

NEUE POLYMETHINSYNTHESEN—III¹

DARSTELLUNG VON MONO-CIS UND DI-CIS-FIXIERTEN CYANINEN

H. E. NIKOLAJEWSKI, S. DÄHNE, D. LEUPOLD und B. HIRSCH

Institut für Optik und Spektroskopie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin
und Institut für Farbenchemie der Technischen Universität Dresden, DDR

(Received in Germany 27 May 1968; Received in the UK for publication 6 June 1968)

Zusammenfassung—Mono-*cis*- und di-*cis*-fixierte Cyanine mit Trimethylen-Gruppen als Kettensubstituenten wurden durch Reaktion von vinylogenen Formamidiniumsalzen mit Pyrrolidino-cyclopenten dargestellt.

Des weiteren konnten das mono-*cis*-fixierte Pentamethincyanin durch Umsetzung von 1-Methylanilino-propen-(1)-al-(3) mit Cyclopentylidenpyrrolidiniumperchlorat und das di-*cis*-Heptamethincyanin durch Umsetzung von Malonaldehydtetraäthylacetal mit Cyclopentylidendimethylammoniumperchlorat erhalten werden.

Die Vilsmeier-Formylierung von Cyclopentanon und Umsetzung des Reaktionsproduktes mit Dimethylamin führte zum mono-*cis*-fixierten Trimethincyanin.

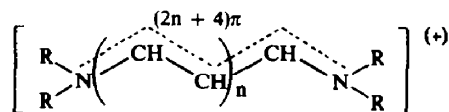
Die experimentellen Daten der Lichtabsorption wurden mit berechneten Werten verglichen.

Abstract—Mono-*cis*- and di-*cis*-fixed cyanines, which have trimethylene groups as chain substituents, were prepared by reaction of vinylogous formamidinium salts with pyrrolidyl-cyclopentene. The reaction of 1-methylanilino-prop-1-en-3-al with cyclopentylidene pyrrolidinium perchlorate also yielded mono-*cis*-fixed penta-methincyanine. Di-*cis*-hepta-methincyanine was synthesized by reaction of malonic aldehyde tetraethylacetal with cyclopentylidene dimethylammonium perchlorate.

Vilsmeier formylation of cyclopentanone and reaction with dimethylamine gave mono-*cis*-fixed trimethincyanine.

The absorption frequencies and intensities in the UV/VIS region were compared with theoretical values.

ZUR Deutung der Photochromie einfacher Polymethincyanine 1 (n) wird im allgemeinen die Bildung von *cis*-Isomeren angenommen (Scheibe *et al.*²⁻⁴ vergl.

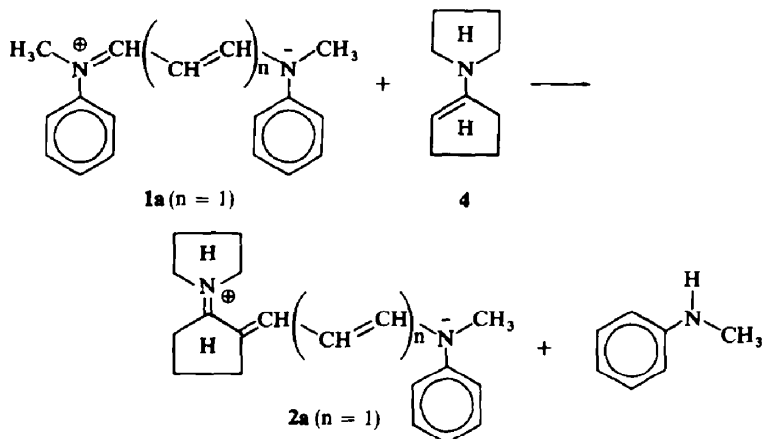


1 (n)

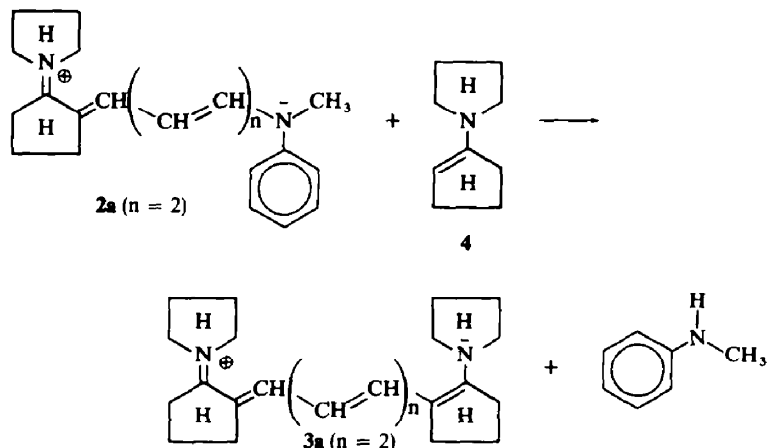
dagegen Leupold *et al.*⁵). Die Lichtabsorption der theoretisch möglichen zwei mono-*cis*- und drei di-*cis*-Isomeren des Pentamethinchromophors 1 (n = 2) wurde von Leupold nach der LCAO-MO-Methode unter Berücksichtigung von Nicht-nachbar-Resonanzintegralen berechnet.⁶ Die Lichtabsorption eines di-*cis*-fixierten, einfachen Trimethincyanins wurde erstmalig von Scheibe *et al.*⁷ beschrieben. Im folgenden wird über die Synthese weiterer derartiger Chromophore berichtet.

Mono-*cis*-fixierte 2 (n) und di-*cis*-fixierte Cyanine 3 (n) lassen sich durch Reaktion von Cyaninen 1a (n) mit Pyrrolidino-cyclopenten 4 aufbauen. Es handelt sich hierbei um die Rückreaktion der von uns gefundenen⁸ aminolytischen Spaltung von langkettigen Cyaninen 1a (n) in kürzerkettige Cyanine 1a (n) und Enamine.

Bei der Reaktion von **1a** ($n = 1$) mit **4** wird vorzugsweise nur ein Aminsubstituent verdrängt und es bildet sich in guter Ausbeute das mono-*cis*-Pentamethin **2a** ($n = 1$)

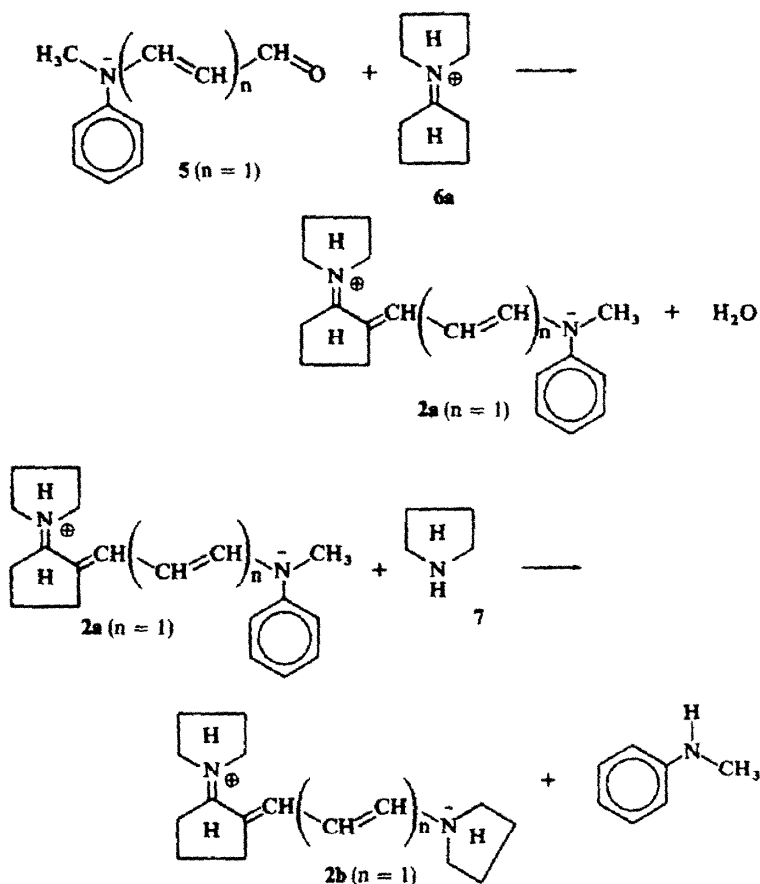


Dagen bleibt die Umsetzung von **1a** ($n = 2$) mit **4** nicht auf der Stufe einer einfachen Substitution stehen, sondern liefert unter teilweiser Verdrängung des zweiten Aminsubstituenten ein Gemisch von **2a** ($n = 2$) und **3a** ($n = 2$). Dieses Gemisch lässt sich aber aufgrund des grossen Löslichkeitsunterschiedes der beiden Komponenten leicht trennen.



Wie wir zeigen konnten⁹ lassen sich vinyloge Säureamide mit Immoniumderivaten des Acetaldehyds bzw. Crotonaldehyds im Sinne einer Aldolkondensation zu langkettigen Cyaninen umsetzen. Analog dazu führt die Reaktion des vinylogen Säureamids **5** ($n = 1$) mit dem Immoniumderivat des Cyclopentanons **6a** zum mono-*cis*-fixierten Pentamethincyanin **2a** ($n = 1$), das auf diese Weise ebenfalls gut zugänglich ist.

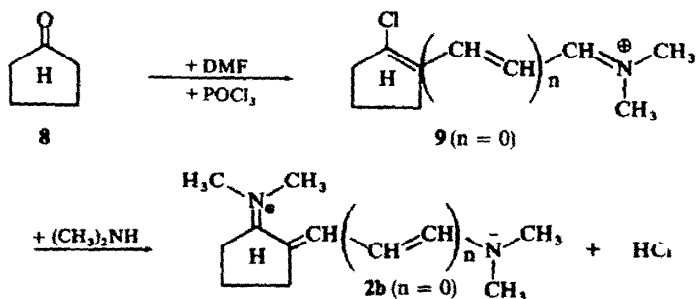
Das unsymmetrische Cyanin **2a** ($n = 1$) liess sich durch Umaminierung mit Pyrrolidin **7** in das entsprechende symmetrische Cyanin **2b** ($n = 1$) überführen. Die analoge Umaminierung des Cyanins **2a** ($n = 2$) mit Pyrrolidin war infolge Zersetzung beim Behandeln mit starken sekundären Aminen nicht möglich.



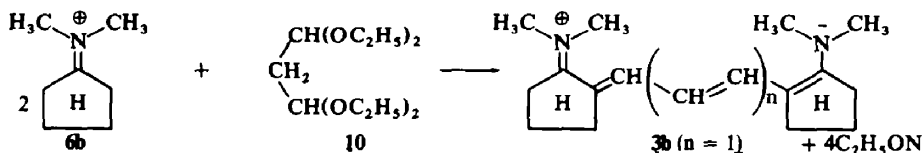
Versuche, das mono-*cis*-fixierte Cyanin **2a** ($n = 0$) und das di-*cis*-fixierte Cyanin **3a** ($n = 0$) nach der eingangs beschriebenen Reaktion durch Umsetzung des Formamidiniumsalzes **1a** ($n = 0$) mit Pyrrolidinocyclopenten **4** zu erhalten, misslangen. Auch das di-*cis*-fixierte Cyanin **3a** ($n = 1$) liess sich nicht durch Reaktion von **1a** ($n = 1$) mit einem Überschuss von **4** darstellen.

Zur Gewinnung dieser Cyanine wurden deshalb andere Synthesewege beschritten.

Das mono-*cis*-fixierte Trimethincyanin **2b** ($n = 0$) wurde in Anlehnung an Arnold¹⁰ durch Vilsmeier-Formylierung des Cyclopentanons **8** und anschliessender Umsetzung des Formylierungsproduktes **9** ($n = 0$) mit Dimethylamin gewonnen.

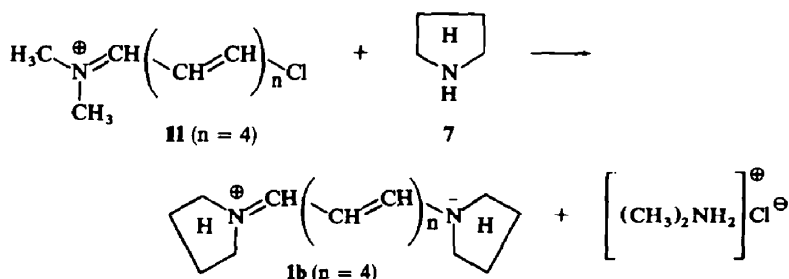


Bei dieser Reaktion hat es sich, wie schon in anderen Fällen,¹ als günstig erwiesen, die Reaktivität vom Vilsmeier-Reagenz durch Zusatz von Alkohol abzuschwächen. Dadurch konnte eine, nach der Vorschrift von Arnold¹⁰ teilweise auftretende Formylierung der zweiten α -Methylengruppe von **8** vermieden werden. Das di-*cis*-fixierte Heptamethincyanin **3b** ($n = 1$) wurde in einer glatten Reaktion durch Kondensation des Immoniumderivats vom Cyclopentanon **6b** mit Malonaldehyd-tetraäthylacetal **10** erhalten. Bei Versuchen, auf ähnliche Weise das di-*cis*-fixierte



Pentamethincyanin **3b** ($n = 0$) durch Umsetzung von **6b** mit Orthoameisensäuretriäthylester darzustellen, entstand ein stark verunreinigtes Reaktionsprodukt, dessen Reinigung nicht gelang. Das UV/S-Spektrum dieser Substanz besass aber ein Absorptionsmaximum im erwarteten Wellenbereich (λ_{max} 493 nm).

Für spektroskopische Vergleiche wurde das all-*trans* Nonamethincyanin **1b** ($n = 4$) durch Umsetzung von **11** ($n = 4$)¹ mit Pyrrolidin **7** dargestellt.



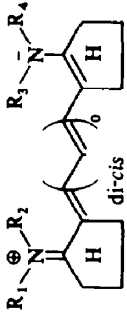

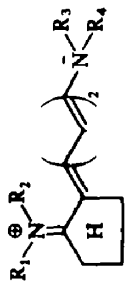

Spektroskopische Untersuchungen

Die UV/S-spektroskopischen Messungen wurden am Registrierspektralphotometer DK-2A der Firma Beckman Instr., München, durchgeführt. Als Lösungsmittel diente Methylenchlorid. Die Konzentrationen der Lösungen betrugen 10^{-4} – 10^{-5} Mol/l.

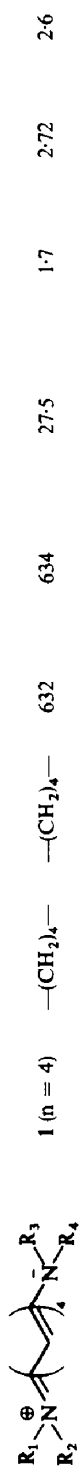
Die langwelligsten Absorptionsmaxima λ_{max} der mono-*cis*- und auch der di-*cis*-fixierten Polymethine werden—ebenso wie die der all-*trans*-Verbindungen¹¹—bei vinyloger Verlängerung der Methinkette um jeweils etwa 100 nm bathochrom verschoben. Die molaren Extinktionskoeffizienten ϵ bzw. die experimentell durch Planimetrierung bestimmten Oszillatorenstärken f werden in der gleichen Reihenfolge zunehmend erhöht (Abb. 1, Tabelle 1). Bezogen auf konstante Kettenlänge beobachtet man beim Übergang von all-*trans*- zu mono-*cis*-Isomeren eine Rotverschiebung der langwelligsten Absorptionsbande um etwa 40 nm, beim Übergang von all-*trans*- zu den di-*cis*-Isomeren eine von etwa 60 nm (Tabelle 1). Allerdings muss ein Teil dieser Bathochromie auf den Substituenteneffekt der Trimethylen-Gruppen innerhalb der Polymethinketten zurückgeführt werden. Dieser kann durch Vergleich der Lichtabsorption des all-*trans*-Trimethincyanins **1** ($n = 1$) mit der des all-*trans*-fixierten Trimethincyanins **12** abgeschätzt werden. Die Rotverschiebung beträgt etwa 15 nm pro Trimethylengruppe.¹² Die auf Kosten der *cis*-Isomerisierung kommende

TABELLE I EXPERIMENTELLE UND BERECHNETE UV/S-SPEKTROSKOPISCHE MESSGRÖßEN DER POLYMETHINCYANINE 1 (n), 2 (n) UND 3 (n)

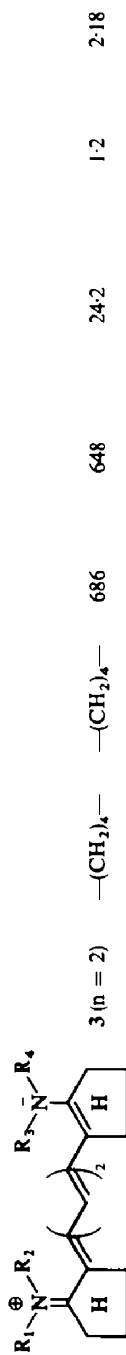
Formel	λ_{\max} [nm]				ϵ_{\max} $10^4 [\text{Mol}^{-1} \text{ l cm}^{-1}]$	f -Werte		
	$R_{1,2}$	$R_{3,4}$	theor.*			exp.	LCAO-MO	FE
			exp.	LCAO-MO				
Trimethincyanine								
	1 (n = 1)	—CH ₃	311.5	316	5.04	0.77	1.13	1.4
all-trans								
	2 (n = 0)	—CH ₃	355.5	327	3.30	0.47	0.81	
mono-cis								
Pentamethincyanine								
	1 (n = 2)	—CH ₃	414	421	12.0	1.08	1.67	1.77
all-trans								
	2 (n = 1)	—(CH ₂) ₄	452.5	435	11.9	0.91	1.37	1.46
mono-cis								
		$\left\{ \begin{array}{c} -\text{CH}_3 \\ -\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right\}$	462.5		8.58	0.91		

Formel	λ_{\max} [nm]		ϵ_{\max}		f -Werte	
	$R_{1,2}$	$R_{3,4}$	exp.	theor.* LCAO-MO	exp.	LCAO-MO
 Heptamethincyanine	$3 (n = 0)$ CH_3	$-\text{CH}_3$	493(?)	443	3.6(?)	1.01
						1.02
 all-trans	$1 (n = 3)$ $-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	515.5	526	21.4	2.18
						2.2
 mono-cis	$2 (n = 2)$ $-(\text{CH}_2)_2-$	$\left\{ \begin{array}{l} -\text{CH}_3 \\ -\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right\}$	557	535	10.8	2.08
 di-cis	$3 (n = 1)$ $-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	580	546	17.4	1.62

Nonamethincyanine



all-trans



di-cis

* theor. Werte berechnet ohne R_{1,2,3,4}-Substituenteneffekte.

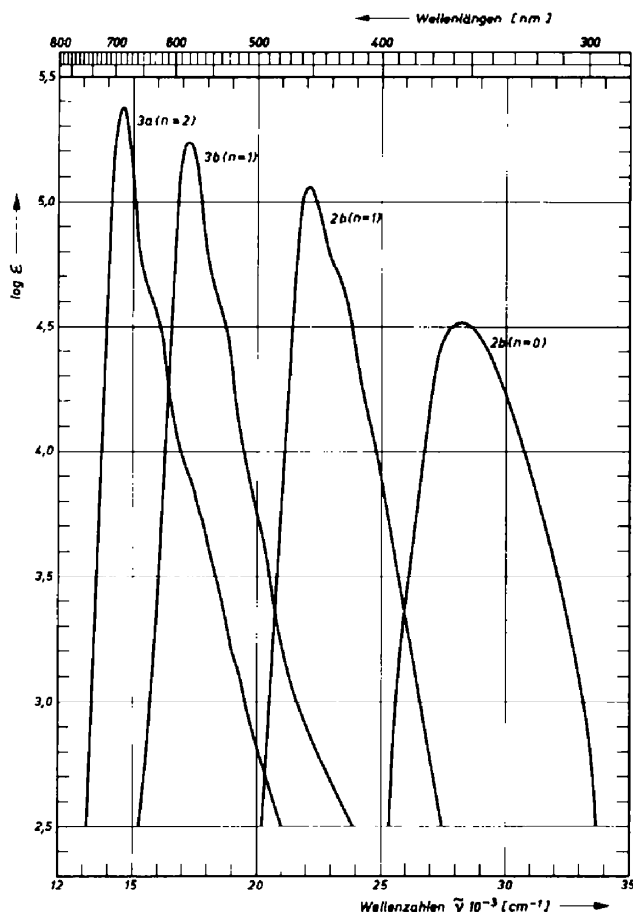
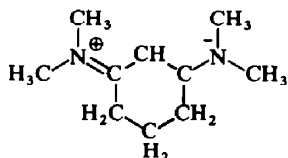


ABB. I UV/S-Absorptionsspektren der mono-*cis*-Tri- und Pentamethincyanine **2b** ($n = 0$), **2b** ($n = 1$) und der di-*cis*-Hepta- und Nonamethincyanine **3b** ($n = 1$), **3a** ($n = 2$) in Methylenchlorid, $20 \pm 2^\circ$.



12

Bathochromie dürfte demzufolge etwa 25 nm bei mono-*cis*-, und insgesamt etwa 30 nm bei di-*cis*-Isomerisierung betragen. Die nach der vervollständigten LCAO-MO-Methode von Leupold vorausgerechneten Rotverschiebungen (Tabelle 1) werden also sehr zufriedenstellend bestätigt. Auch die relative Abstufung der maximalen Extinktionskoeffizienten ϵ bzw. der Oszillatorenstärken f stimmt annähernd mit dem Gang der Oszillatorenstärken überein, die nach der vervollständigten LCAO-MO-Methode (Tabelle 1), der Elektronengasmethode nach Kuhn (FE-Methode,¹³

Tabelle 1) oder experimentell an kompliziert gebauten China-Cyaninen von Scheibe *et al.*¹⁴ erhalten wurden.

EXPERIMENTELLER TEIL

Darstellung der mono-cis-fixierten Polymethincyanine

Dimethyl-[3-dimethylamino-1,2-trimethylen-propen-(2)-yliden]-ammoniumperchlorat 2b ($n = 0$). Zu 11 g DMF und 2 g Methanol werden bei 0° 11.3 ccm Phosphoroxchlorid getropft. Anschliessend wird bei 20° innerhalb von 5 Min. 6.5 g (0.078 Mol) Cyclopentanon **8** zugefügt. Man lässt noch 2 Stdn. bei 35–40° rühren und gibt dann auf ca. 100 g Eis. Nach Zugabe von 10 g Dimethylammoniumhydrochlorid wird mit Natriumcarbonat neutralisiert und dann mit 20-proz. Natronlauge alkalisch gemacht (ca. pH 10).

Die Verbindung fällt nach Versetzen mit gesättigter wässriger Natriumperchlorat-Lösung in gelben Kristallen aus, Ausbeute 7 g (34%); Schmp. 76–78° (aus Äthanol); λ_{\max} 355.5 nm ($\log \epsilon = 4.52$). (Ber.: C, 45.02; H, 7.18; N, 10.50. $C_{10}H_{19}N_2[ClO_4]$ (266.7). Gef.: C, 45.08; H, 7.12; N, 10.22%).

[5-Methylanilino-1,2-trimethylen-pentadien-(2,4)-yliden]-pyrrolidiniumperchlorat 2a ($n = 1$). Verbindung **1a** ($n = 1$) 3.5 g (0.01 Mol) und **4** 2.7 g (0.02 Mol) werden in 10 ccm Chloroform 20 Min. unter Rückfluss gekocht. Anschliessend wird das Cyanin mittels Äther gefällt und das noch schmierige Produkt durch Verreiben mit Essigsäureäthylester zur Kristallisation gebracht, Ausb. 2.4 g, 63% bezogen auf **1a** ($n = 1$); Schmp. 197–198° (aus Äthanol); λ_{\max} 462.5 nm ($\log \epsilon = 4.93$). (Ber.: C, 59.91; H, 6.61; N, 7.35. $C_{19}H_{25}N_2[ClO_4]$ (380.9). Gef.: C, 59.87; H, 6.55; N, 7.51%).

[5-Methylanilino-1,2-trimethylen-pentadien-(2,4)-yliden]-pyrrolidiniumperchlorat 2a ($n = 1$). Verbindung **5** ($n = 1$). 1.6 g (0.01 Mol) und **6a** 2.4 g (0.01 Mol) werden in 20 ccm iso-Propyläther und 10 ccm Acetanhydrid gelöst und nach Zugabe von 5 Tropfen Pyridin eine Std. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur fällt das Reaktionsprodukt aus, Ausb. 1.8 g (47%); Schmp. 197–198° (aus Äthanol). Das Reaktionsprodukt zeigte beim Mischschmelzpunkt mit der nach der vorstehenden Vorschrift isolierten Substanz keine Depression.

[5-Pyrrolidino-1,2-trimethylen-pentadien-(2,4)-yliden]-pyrrolidiniumperchlorat 2b ($n = 1$). Verbindung **2a** ($n = 1$) 1.8 g (0.005 Mol) werden in einer alkoholischen Lösung von 3 ccm Pyrrolidin und 1 ccm 70-proz. Perchlorsäure in 15 ccm Äthanol 10 Min. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach Abkühlen auf –20° fällt das Reaktionsprodukt aus, Ausb. 0.4 g (23%); Schmp. 180–183° (aus Äthanol); λ_{\max} 452.5 nm ($\log \epsilon = 5.08$). (Ber.: C, 55.72; H, 7.30; N, 8.12. $C_{16}H_{23}N_2[ClO_4]$ (344.8). Gef.: C, 55.69; H, 7.40; N, 8.27%).

[7-Methylanilino-1,2-trimethylen-heptatrien-(2,4,6)-yliden]-pyrrolidiniumperchlorat 2a ($n = 2$). Verbindung **1a** ($n = 2$) 18.8 g (0.05 Mol) gelöst in 30 ccm DMF werden bei Raumtemperatur innerhalb von 30 Min. unter Rühren mit 4.6 g (0.05 Mol) versetzt. Es wird noch 2 Stdn. bei dieser Temp. stehengelassen, anschliessend vom ungelösten Anteil 2 g **3a** ($n = 2$) abgesaugt und das Cyanin **2a** ($n = 2$) mittels Äther aus dem Filtrat gefällt. Der schmierige Niederschlag wird durch Verrühren mit Wasser kristallisiert und darauf aus Äthanol umkristallisiert, Ausb. 2.1 g (10%); Schmp. 163–165° (aus Äthanol); λ_{\max} 557 nm ($\log \epsilon = 5.03$). (Ber.: C, 61.98; H, 6.69; N, 6.88. $C_{21}H_{27}N_2[ClO_4]$ (406.9). Gef.: C, 60.89; H, 6.76; N, 6.94%).

Darstellung der di-cis-fixierten Polymethincyanine

Dimethyl-[5-dimethylamino-1,2,4,5-di-(trimethylen)-pentadien-2,4-yliden]-ammoniumperchlorat 3b ($n = 0$). Verbindung **6b** 4.2 g (0.02 Mol) werden zusammen mit 1.5 g (0.01 Mol) Orthoameisensäuretriäthylester 30 Min. in 10 ccm Acetanhydrid zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. werden 5 ccm Triäthylamin zugegeben. Man lässt 24 Stdn. bei Raumtemp. stehen. Nach Eingiessen in 200 ccm Wasser fällt ein schmieriges Produkt aus. Es gelang nicht, die Substanz in reiner Form zu isolieren. λ_{\max} 493 nm ($\log \epsilon = 4.55$).

Dimethyl-[7-dimethylamino-1,2,6,7-di-(trimethylen)-heptatrien-(2,4,6)-yliden]-ammoniumperchlorat 3b ($n = 1$). Malonaldehydtetraäthylacetal **10** (2.2 g (0.01 Mol) und **6b** 4.7 g (0.022 Mol) werden in 10 ccm Acetanhydrid 10 Min. zum Sieden erhitzt. Nach nochmaliger Zugabe von 2.2 g **10** wird wiederum 10 Min. zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. werden 5 ccm Triäthylamin zugefügt. Das Reaktionsgemisch wird 3 Tage im Kühlschrank bei –20° aufbewahrt und anschliessend das ausgefallene Cyanin abgesaugt, Ausb. 1.3 g (17% bezogen auf **6b**); Schmp. 200–205° (aus Äthanol); λ_{\max} 580 nm ($\log \epsilon = 5.24$). (Ber.: C, 56.89; H, 7.58; N, 7.80; $C_{17}H_{21}N_2[ClO_4]$ (358.9). Gef.: C, 57.21; H, 7.81; N, 8.05%).

[9-Pyrrolidino-1,2,8,9-di-(trimethylen)-nonatetraen-(2,4,6,8)-yliden]-pyrrolidiniumperchlorat 3a ($n = 2$). Verbindung **1a** ($n = 2$) 9.4 g (0.025 Mol) werden in 15 ccm DMF gelöst und mit 4.6 g (0.05 Mol) versetzt. Nach 3 Stdn. wird das ausgefallene Cyanin abgesaugt, erst mit Wasser und anschliessend mit Aceton

gewaschen; Ausb. 1.8 g (16%); Schmp. 246° (aus DMF); λ_{\max} 686 nm ($\log \epsilon = 5.38$). (Ber.: C, 63.21; H, 7.61; N, 6.41. $C_{23}H_{33}N_2[ClO_4]$ (437.0). Gef.: C, 63.24, H, 7.51, N, 6.68%).

Darstellung des all-trans-Nonamethincyanins

[9-Pyrrolidino-nonatetraen-(2,4,6,7)-yliden]-pyrrolidiniumperchlorat **1b** (n = 4). Verbindung **11** (n = 4) 1 g werden in 30 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt. Dazu gibt man eine Lösung von 2 ccm Pyrrolidin und 1 ccm 70-proz. Perchlorsäure in 10 ccm Äthanol. Danach wird sofort mit fließendem Wasser auf ca. 20° gekühlt (Vorsicht Aminolyse!⁸). Es wird abgesaugt und mit warmem Aceton gewaschen, Ausb. 0.6 g (50%); Schmp. 187–190° (aus Äthanol); λ_{\max} 632 nm ($\log \epsilon = 5.44$). (Ber.: C, 57.21; H, 7.06; N, 7.85. $C_{17}H_{23}N_2[ClO_4]$ (356.8). Gef.: C, 56.91; H, 7.03; N, 8.10%).

LITERATUR

- ¹ Mitteilung II: H. E. Nikolajewski, S. Dähne und B. Hirsch, *Chem. Ber.* **100**, 2616 (1967).
- ² F. Baumgärtner, E. Günther und G. Scheibe, *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **60**, 570 (1956).
- ³ G. Dobmaier, Diss. T. H. München (1957).
- ⁴ G. Scheibe, J. Heiss und K. Feldmann, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **70**, 52 (1966).
- ⁵ D. Leupold, H. Kobischke und U. Geske, *Tetrahedron Letters* No. 34, 3287 (1967).
- ⁶ D. Leupold, *Z. physik. Chem. Leipzig* **223**, 405 (1963).
- ⁷ G. Scheibe, J. Heiss und K. Feldmann, *Angew. Chem.* **77**, 545 (1965).
- ⁸ H. E. Nikolajewski, S. Dähne, B. Hirsch und E.-A. Jauer, *Ibid.* **78**, 1063 (1966);
H. E. Nikolajewski, S. Dähne, B. Hirsch und E.-A. Jauer, *Ibid. internat. Edit.* **5**, 1044 (1966).
- ⁹ H. E. Nikolajewski, S. Dähne, B. Hirsch und E.-A. Jauer, *Chimia Aarau* **20**, 176 (1966).
- ¹⁰ Z. Arnold und J. Zemlička, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **24**, 2385 (1959).
- ¹¹ S. S. Malhotra und M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* 3812 (1960).
- ¹² A. Holý, *Chem. Listy* **58**, 297 (1964).
- ¹³ H. Kuhn, *Helv. chim. Acta* **34**, 1308 (1951).
- ¹⁴ G. Scheibe, H. J. Friedrich und G. Hohlneicher, *Angew. Chem.* **73**, 383 (1961).