H, arom), 4·32 (d × d × d 14·5/9·8/4·7 Hz, 2H, N—CH₂), 3·71 (d × t 14·5/4 0/4 0 Hz, 2H, N—CH₂), 1·86 (m, 4H, CH₂), 1·7–0·4 (m, 12H, CH₂).



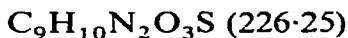
Ber. C 74·96, H 8·88, N 10·28 %

Gef. C 74·94, H 8·92, N 10·51 %

1,3-Dimethyl-1H-benzimidazolium-2-sulfonat (17)

Analog vorangehender Vorschrift (b) aus 180 mg (1·0 mmol) 1,3-Dihydro-1,3-dimethyl-2H-benzimidazol-2-thion (**16**) und 17 mg (0·05 mmol) Tetrabutylammonium perchlorat in 10 ml Dichlormethan, sowie 1·58 g (10 mmol) Kaliumpermanganat in 5 ml Wasser und 1·5 ml 2N Perchlorsäure werden 170 mg (75 %) rohes **17** erhalten. Zur Analyse wird aus Ethanol/Acetonitril umkristallisiert: 60 mg (27 %) farblose Kristalle (Smp. nicht unter 300 °C;

Ref. 67, nicht unter 320 °C). 1H -NMR(DMSO-d₆): 8·05/7·72 (2m, 4H, arom.), 4·26 (s, 6H, CH₃).



Ber. C 47·78, H 4·46, N 12·38, S 14·17 %

Gef. C 47·84, H 4·51, N 12·53, S 14 07 %

1,3-Decamethylen-1H-benzimidazolium hydrogensulfat (14f) und

1,3-Decamethylen-1H-benzimidazolium ethylsulfat (15f)

Zu einer Lösung von 58 mg (0·2 mmol) **6f** in 1 ml Chloroform werden 140 mg (0·8 mmol) 3-Chlorperbenzoësäure in 2 ml Chloroform innert 20 Min. unter Rühren bei 0 °C zugetropft. Nach einigen Stunden Ausruhren bei RT wird am Vakuum eingedampft, der farblose Rückstand mit 5 ml Ether versetzt, abgenutscht und mit 15 ml Ether gewaschen. Im Rohprodukt (85 mg) sind nach DC zwei Substanzen enthalten, die durch fraktionierte Kristallisation aus Ethanol in analysenreiner Form erhalten werden können: 1,3-Decamethylen-1H-benzimidazolium hydrogensulfat (**14f**) (Smp. ab 252 °C, Umwandlung in Kristalle mit Smp. 298–303 °C) und 1,3-Decamethylen-1H-benzimidazolium ethylsulfat (**15f**) (Smp. 187–189 °C, Umwandlung in Kristalle mit Smp. 304–307 °C). 1H -NMR von **15f** (DMSO-d₆): 10·17 (s, 1H, CH), 8·17/7·73 (2m, 4H, arom.), 4·59 (t, 5·6 Hz, 4H, N—CH₂), 3·74 (q: 7·2 Hz, 2H, Et), 1·98 (m, 4H, CH₂), 1·38 (m, 4H, CH₂), 1·10 (t: 7·2 Hz, 3H, Et), 1·02 (m, 4H, CH₂), 0·50 (m, 4H, CH₂).



Ber. C 57·60, H 7·39, N 7·90, S 9·05 %

Gef. C 57·67, H 7·52, N 7·88, S 9 12 %



Ber. C 59·66, H 7·91, N 7·32, S 8·38 %

Gef. C 59·98, H 8·00, N 7·32, S 8·01 %

1,3-Dihydro-1,3-dimethyl-1H-benzimidazolium hydrogensulfat (18)

Zu einer Lösung von 180 mg (1 mmol) 1,3-Dihydro-1,3-dimethyl-2H-benzimidazol-2-thion **16** in 1 ml Chloroform wird innert 15 Min. unter Rühren eine Lösung von 690 mg (4 mmol) 3-Chlorperbenzoësäure in 5 ml Chloroform zugetropft. Nach einer Stunde wird am Vakuum eingedampft, der Rückstand mit Ether versetzt, abgenutscht und mit Ether gewaschen. Das Rohprodukt (210 mg, 86 %) wird aus Ethanol umkristallisiert: 115 mg (47 %) farblose Nadeln vom Smp. 235–236 °C.

¹H-NMR(DMSO-d₆): 9.62 (s, 1H, CH), 8.02/7.70 (2m, 4H, arom), 4.08 (s, 6H, CH₃).

C₉H₁₂N₂O₄S (244.27) Ber. C 44.25, H 4.95, N 11.47, S 13.13%
Gef. C 44.27, H 5.02, N 11.43, S 13.07%

1,3-Decamethylen-2-amino-1H-benzimidazolium chlorid/bromid (27f)

Unter Zusatz von 160 mg (1.2 mmol) Ethyldiisopropylamin werden 283 mg (1 mmol) **19f** in 5 ml Acetonitril gelöst. Unmittelbar nach Zugabe von 220 mg (2 mmol) Bromcyan bei RT beginnt sich ein Niederschlag zu bilden, der nach einer Stunde abgenutscht, mit Wasser gewaschen und getrocknet wird. Nach Umkristallisation aus Ethanol/Methanol werden 220 mg (70 %) **27f** erhalten (Zers ab 300 °C). ¹H-NMR(DMSO-d₆): 9.14 (s, 2H, Austausch mit D₂O, NH₂), 7.62/7.33 (2m, 4H, arom), 4.44/4.3 (2m, 4H, N—CH₂), 1.85 (m, 4H, CH₂), 1.35 (m, 4H, CH₂), 1.0 (m, 6H, CH₂), 0.45 (m, 2H, CH₂). UV(MeOH): 277/283 nm (8200/8000); (MeOH/NaOH) 297 nm (11 800).

C₁₇H₂₆Br_{0.18}Cl_{0.82}N₃ (315.87)
Ber. C 64.64, H 8.30, Br 4.55, Cl 9.20, N 13.30%
Gef C 64.61, H 8.37, Br 4.67, Cl 9.13, N 13.42%

DANK

Die Autoren sind folgenden Herren zu Dank verpflichtet: P. Hug, Ciba-Geigy AG, Basel, Dr S. Finch, MPI für biophysikalische Chemie, Göttingen und K. Aegeiter, Basel für die Aufnahme von NMR-Spektren, J.-P. Stadelmann und R. Fink für Massenspektren, W. Kirsch für UV/VIS- und IR-Spektren, Dr B. Hellrung für kinetische Messungen und Dr R. Naef für SCF-CI-Rechnungen.

Diese Arbeit wurde dankenswerterweise vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt [Projekt Nr 2.417-0.75]

LITERATURVERZEICHNIS

- 1 J.-P. Fouassier, D.-J. Lougnot and J. Faure, *Chem. Phys. Lett.*, **35**, 189 (1975)
- 2 A. P. Darmanyan and V. A. Kuz'min, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **227**, 1139 (1976)
- 3 J.-P. Fouassier, D.-J. Lougnot and J. Faure, *Nouv. J. Chim.*, **3**, 359 (1979)

4. W. Kalk, Dissertation, Universität Basel, 1969.
5. R Naef and H. Balli, *Helv. Chim. Acta*, **61**, 2958 (1978).
6. P. Scheibl, Dissertation, Universitat Basel, 1979.
7. F Vogtle and P Neumann, *Tetrahedron*, **26**, 5847 (1970)
8. M. Golder, Dissertation, Universität Basel, 1975.
9. H Balli, *Textilveredlung*, **4**, 37 (1969)
10. (a) H. Balli, *Angew. Chem.*, **82**, 86 (1970); (b) H. Balli, *Helv. Chim. Acta*, **57**, 1912 (1974).
11. H Quast and S. Hünig, *Chem. Ber.*, **101**, 435 (1968).
12. (a) H. Balli and F. Kersting, *Liebigs Ann. Chem.*, **647**, 1 (1961); (b) H. Balli and F. Kersting, *ibid* **663**, 96 (1963)
13. S. Hünig and H. Quast, *Liebigs Ann. Chem.*, **711**, 139 (1968)
14. S. Hünig and H. Balli, *Liebigs Ann. Chem.*, **609**, 160 (1957)
15. R. J. Hayward and O. Meth-Cohn, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, 212, 219 (1975)
16. J. A. Van Allan and B. D. Deacon, *Org. Synth., Coll Vol IV*, Wiley and Sons, London, New York, 1963, S 569
17. F. M. Hamer, *The chemistry of heterocyclic compounds*, Vol. 18: The cyanine dyes and related compounds, Wiley-Interscience, New York, 1964
18. H Larivé and R Baralle, US Pat 3 437 659 (8.4.1969).
19. H Larivé and P D Collet, US Pat. 2 708 669 (17.5.1955)
20. H Larive, P. D Collet and R Dennilauler, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1443 (1956)
21. W. Walter and Ch. Rohloff, *Liebigs Ann. Chem.*, 295 (1975)
22. W. Walter and K.-P. Ruess, *Liebigs Ann. Chem.*, 243, 253 (1974)
23. W. Walter and K.-P. Ruess, *Chem. Ber.*, **102**, 2640 (1969).
24. D. Seyferth and Houng-min Shih, *J. Org. Chem.*, **39**, 2329 (1974).
25. D. Seyferth and Houng-min Shih, *Organomet. Chem. Synth.*, **1**, 415 (1972).
26. (a) H. Berneth and S. Hunig, *Chem. Ber.*, **113**, 2040 (1980), (b) R. A. Moss, J. Włostowska, W. Guo, M. Fedorynski, J. P. Springer, J. M. Hirshfield, *J. Org. Chem.*, **46**, 5048 (1981)
27. S. Hünig and K. H. Fritsch, *Liebigs Ann. Chem.*, **609**, 143 (1957)
28. S. Hunig, H. Balli, E. Breither, F. Bruhne, H. Geiger, E. Grigat, F. Muller and H. Quast, *Angew. Chem.*, **74**, 818 (1962)
29. H. Gunther, *NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme, Stuttgart, 1973
30. W. Wieder, R. Natscher and F. Vogtle, *Liebigs Ann. Chem.*, 924 (1976).
31. C. W. Haigh and R. B. Mallion, *Mol. Phys.*, **22**, 955 (1971)
32. A. Agarwal, J. A. Barnes, J. L. Fletcher, M. J. McGlinchey and B. G. Sayer, *Can. J. Chem.*, **55**, 2575 (1977).
33. S. Bradamante, R. Fusco, A. Marchesini and G. Pagani, *Tetrahedron Lett.*, 11 (1970).
34. C. E. Johnson and F. A. Bovey, *J. Chem. Phys.*, **29**, 1012 (1958).
35. H. Keller, E. Langer and H. Lehner, *Monatsh. Chem.*, **108**, 1371 (1977).
36. (a) J. W. Emsley, J. Feeney and L. H. Sutcliffe, *High resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy*, Vol. 1, Appendix B, Pergamon Press, Oxford, 1965; (b) F. A. Bovey, *Nuclear magnetic resonance spectroscopy*, Appendix, Academic Press, London and New York, 1969.

37. C W Haigh and R B Mallion, *Org Magn. Reson.*, **4**, 203 (1972).
38. R B Mallion, *Mol Phys.*, **25**, 1415 (1973).
39. K Sakamoto and M. Oki, *Bull Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 2739 (1974).
40. H Forster and F. Vogtle, *Angew Chem.*, **89**, 443 (1977).
41. H Kessler, *Angew Chem.*, **82**, 237 (1970).
42. I O Sutherland, *Ann. Rep. NMR Spectrosc.*, **4**, 71 (1971).
43. I. Gault, B. J. Price and I. O. Sutherland, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 540 (1967).
44. E. W. Abel, M. Booth and K. G. Orrell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1994 (1979).
45. M Tichý and R Zahradník, *J. Phys. Chem.*, **73**, 534 (1969).
46. N Mataga and K Nishimoto, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)*, **13**, 140 (1957).
47. D M Sturmer, *The chemistry of heterocyclic compounds*, Vol. 30, S. 441. Syntheses and properties of cyanine and related dyes, Wiley-Interscience, New York, 1977, S 530.
48. (a) F Baumgartner, E Gunther and G. Scheibe, *Z Elektrochem.*, **60**, 570 (1956). (b) K Feldmann, E Daltrozzo and G Scheibe, *Z Naturforsch.*, **22b**, 722 (1967).
49. M P Vanyukov, V I Isaenko, R. K Lashitskaya, V A Serebryakov, B I Stepanov and A D Starikov, *Opt Spektrosk.*, **23**, 963 (1967).
50. A M. Bonch-Bruevich, T K Razumova and G M. Rubanova, *Opt Spektrosk.*, **35**, 832 (1973).
51. R. Steiger, R Kitzing, R Hagen and H Stoeckli-Evans, *J. Photogr. Sci.*, **22**, 151 (1974).
52. J T. Knudtson and E. M. Eyring, *J. Phys. Chem.*, **78**, 2355 (1974).
53. (a) V A Kuz'min and A. P. Darmanyan, *Chem. Phys. Lett.*, **54**, 159 (1978); (b) A M Vinogradov, V A. Kuz'min, M A Al'perovich, I I Zil'berman and I I Levkoev, *Khim. Vys Energ.*, **11**, 143 (1977).
54. (a) V A Kuz'min, A M Vinogradov, M A. Al'perovich and I. I Levkoev, *Dokl Akad Nauk SSSR*, **224**, 139 (1975), (b) A M Vinogradov, V A Kuz'min, M A. Al'perovich, I I. Levkoev and I I Zil'berman, *ibid.* **227**, 642 (1976), (c) A. P Darmanyan, V. A Kuz'min, N N Romanov and F S Babichev, *ibid* **229**, 1367 (1976).
55. (a) Yu. I Lisanov, V A Kuz'min, A. V Karyakin, A K. Chibisov and I I. Levkoev, *Izv Akad Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 787 (1973); (b) V A Kuz'min, A P Darmanyan and M M Kul'chitskii, *ibid* 2392 (1976); (c) A P Darmanyan, V. A. Kuz'min, L. M Panova, M A Al'perovich and I. I Levkoev, *ibid* 1926 (1977); (d) V A. Kuz'min, A. P Darmanyan, V I Shirokova, M A Al'perovich and I. I Levkoev, *ibid* 581 (1978), (e) A P Darmanyan and V. A Kuz'min, *ibid* 587 (1978); (f) A P Darmanyan, V A Kuz'min and L M Panova, *ibid* 691 (1978); (g) A. M. Vinogradov, V. A. Kuz'min, N. N. Romanov and F. S Babichev, *ibid.* 1785 (1978); (h) A. P. Darmanyan, V. A. Kuz'min and Yu E Borisevich, *ibid* 349 (1979); (i) L A Shvedova, A S. Tatikolov, S. M Makin, N N. Romanov and V. A Kuz'min, *ibid.* 749 (1979).
56. C Rullière, *Chem. Phys. Lett.*, **43**, 303 (1976).

57. J.-P. Fouassier, D.-J. Lougnol and J. Faure, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.*, **74**, 23, 32 (1977).
58. W. West, S. Pearce and F. Grum, *J. Phys. Chem.*, **71**, 1316 (1967).
59. Tsutomu Asano, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102**, 1205 (1980).
60. G. Fischer and E. Fischer, *Mol. Photochem.*, **8**, 279 (1977).
61. (a) C. D. Eisenbach, *Makromol. Chem.*, **179**, 2489 (1978), **180**, 565 (1979);
(b) C. D. Eisenbach, *Photogr. Sci. Eng.*, **23**, 183 (1979); (c) C. D. Eisenbach, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **84**, 680 (1980).
62. J. Verborgt and G. Smets, *J. Polym. Sci.*, **12**, 2511 (1974).
63. H. Stetter, *Chem. Ber.*, **86**, 197 (1953).
64. L. A. La Planche and M. T. Rogers, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 337 (1964).
65. W. Walter and H. Weiss, *Angew. Chem.*, **81**, 1050 (1969).
66. R. N. McDonald and R. A. Krueger, (a) *Tetrahedron Lett.*, 857 (1965), (b) *J. Org. Chem.*, **31**, 488 (1966).
67. (a) A. V. El'tsov and V. E. Lopatin, *Zh. Org. Khim.*, **7**, 1284 (1971);
(b) N. A. Damir and N. N. Sveshnikov, USSR Pat. 189866 (16.12.1966), [*Chem. Abstr.*, **67**, 108659u (1967)].