

La dégénérescence mésomérique des colorants polyméthiniques

Par A. VAN DORMAEL

Services de Recherches Chimiques de la S.A. Photo-Produits Gevaert à Mortsels (Belgique)
et Faculté des Sciences de l'Université de Louvain (Belgique)

Résumé

Toute matière colorée organique est représentée par des formules électromères limites caractérisées par l'ensemble d'un groupe donneur d'électrons, d'un groupe polarisable et d'un groupe capteur d'électrons. La structure réelle de cette substance est un hybride plus ou moins dégénéré de ces structures limites.

L'auteur rappelle la formule générale des colorants polyméthiniques cationiques, caractérisés par un groupe $-NR=(+)$, électrocapteur et un groupe $-NR-$ électrodonneur, celle des colorants anioniques, porteurs d'un groupement $>C=O$ électrocapteur, et un groupe $\geq CO(-)$ électrodonneur et celle des colorants ionoïdes internes, présentant un groupe $>C=O$ électrocapteur et un groupe $-NR-$, électrodonneur.

Le degré de dégénérescence de ces colorants peut être exprimé quantitativement par certaines données optiques, parmi lesquelles l'auteur signale :

1. La variation de l'incrément optique d'un groupement vinylique dans une série homologue. C'est ainsi que dans une série homologue de colorants polyméthiniques cationiques parfaitement dégénérés, c'est-à-dire dont les deux structures limites possèdent la même énergie, l'introduction d'un groupement vinylique produit un effet bathochrome de 100 $m\mu$ environ. L'auteur signale cependant que le premier terme de la série des cyanines peut présenter une anomalie dans ses données optiques qu'on peut attribuer dans des cas déterminés à la contribution anormalement élevée de certaines formes électromères stabilisées par la géométrie propre à cette molécule et dans d'autres cas à l'état de torsion de la molécule

(révélé par l'examen röntgenographique) qu'on peut attribuer à des encombrements stériques. Comme ces facteurs ne jouent pas pour les termes supérieurs de ces séries, la prudence s'impose dans l'application du critère de l'incrément optique.

2. Le maximum d'absorption d'un colorant polyméthinique asymétrique parfaitement dégénéré est égal à la moyenne arithmétique des maxima d'absorption des deux colorants asymétriques correspondants. L'écart à cette règle des moyennes constitue une expression de la non-dégénérescence du colorant asymétrique. Dans ces considérations on doit toutefois tenir compte des anomalies d'absorption rencontrées dans les colorants symétriques.

3. Le maximum d'absorption d'un colorant ionoïde interne subit une variation (bathochrome ou hypsochrome) en fonction de la polarité du solvant. L'augmentation de la polarité du solvant favorise le poids de la structure polaire aux dépens de la contribution de la structure non-ionique. Ce phénomène est bien connu dans les cas des mérocyanines où il est attribué généralement à la contribution de la structure ionique à groupement $\text{>C=O}^{(-)}$. Il est cependant intéressant de noter que l'examen d'une mérocyanine dégénérée, dérivée de la rhodanine, dans l'état fondamental, par la spectrographie infrarouge indique que la fonction carbonyle n'y a pas le caractère d'un hybride $\text{>C=O} \leftrightarrow \text{>C=O}^{(-)}$.

L'auteur décrit enfin une classe de colorants polyméthiniques entièrement nouvelle, les *phosphinines*, caractérisées par une chaîne polyméthinique, qui se termine d'une part par un groupe électrodonneur $\text{>C=P}^{(-)}$ et d'autre part par un groupe électrocapteur $\text{>C=P}^{(+)}$. L'étude de cette classe de colorants a mené également à des colorants mixtes, les *phosphocyanines*, portant comme groupe électrocapteur le groupe $\text{>C=P}^{(+)}$ et comme groupe électrodonneur un groupe -NR- , ainsi que les *mérophosphinines*, caractérisées par la présence d'un groupe $\text{>C=P}^{(-)}$ électrodonneur et un groupe >C=O ou -C=N , électrocapteur. Des représentants de ces classes constituent des sensibilisateurs optiques des émulsions photographiques. L'état de dégénérescence de ces colorants polyméthiniques phosphorés peut être exprimé par les trois méthodes mentionnées ci-haut.

A. La notion de colorants polyméthiniques et de leur dégénérescence

Au point de vue de sa constitution chimique, toute matière colorée organique est représentée par des formules électromères limites caractérisées par l'ensemble d'un groupement donneur d'électrons, d'un groupement polarisable et d'un groupement capteur d'électrons¹.

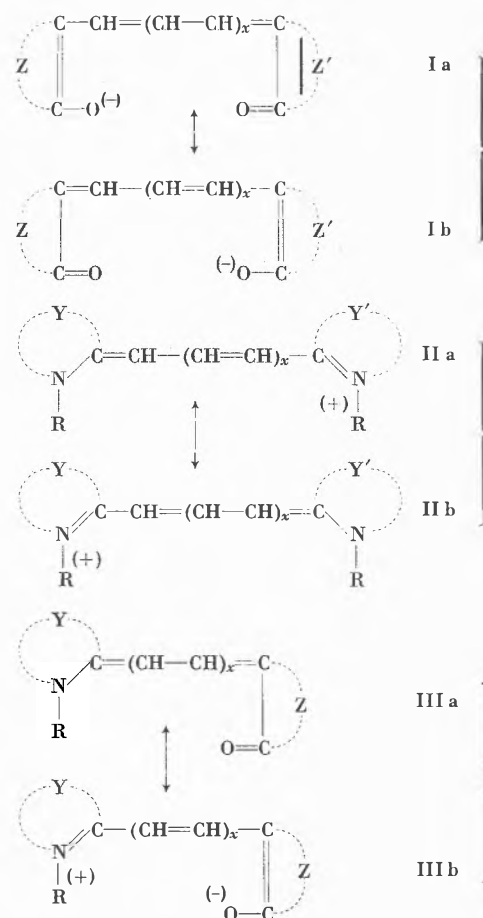
La structure réelle de cette substance est un hybride plus ou moins dégénéré de ces structures limites.

En pratique, on a constaté que les classes essentielles de colorants renferment les hétéroatomes d'azote et d'oxygène comme groupements donneurs ou capteurs d'électrons aux extrémités de leur système de conjugaison.

On dispose d'autre part d'une variété extrêmement riche de colorants polyméthiniques, dont les données optiques précises figurent dans la littérature moderne et auxquels on peut rattacher aisément la plupart des autres classes de matières colorées.

Dans les colorants polyméthiniques on distingue essentiellement trois classes de dérivés.

La première, constituée par les colorants anioniques, est celle des *oxonols* et répond au système de résonance $\text{I a} \leftrightarrow \text{I b}$; la deuxième comporte les colorants cationiques ou *cyanines*, qui sont représentées par les formules limites $\text{II a} \leftrightarrow \text{II b}$, tandis que les *mérocyanines* désignent les colorants ionoïdes internes, caractérisés, en général, par les formules électromères $\text{III a} \leftrightarrow \text{III b}$.



Dans ces formules générales le groupement carbonyle dérive d'un composé céto-méthylénique cyclique ou hétérocyclique (Z), tel que la pyrazolone, la rhodanine, l'isoxazolone, la thiohydantoïne, l'acide barbiturique, etc..., tandis que les noyaux hétérocycliques azotés, marqués Y, sont des dérivés azoliques, tels que la pyridine, la quinoléine, le thiazole, le benzothiazole, l'oxazole, etc.

Dans le système des *oxonols* $\text{I a} \leftrightarrow \text{I b}$ on reconnaît le système mésomérique de l'homologue vinylique supérieur de l'anion carboxyle; on y retrouve également le système de conjugaison d'un colorant tel que la phénolphaléine. Les cyanines $\text{II a} \leftrightarrow \text{II b}$ sont caractérisées par le système de résonance des homologues vinyliques d'un sel d'amidinium, qu'on retrouve également dans les colorants cationiques du triphénylméthane, tels que le vert malachite. Les mérocyanines $\text{III a} \leftrightarrow \text{III b}$ sont à considérer comme les homologues vinyliques du système de résonance des amides et sont à rapprocher de colorants ionoïdes internes, tels que les indophénols.

¹ Cfr. P. BRUYLANTS, *Ind. Chim. Belge* 15 (1950) 148.

Au cas où dans les colorants anioniques et cationiques Z a la même signification que Z' et Y la même signification que Y' nous pouvons parler d'édifices parfaitement dégénérés: leurs structures (a) et (b), étant identiques, ont, en effet, la même énergie. Par contre, si nous considérons le cas de colorants anioniques ou cationiques asymétriques ($Z \neq Z'$ et $Y \neq Y'$) et le cas des colorants ionoïdes internes, les deux structures électromères les plus stables, (a) et (b), ne sont plus identiques et peuvent dès lors posséder une énergie différente. Trois cas peuvent se présenter ici

- ou bien les formes (a) et (b) ont la même énergie et la structure réelle sera complètement dégénérée; on parle de colorant asymétrique, mais énergétiquement symétrique;
- ou bien la structure (a) est plus stable que la formule (b) et dans ce cas l'état réel du colorant, intermédiaire entre (a) et (b) se rapprochera de la structure (a);
- ou bien la structure (b) domine aux dépens de la structure (a) et la dégénérescence sera dès lors également imparfaite comme dans le cas précédent. Nous indiquons dans les édifices non dégénérés la formule privilégiée par la double flèche (\leftrightarrow) mésomérique².

B. L'expression quantitative de la dégénérescence

La simple considération des formules mésomères extrêmes d'un colorant ne permet pas toujours de conclure à la dégénérescence ou non de l'édifice. Dans la majeure partie des cas on devra avoir recours à un certain nombre de termes de comparaison.

De l'étude des données optiques de plusieurs centaines de colorants polyméthiniques, le chimiste organicien a pu établir certaines règles qui conduisent en quelque sorte à une expression quantitative de l'état de dégénérescence de ces composés.

Nous illustrons cette façon de procéder en considérant successivement la variation de l'incrément optique d'un groupement vinylique dans une série homologue, la déviation d'un colorant asymétrique à la règle des moyennes et la variation des données optiques d'un colorant ionoïde interne en fonction de la polarité du solvant. Cet aperçu nous permettra d'attirer l'attention sur certaines anomalies dans la relation qui existe entre la constitution chimique et l'absorption de la lumière de colorants polyméthiniques classiques, ainsi que sur la nécessité de revoir la représentation du système chromophorique de certains de ces colorants.

a) L'incrément optique vinylique

Si on considère l'allongement de la chaîne de conjugaison dans des composés vinyliques peu dégénérés, tels que le stilbène et ses homologues (IV), on constate un

Tableau 1

n	λ_{max}	$i_{CH=CH}$
0	251 m μ	59 m μ
1	310 m μ	23 m μ
2	333 m μ	22 m μ
3	355 m μ	22 m μ
4	377 m μ	22 m μ

effet bathochrome relativement petit et qui va en décroissant en fonction de l'allongement de la chaîne. En effet, si l'incrément vinylique ($i_{CH=CH}$) lors du passage du diphenyle au stilbène est encore de 59 m μ , il tombe à 23 m μ lors du passage du stilbène au 1,4-diphénylbutadiène-1,3 (voir tableau 1).

Par contre, de nombreux exemples choisis dans la classe des sels d'amidinium symétriques, ont montré que l'incrément optique d'un groupement vinylique, lors de l'allongement de la chaîne de conjugaison, prend une valeur plus grande et relativement constante, de l'ordre de 100 m μ ³. Ce comportement, illustré par le tableau 2, caractérise les édifices à structures électromères principales symétriques et par conséquent parfaitement dégénérés.

Tableau 2

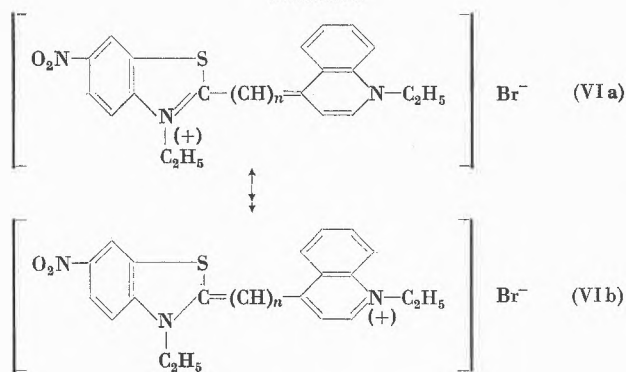
n	λ_{max}	$i_{CH=CH}$
1	382 m μ	103 m μ
2	485 m μ	105 m μ
3	590 m μ	100 m μ
4	690 m μ	100 m μ

Entre ces cas extrêmes, nous retrouvons les cas intermédiaires des colorants asymétriques. C'est ainsi que la simple considération de la valeur des incréments optiques des colorants VI, dérivés du 6-nitrobenzothiazole et de la quinoléine, permet d'exprimer la non-dégénérescence de ces édifices (voir tableau 3).

² A. VAN DORMAEL et A. DE CAT, *Ind. Chim. Belge* 15 (1950) 311.

³ L. G. S. BROOKER, F. L. WHITE, G. H. KEYES, C. P. SMYTH et R. F. OESTER, *J. Amer. Chem. Soc.* 63 (1941) 3192.

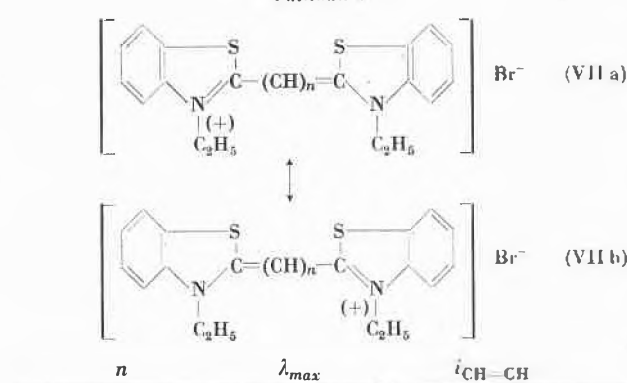
Tableau 3



n	λ_{max}	$i_{CH=CH}$
1	504,5 $m\mu$	112,5 $m\mu$
3	617 $m\mu$	63 $m\mu$
5	680 $m\mu$	

Dans le cas des cyanines symétriques du benzothiazole (VII, voir tableau 4) on observe entre le terme $n = 1$ et le terme $n = 3$ un incrément optique fort élevé, de 135 $m\mu$. La conception usuelle du système chromophorique de ces édifices symétriques suggère l'image d'une structure réelle parfaitement dégénérée, intermédiaire entre les formes électromères les plus stables VIIa et VIIb, indépendamment de la valeur de n . Toutefois, lors d'une étude spectrale antérieure⁴, nous avons conclu à un comportement anormal du premier terme de cette série (VII, $n = 1$) que nous avons expliqué en considérant à côté des formules extrêmes classiques VIIa et VIIb, $n = 1$, les formules électromères VIIc et d à

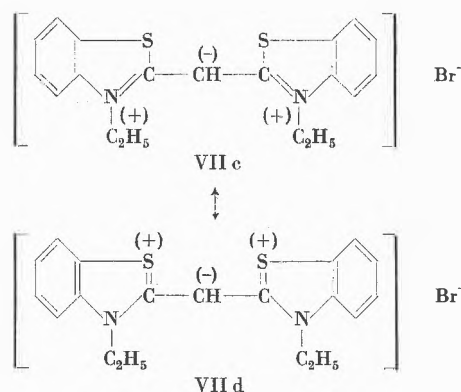
Tableau 4



n	λ_{max}	$i_{CH=CH}$
1	422 $m\mu$	135 $m\mu$
3	557 $m\mu$	93 $m\mu$
5	650 $m\mu$	112 $m\mu$
7	758 $m\mu$	

⁴ A. VAN DORMAEL et J. NYS, *Bull. Soc. Chim. Belges* 61 (1952) 614; A. VAN DORMAEL et J. NYS, *Memoria 28 Congreso Internacional de Química Industrial Madrid*, oct. 1955, II, 1066.

atome de carbone central carbéniate, stabilisé d'une part par le caractère aromatique des deux noyaux hétérocycliques et d'autre part, en vertu du caractère géométrique particulier de cet édifice⁵.



Ces structures VIIc et VIId sont, en effet, caractérisées par la proximité des deux charges positives et de la charge négative par suite de la faible longueur de la chaîne. D'autre part, cette stabilisation par résonance de la forme carbéniate VIIc \longleftrightarrow VIId est beaucoup moins importante dans le cas de la cyanine monométhinique symétrique dérivée de la quinoléine, où la forme sulfonium VIId serait remplacée par une forme carbénium beaucoup moins privilégiée. Nous attribuons ainsi le maximum d'absorption du colorant VII, $n = 1$, situé à une longueur d'onde particulièrement courte (423 $m\mu$) à l'influence de la structure supplémentaire VIId anormalement stable vis-à-vis de la structure correspondante de l'homologue supérieur VII, $n = 3$.

Tableau 5

n	λ_{max}	$i_{CH=CH}$
1	514 $m\mu$	152 $m\mu$
3	666 $m\mu$	

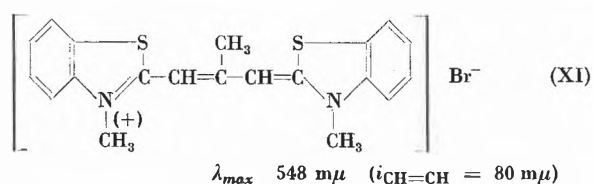
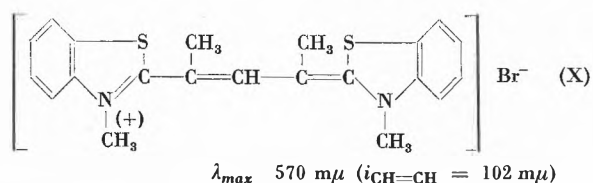
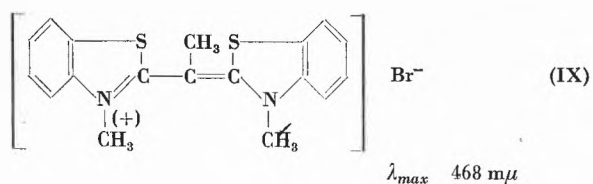
Le maximum particulièrement hypsochrome du colorant monométhinique symétrique (VIII, $n = 1$) dérivé du noyau de benzodithiylum⁶ par rapport à celui de son homologue vinylique supérieur (VIII, $n = 3$) (voir le tableau 5) peut être attribué, de même à la contribution d'une structure correspondante à celle de VIId de même énergie que la structure classique correspondante à VIIa.

Si nous considérons les données optiques du tableau 6, qui se rapportent aux cyanines du benzothiazole portant

⁵ J. NYS et A. VAN DORMAEL, *Bull. Soc. Chim. Belges* 65 (1965) 809.

⁶ R. WIZINGER, *Chimia* 12 (1958) 79; L. SODER et R. WIZINGER, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 1733 et 1779.

Tableau 6



un substituant méthyle dans leur chaîne, nous sommes frappés par une autre anomalie: l'incrément vinylique entre les données optiques du premier terme de la série (IX) et les homologues supérieurs (X ou XI) reprend une valeur nettement inférieure à celle rencontrée dans les benzothiazolcyanines non substituées dans la chaîne (VII) ou dans les dithiylcyanines (VIII).

Dans le cas de la cyanine monométhinique (IX), portant un groupement méthyle sur l'atome de carbone de la chaîne, nous sommes en présence d'un système non-coplanaire. L'absence de coplanéité dans un colorant dont les structures classiques sont énergétiquement symétriques produit un effet bathochrome^{7,8} par rapport au colorant correspondant coplanaire (VII, $n = 1$). Il est donc très probable, dans le cas de la cyanine encombrée (IX), que l'effet bathochrome dû à la non-coplanéité est compensé en une certaine mesure par l'effet hypsochrome attribué à une structure analogue à VII d.

Tableau 7

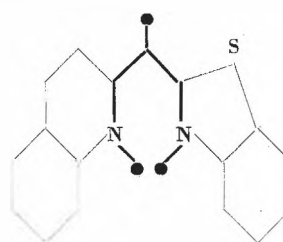
(XII)

n	λ_{max}	$i_{\text{CH}=\text{CH}}$
1	386 $\text{m}\mu$	114 $\text{m}\mu$
3	500 $\text{m}\mu$	114 $\text{m}\mu$

Nous pensons également que l'incrément vinylique de 114 $\text{m}\mu$ (voir tableau 7), observé entre les maxima d'ab-

sorption⁹ des cyanines monométhinique et triméthinique de la série du benzimidazole (XII), est également une résultante d'une part d'un effet bathochrome dû à la non-coplanéité du colorant monométhinique et d'autre part de l'effet hypsochrome dû à la présence de structures correspondantes à celle de VII d.

Remarquons encore que nous avons fait effectuer¹⁰ une étude de diffraction aux rayons X de cyanines monométhiniques portant un groupement méthyle sur l'atome de carbone central. Les résultats obtenus¹¹ dans le cas de la cyanine monométhinique dérivée de la quino- léine et du benzothiazole et portant un groupement méthyle sur la chaîne montrent que les plans contenant les deux noyaux, benzothiazole et quino- léine, forment entre eux un angle dièdre de 60 degrés, l'édifice étant de la forme *trans-trans*:



b) La règle des moyennes

Le maximum d'absorption d'un colorant polyméthinique structuralement asymétrique est égal à la moyenne arithmétique des maxima d'absorption des deux colorants symétriques correspondants. Cette règle, connue sous le nom de la règle des moyennes, a été vérifiée pour un très grand nombre de colorants polyméthiniques asymétriques dégénérés^{12,3,13}. Toutefois, dans le cas où le colorant structuralement asymétrique présente une asymétrie énergétique dans ses formes électromères classiques, on constate que son maximum d'absorption est inférieur à celui calculé d'après la règle des moyennes. La valeur de cet écart à la règle constitue dès lors une expression du degré de non-dégénérescence du colorant considéré.

A titre d'exemple nous pouvons considérer le cas de la cyanine triméthinique asymétrique VI ($n = 3$), caractérisée, comme nous l'avons vu, par un maximum d'absorption situé à 617 $\text{m}\mu$. Aux dépens des colorants symétriques correspondants, la 6-nitrobenzothiazol-

⁹ J. NYS, résultats non publiés.

¹⁰ Cette étude a été exécutée au laboratoire de chimie physique de l'Université de Louvain sous la direction du Professeur M. VAN MEERSSCHE que nous remercions bien sincèrement.

¹¹ J. EFFINGER, Dissertation, Université de Louvain 1956: *Détermination par les rayons X de la structure cristalline et moléculaire d'une pseudocyanine*; J. EFFINGER, G. GERMAIN, J. MEUNIER, J. VANDERAUWERE et M. VAN MEERSSCHE, *Acta Crystallogr.* (sous presse) et *Bull. Soc. Chim. Belges* (sous presse).

¹² A. I. KIPRIANOV et G. T. PITYUGIN, *Byull. Vscovuz. Khim. Obshchestva im. D. I. Mendeleeva* 1939, n° 3-4, ref. *Chem. Abstr.* 34 (1940) 4663.

¹³ L. G. S. BROOKER et R. H. SPRAGUE, *J. Amer. Chem. Soc.* 63 (1941) 3203 et 3214.

⁷ K. J. BRUNINGS et A. H. CORWIN, *J. Amer. Chem. Soc.* 64 (1942) 593.

⁸ V. a. A. VAN DORMAEL, *Ind. Chim. Belge* 15 (1950) 138.

cyanine triméthinique, λ_{max} 584 m μ et la 4-quinocyanine triméthinique, λ_{max} 704 m μ , on calcule pour le colorant asymétrique:

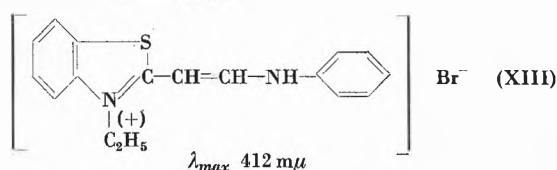
$$\frac{584 + 704}{2} = 644 \text{ m}\mu.$$

On trouve ainsi pour le colorant asymétrique VI ($n = 3$), une déviation à la règle des moyennes de

$$644 - 617 = 27 \text{ m}\mu,$$

qui confirme le degré de non-dégénérescence déjà révélé par l'incrément vinylique.

Considérons de même le colorant asymétrique de la classe des anilino-vinyls (XIII), λ_{max} 412 m μ , caractérisé par un système de résonance d'un sel d'amidinium asymétrique et qui peut être considéré comme l'hybride structural, dérivé d'une part de la benzothiazolcyanine monométhinique (VII, $n = 1$), $\lambda_{max} = 422 \text{ m}\mu$, et d'autre part du sel de l'anil de la β -anilinoacroléine (V, $n = 1$), λ_{max} 382 m μ .



Aux dépens des données optiques de ces édifices symétriques on calcule pour le dérivé anilino-vinyls (XIII):

$$\frac{422 + 382}{2} = 402 \text{ m}\mu$$

et on remarque dès lors un écart à la règle des moyennes de $402 - 412 = -10 \text{ m}\mu$.

Ce résultat est surprenant, en ce sens que nous sommes en présence d'un écart négatif à la règle des moyennes⁴. Ce comportement anormal, qui ne se rencontre d'ailleurs pas chez les homologues vinyliques supérieurs, avait été attribué antérieurement³ au rapprochement excessif, dans ce dérivé anilino-vinyls, des atomes d'azote, porteurs de la charge positive.

Contrairement à cette façon de voir, une étude⁵ nous a amenés à croire que le comportement du dérivé anilino-vinyls (XIII) est normal, mais que la déviation négative à la règle des moyennes trouve son origine dans le comportement anormal de la cyanine monométhinique du benzothiazole (VII, $n = 1$).

Cet exemple montre combien la prudence s'impose dans l'application de la règle des moyennes pour évaluer le degré de dégénérescence d'un colorant asymétrique.

c) Solvatochromie des colorants polyméthiniques

Les colorants polyméthiniques ionoïdes internes, de la famille des mérocyanines, et pour lesquels on peut exclure un équilibre tautomérique, présentent en général la propriété de se dissoudre avec des colorations différentes dans des solvants «inertes», tels que les hydrocarbures, les éthers, les alcools, les cétones, etc. Cette solvatochromie est attribuée à une modification dans la

Tableau 8

λ_{max} (éthanol)	470 m μ
(pyridine)	515 m μ
solvatochromie	- 45 m μ

mésomérie de la matière colorée sous l'effet de la nature du solvant¹⁴⁻¹⁷.

C'est ainsi que dans une mérocyanine (III) à noyau Y fortement basique et à noyau Z fortement acide, et où on admet, en général, déjà dans l'état fondamental, une contribution dominante de la structure polaire (III b) aux dépens de la forme neutre (III a), plusieurs auteurs ont constaté que le passage d'un solvant à un autre solvant plus polaire est accompagné d'un effet hypsochrome. En effet, sous l'effet de la polarité du solvant on augmente encore le poids de la forme polaire déjà privilégiée et on diminue par conséquent encore la non-dégénérescence du système de résonance (III a) \leftrightarrow (III b).

Par contre, si on a à faire à une mérocyanine parfaitement dégénérée à l'état fondamental, ou à un colorant où la structure non-polaire prédomine quelque peu, on peut observer un effet bathochrome lors du passage d'un solvant à un solvant plus polaire. Dans ce cas, la polarité du solvant favorise la dégénérescence du système de résonance.

Le premier cas, à solvatochromie hypsochrome, se rencontre par exemple dans la mérocyanine (XIV) dont les données optiques figurent dans le tableau 8, tandis que le deuxième cas, à solvatochromie bathochrome, est illustré par les données optiques du tableau 9 se rapportant à la mérocyanine XV.

Nous voyons ainsi que l'étude de la solvatochromie d'un colorant ionoïde interne permet d'exprimer l'état de dégénérescence de cet édifice.

Le degré de polarisation des mérocyanines, qui exprime en somme leur degré de dégénérescence ressort d'autre part des données de différents auteurs qui ont mesuré le moment dipolaire de ces molécules¹⁸.

¹⁴ K. DIMROTH, *Angew. Chem.* 60 (1948) 70.

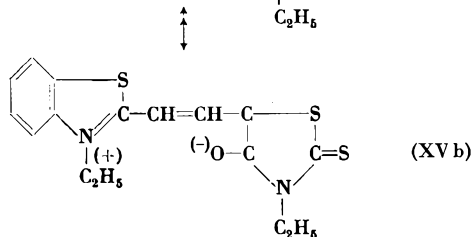
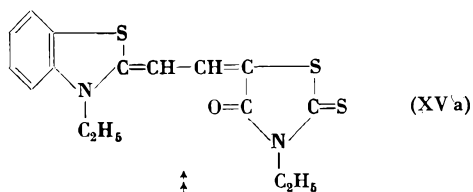
¹⁵ H. KUHN, *Z. Elektrochem.* 53 (1949) 165. L. G. S. BROOKER, G. H. KEYES, R. H. SPRAGUE, R. H. VANDYCKE, E. VAN LARE, G. VAN ZANDT, F. L. WHITE, H. W. J. CRESSMAN et S. G. DENT jr., *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 5332.

¹⁶ L. G. S. BROOKER, G. H. KEYES et W. W. WILLIAMS, *J. Amer. Chem. Soc.* 64 (1942) 199.

¹⁷ A. I. KIPRIANOV, *Ukr. Khim. Zhur.* 28 (1952) 339.

¹⁸ L. M. KUSHNER et C. P. SMYTH, *J. Amer. Chem. Soc.* 71 (1939) 1401; E. A. SHOTT-L'VOVA, I. K. SYRKIN, I. I. LEVKOV et Z. P. SYTNIK, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.* 116 (1957) 804.

Tableau 9



λ_{max} (éthanol)	524 m μ
(pyridine)	512 m μ

solvatochromie + 12 m μ

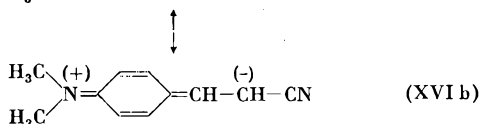
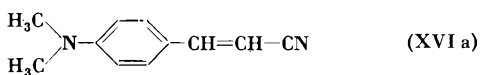
A la suite des mesures de la solvatochromie et des moments dipolaires on admet en général^{14-17, 3} que la structure réelle d'une mérocyanine dans son état fondamental est intermédiaire entre les structures extrêmes classiques III a \longleftrightarrow III b, XIV a \longleftrightarrow XIV b, XV a \longleftrightarrow XV b, etc...

On devait donc s'attendre à trouver pour ces édifices une fréquence infrarouge du carbonyle intermédiaire entre celle d'un carbonyle non polaire >C=O et celle d'un carbonyle entièrement polarisé $\text{>C-O}^{(-)}$, comme c'est le cas dans un amide, tel que le diméthylformamide. Une étude récente^{19, 20}, nous a cependant montré que la spectrographie à l'infrarouge révèle une fréquence de vibration C=O extrêmement élevée dans les mérocyanines telles que l'édifice (XV) :

$$\nu_{CO} \begin{cases} \text{dans le CCl}_4: 1695 \text{ cm}^{-1} \\ \text{dans le KBr}: 1676 \text{ cm}^{-1} \end{cases}$$

Les résultats de l'ensemble de ces études signifient que l'étalement des électrons π le long de la chaîne de conjugaison dans les mérocyanines ne semble pas s'étendre au

Tableau 10



isomère fus. 62° : λ_{max} 362 (log ϵ = 4,55)
et 245 (log ϵ = 4,06)

isomère fus. 158° : λ_{max} 362 (log ϵ = 4,60)
et 245 (log ϵ = 4,05)

¹⁰ J. Nys et R. JANSSEN, *Meded. Vlaamsche Chem. Vereen.* 20 (1958) 65.

²⁰ J. Nys, *Compte-Rendu du 31^e Congrès Int. Chim. Ind. Liège*, Sept. 1958, *Ind. Chim. Belge*, Numéro spécial, 2 (1959) 505.

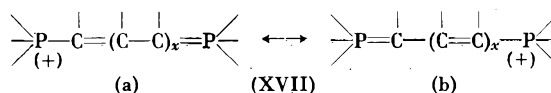
groupement carbonyle et que par conséquent l'atome d'oxygène du carbonyle ne semble pas jouer le rôle de capteur d'électrons dans la forme non-polaire (III a). Il ne reste donc plus qu'à considérer un des atomes de carbone de la chaîne de conjugaison pour jouer le rôle de capteur d'électrons.

Il nous paraît intéressant de rapprocher ces conclusions de celles trouvées dans une étude des données optiques (voir tableau 10) de mérocyanines (XVI) portant en bout de chaîne un groupement nitrilique. D'après les auteurs²¹, les isomères *cis* et *trans* présentent des courbes d'absorption identiques et ils en concluent que le groupement nitrilique ne prend pas part à la mésomérie (XVI a) \longleftrightarrow (XVI b).

Nous pouvons ainsi voir que la définition usuelle du système chromophorique des mérocyanines se trouve fortement compromise à la suite de ces constatations expérimentales.

C. Etude de la dégénérescence des phosphinines

Au cours de recherches de nouveaux sensibilisateurs pour émulsions photographiques^{22, 23} nous avons synthétisé une classe nouvelle de colorants cationiques, les *phosphinines*, caractérisées par une chaîne polyméthinique qui porte d'une part un groupe électrodonneur $\text{>C=P}^{(+)}$ et d'autre part un groupe électrocapteur $\text{>C-P}^{(+)}$. Ces colorants répondent au système de résonance XVII a \longleftrightarrow b.



Il est remarquable combien ces colorants se prêtent favorablement à l'étude de la relation constitution chimique et couleur.

Dans le tableau 11 on remarque, en effet, que les incréments vinyliques pour les trois premiers termes des phosphinines symétriques (XVIII) sont proches de la valeur idéale de 100 m μ .

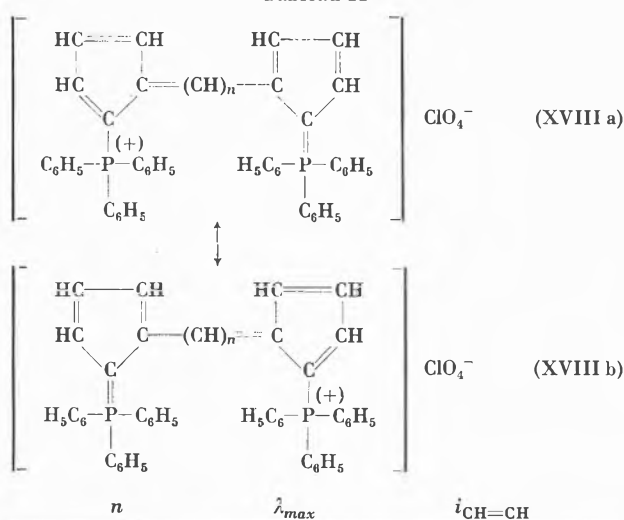
L'étude de cette classe de colorants nous a également conduits à des dérivés polyméthiniques mixtes, les *phosphocyanines*, portant un groupement électrocapteur $\text{>C-P}^{(+)}$ et un groupement électrodonneur -NR-. Un tel édifice est illustré par le composé mixte (XIX), qui représente un hybride structural d'une phosphinine (XVIII, n = 1) et d'une benzothiazolcyanine triméthinique (VII, n = 3). On remarque aussi, dans le tableau 12, que la règle des moyennes s'applique d'une façon parfaite à ce colorant asymétrique puisque la déviation n'est que de -0,5 m μ . Nous pouvons en conclure que la phosphocyanine XIX constitue un système complètement dégénéré ou en d'autres mots que la «basicité»,

²¹ M. COENEN et M. PESTEMER, *Z. Elektrochem.* 57 (1953) 785.

²² A. VAN DORMAEL, J. NYS, H. DEPOORTER et S.A. Photo-Produits Gevaert, demandes de brevets déposées.

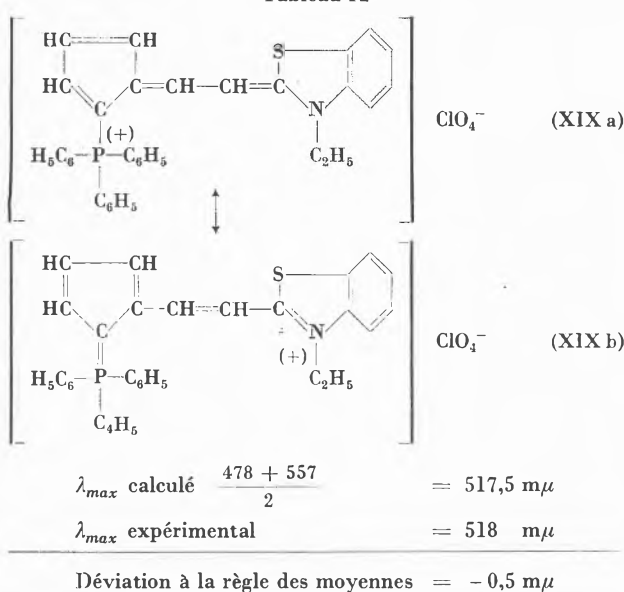
²³ A. VAN DORMAEL, J. NYS et H. DEPOORTER, *Sci. Ind. Photogr.*, à paraître.

Tableau 11



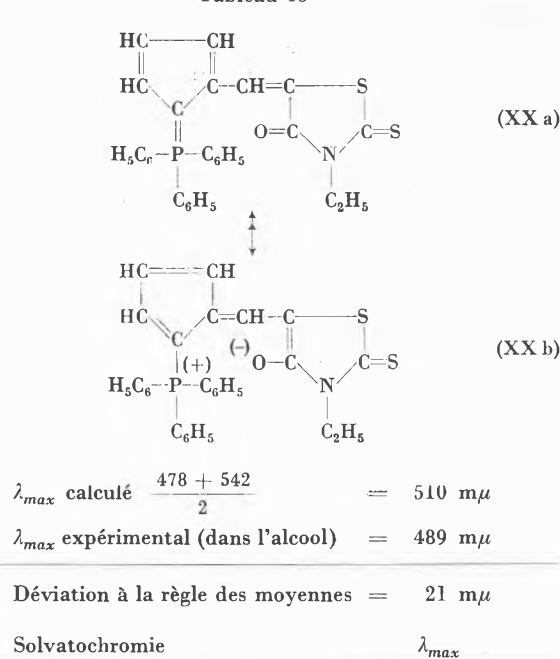
au sens de BROOKER²⁴, du groupement phosphonyléni- que est fort analogue à celle du benzothiazole. Nous arrivons à cette même conclusion en appliquant la règle des moyennes à un autre colorant mixte, représentant de la classe des *mérophosphinines*, tel que le dérivé (XX), caractérisé par une chaîne polyméthinique terminée d'une part par un groupement électrodonneur $\text{>C}=\text{P}<$ et d'autre part par un groupement électrocapteur $\text{>C}=\text{O}$. Nous voyons, en effet, dans les données optiques du tableau 13, que le maximum d'absorption calculé pour XX en faisant la moyenne entre le maximum d'ab-

Tableau 12



²⁴ L. G. S. BROOKER *Rev. Mod. Physics* 14 (1942) 275.

Tableau 13



benzène	483 $\text{m}\mu$
pyridine	488 $\text{m}\mu$
alcool	489 $\text{m}\mu$
pyridine + eau 70 : 30	496 $\text{m}\mu$
pyridine + eau 30 : 70	501 $\text{m}\mu$
eau	505 $\text{m}\mu$

sorption de la phosphinimine monométhinique (XVIII, $n = 1$, λ_{max} 478 $\text{m}\mu$) et de l'oxonol monométhinique de la N-éthylrhodanine (λ_{max} 542 $\text{m}\mu$) on trouve une valeur de 510 $\text{m}\mu$ qui dépasse de 21 $\text{m}\mu$ celle du maximum d'absorption trouvé expérimentalement pour une solution alcoolique de la mérophosphinine (XX).

Cette valeur de 21 $\text{m}\mu$ est fort voisine de celle de 25,5 $\text{m}\mu$ qui représente la déviation à la règle des moyennes de la mérocyanine (XV) dérivée du benzothiazole et de la N-éthylrhodanine.

λ_{max} calculé pour (XV) $\frac{557 + 542}{2}$	= 549,5 $\text{m}\mu$
λ_{max} expérimental de (XV) dans l'alcool	= 524 $\text{m}\mu$
Déviation à la règle des moyennes de (XV)	= 25,5 $\text{m}\mu$

Enfin, en appliquant la solvatochromie à la mérophosphinine (XX), on remarque des données optiques du tableau 13 que le passage d'un solvant peu polaire, tel que le benzène à un solvant à constante diélectrique plus élevée tel que l'eau, produit un effet bathochrome. Nous pouvons en conclure que la mérophosphinine (XX) constitue un système légèrement non dégénéré dans lequel la forme non polaire prédomine légèrement aux dépens de la structure polaire.

La synthèse de ces différentes phosphinines est publiée ailleurs²⁵.

²⁵ H. DEPOORTER, J. NYS et A. VAN DORMAEL, *Tetrahedron* (à paraître).

D. Conclusions

Nous avons voulu montrer par quelques exemples que la considération des structures extrêmes mésomères classiques et de quelques données optiques de colorants polyméthiniques permet d'évaluer l'état de dégénérescence et dès lors la structure électronique réelle de ces édifices.

Nous avons cependant constaté également qu'une certaine prudence s'impose dans des cas déterminés où

il faut tenir compte non seulement de la géométrie propre de ces molécules ou de leur état d'encombrement stérique, mais également du fait que certains groupements électrocapteurs classiques ne semblent pas participer à la chaîne de conjugaison qu'ils terminent.

Au terme de cet exposé il m'est très agréable de remercier mon collaborateur, le Dr J. NYS, Chef du Département Colorants aux Recherches Chimiques de la S.A. Photo-Produits Gevaert, pour la communication de plusieurs données optiques ainsi que pour des discussions fructueuses.

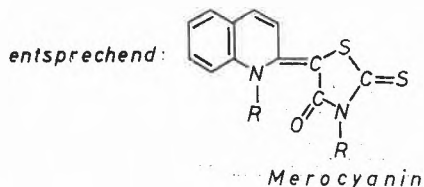
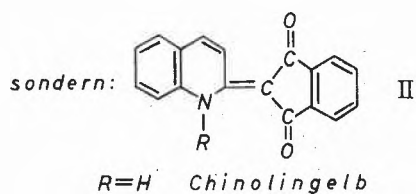
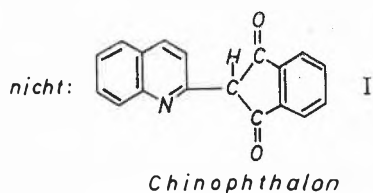
Über Neutrocyanine

Von O. RIESTER

Agfa Aktiengesellschaft, Leverkusen

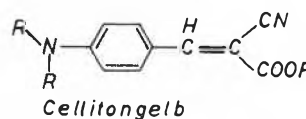
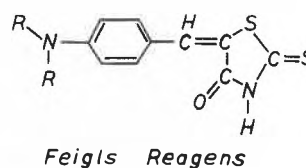
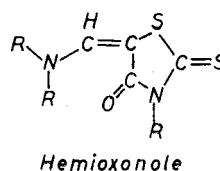
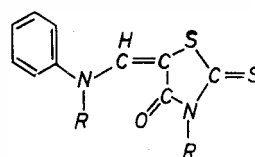
Als Neutrocyanine bezeichnen wir nicht-ionogene Polymethinfarbstoffe. Sie zeigen bei der Elektrophorese keine Wanderung, im Gegensatz zu den basischen Cyaninen und zu den Azidocyaninen, von denen ein Teil auch Oxonole genannt wird.

Das schon im Jahre 1882 von JACOBSEN gefundene Chinolingelb wurde lange Zeit als Chinophthalon I formuliert. WIZINGER postulierte aber die Formel mit einer Doppelbindung zwischen beiden Zyklen, und RICHARD KUHN hat durch Alkylieren am Ringstickstoff bewiesen, daß die Farbigeit dieser Verbindung nur mit der Formel II vereinbar ist.

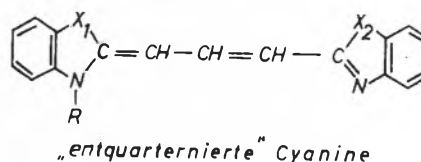


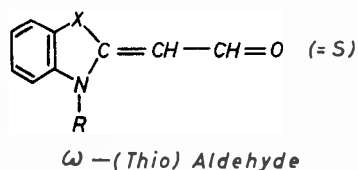
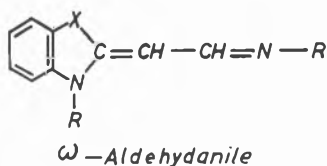
Aus dieser Erkenntnis ergibt sich eine Brücke zu den von KENDALL und von BROOKER synthetisierten Merocyaninen, die demnach Analoge des Chinolingelbs sind. Die Merocyanine und ebenso deren Vinylenhomologe erwiesen sich als Sensibilisatoren für photographische

Halogensilberemulsionen und wurden deshalb in der Industrie weiterentwickelt.



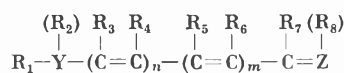
Es ergab sich weiter, daß der basische Teil des Moleküls auch ein einfaches Amin sein kann. Die Farbstoffe dieser Untergruppe wurden als Hemioxonole bezeichnet. Ebenfalls zu den Neutrocyaninen gehört das schon lange bekannte Feigls Reagens und einige Cellitongelbfarbstoffe. Aus den letzteren ergab sich, daß auch der azide Ring durch eine offene Gruppierung ersetzt werden kann.





Die sogenannten entquarternierten Cyanine sowie die ω -Aldehyde und deren Anile fallen ebenfalls unter den Begriff Neutrocyanine. Als allgemeine Formel für diese Farbstoffgruppe kann folgende dienen:

Allgemeine Formel der Neutrocyanine

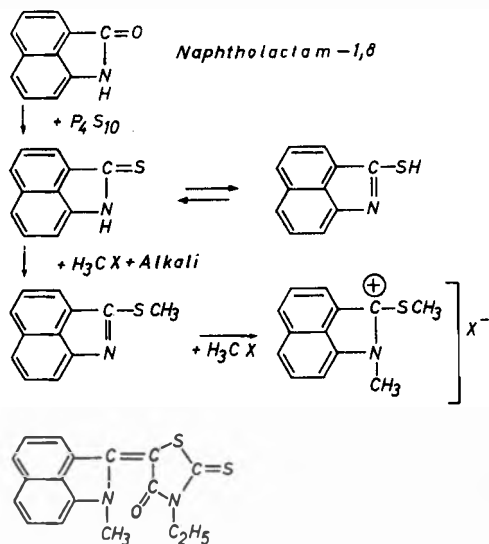


Y und Z = N, O, S, Se

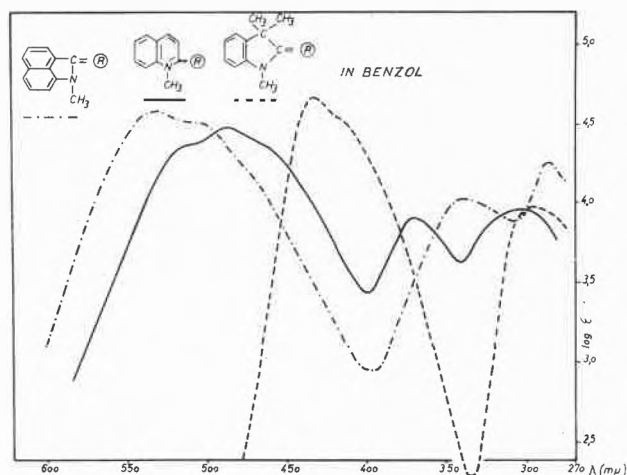
- $R_6 + R_7$ -Ring = Hemioxonole
- $R_2 + R_3, R_6 + R_7$ -Ring = Merocyanine
- $R_2 + R_3, R_7 + R_8$ -Ring = entquarternierte Cyanine
- $R_2 + R_3$ -Ring = ω -Aldehyd(-Anile)
- $R_3 + R_4$ -Benzolring = Phenylloge

Eine ungeradzahlige Polymethinkette erstreckt sich zwischen zwei Heteroatomen, von denen eines alle Valenzen betätigt, während das andere ungesättigt ist. Durch Ringschluß zwischen den Resten R ergeben sich dann die verschiedenen Untergruppen. Von den Merocyaninen sind solche, die den Oxazol-, Thiazol- usw.-Ring enthalten, wohl bekannt.

Einen neuen Ringschluß haben wir ausgehend vom Naphtholactam (Naphthostyryl) bereits 1936 bis 1942 auf folgendem Wege erhalten:



In dieser Untersuchung sollen zunächst solche Neutrocyanine verglichen werden, die den Rhodaninring, im folgenden kurz als \textcircled{R} bezeichnet, enthalten. An seiner Stelle wurden zwar auch andere Gruppierungen mit aktiven Methylengruppen in die entsprechenden Neutrocyanine übergeführt. Jedoch sollen diese letzteren, vor kurzem auch von DOKUNICHIN und Mitarbeitern auf einem sehr ähnlichen Wege erhaltenen Neutrocyanine aus dem Naphtholactam hier außer Betracht bleiben.



Die Extinktionskurve in Benzol zeigt ein auffallend langwelliges Maximum bei $531 \text{ m}\mu$, welches auf eine Ausdehnung des konjugierten Systems vom Stickstoff des Naphthostyryls über Teile des Naphthalinrings bis zum Thion-Schwefel des Rhodanins schließen läßt. Die Spannung im Molekül ist durch den 5-Ring in 1,8-Stellung des Naphthalins und den anschließenden Rhodaninring sicherlich nicht mehr normal. Mit dem BRIEGLEB-STUART-Modell ist kein spannungsfreier Aufbau möglich, aber immerhin noch eine planare Lage des Moleküls zu realisieren. Das Maximum im UV bei $340 \text{ m}\mu$ dürfte dem Naphtholactamsystem zukommen. Auf das andere Maximum bei $295 \text{ m}\mu$ wird später zurückgekommen werden (vgl. Abb. 1).

Das bekannte Merocyanin mit dem Chinolinring zeigt mehrere langwellige Absorptionsmaxima, die kaum mehr definierten Konjunktionssystemen zuzuordnen sind und auf einen räumlich gespannten («overcrowded» nach BROOKER) Zustand hindeuten. Im BRIEGLEB-STUART-Modell sind Chinolin- und Rhodaninring nicht mehr in eine Ebene zu bringen.

Eine sehr viel einfachere Absorptionskurve mit zwei Maxima zeigt das Trimethylindolin-Merocyanin. Der ebene Bau des Moleküls ist hier völlig ungestört möglich, und durch die ringschließende Isopropylgruppe wird der Benzolring in die planare Lage einbezogen. Das Maximum, bei $432 \text{ m}\mu$ entspricht einer Ausdehnung des Schwingungssystems bis zum Thion-Schwefel (vgl. Abb. 2).

Eine Formulierung mit negativer Ladung am Keto-sauerstoff ist nicht angebracht, wie der Vergleich mit

dem Absorptionsmaximum des 2-Acetyl-methylen-trimethyl-indolins zeigt, dessen Absorptionsmaximum bei 345 mμ fast genau mit dem Minimum des Merocyanins bei 335 mμ zusammenfällt. Das kurzwellige Maximum bei 296 mμ fällt dagegen mit dem Absorptionsmaximum des N-Aethylrhodanins bei 297 mμ zusammen, was vermuten läßt, daß dieses Maximum durch den Rhodaninring verursacht wird. Andererseits weist aber auch das 2-Methylentrimethylindolin eine Absorption in diesem Gebiet auf, so daß eine Klärung durch konstitutionelle Abwandlung folgen muß. Die Farbstoffe der Hemioxo-

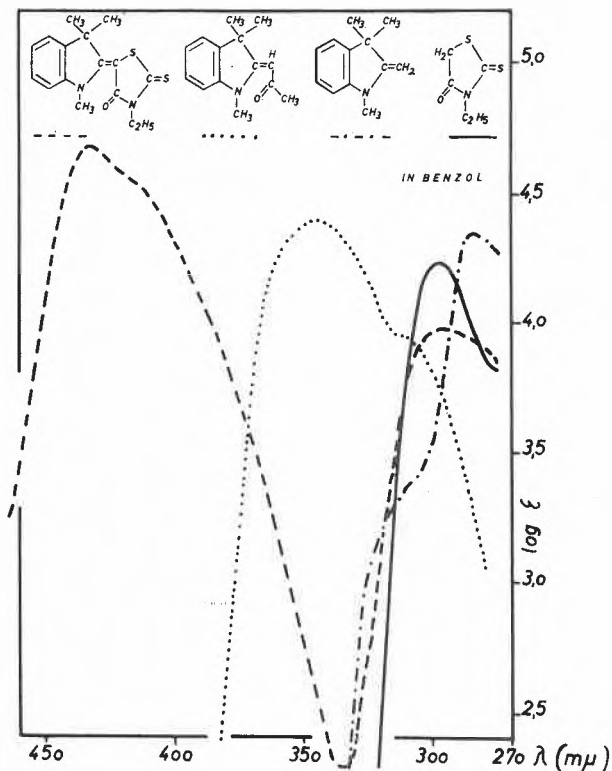
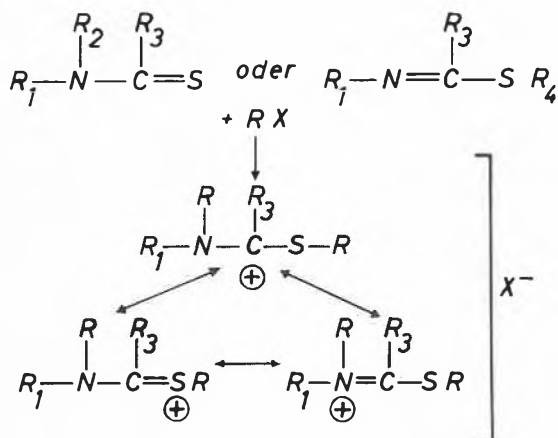
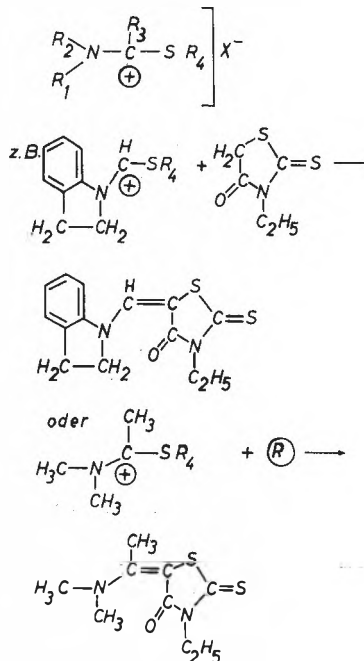


Abb. 2

nolreihe erschienen uns hierfür besonders geeignet. Zu ihrer Herstellung haben wir einen neuen Weg benutzt, der über die Aminomercapto-carbeniumsalze führt.



Die Synthese geht aus von den substituierten Säureamiden, die durch Destillation von organischen Aminen und Säuren sehr leicht zugänglich sind. Umsetzung mit Phosphorpentasulfid gibt in an sich bekannter Weise die Thioamide. Die folgende Umsetzung mit Alkylhalogeniden und dergleichen führt zu den reaktionsfähigen Carbeniumsalzen. Diese können auch in anderen mesomeren Grenzformeln geschrieben werden. Sie können auch ausgehend von den Alkylisothioamiden erhalten werden, sofern R₁ und R₂ nicht ringgeschlossen sind. Die Carbeniumsalze reagieren unter Mercaptanabspaltung mit aktiven Methylengruppen, von denen hier zwei Beispiele mit Rhodanin angeführt seien.



Die Absorptionsspektren derartiger Neutrocyanine (vgl. Abb. 3) ergeben durch ihre Gegenüberstellung einige Aussagen über den Zusammenhang von Konstitution und Farbe.

Das Hemioxonol aus Dihydroindol zeigt im Vergleich mit dem Merocyanin des Trimethylindolins zunächst, daß das langwellige Absorptionsmaximum an derselben Stelle liegt. Die Art des Ringschlusses ist also von sekundärer Bedeutung. Auf jeden Fall ist der Benzolring dadurch in die planare Lage gebracht und damit in die Konjunktion einbezogen. Ein Ringschluß durch eine Trimethylenkette, wie sie beim entsprechenden Tetrahydrochinolin-Farbstoff vorliegt, bewirkt, daß der Benzolring nicht mehr ganz planar zum übrigen Molekül liegt und daß damit eine hypochrome Verschiebung eintritt. Bei dem entsprechenden Farbstoff aus Methyl-anilin ist eine Planarität nicht mehr vorhanden, und das Absorptionsmaximum wird noch mehr nach kurzen Wellen verschoben, wobei gleichzeitig die Extinktionshöhe vermindert wird. Es verdient aber festgehalten zu werden, daß das zweite Maximum im UV bei allen Farbstoffen immer fast an derselben Stelle liegt.

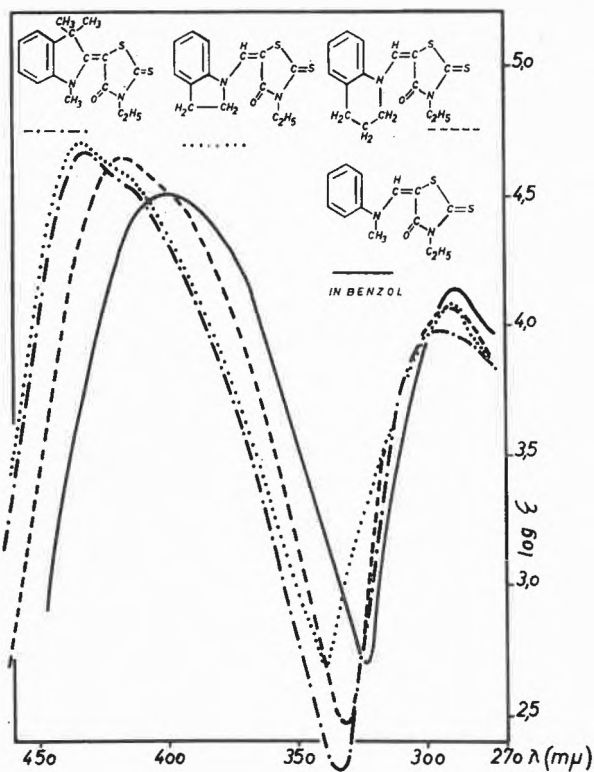


Abb. 3

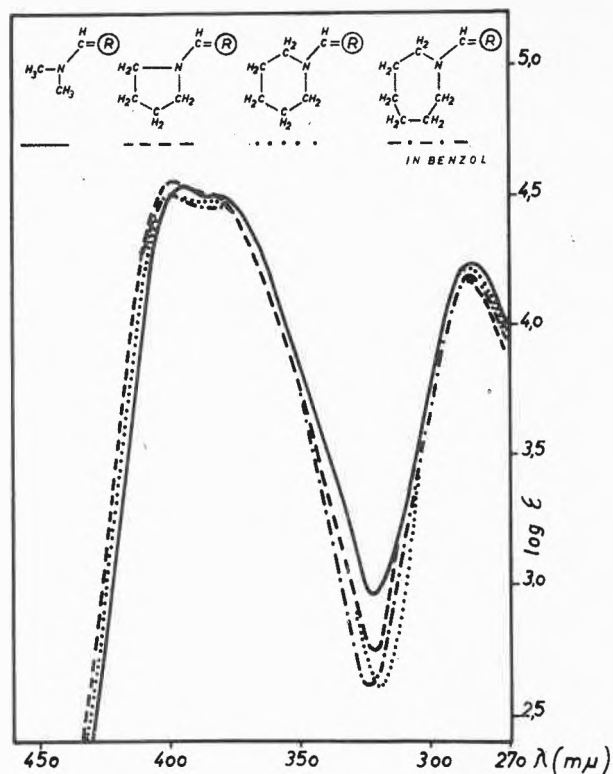


Abb. 5

Das Neurocyanin, das wir vom Homocarbostyryl (vgl. Abb. 4) ausgehend hergestellt haben, muß ebenfalls eine Herausdrehung des Benzolrings aus der Ebene zeigen.

Dementsprechend ist sein Absorptionsmaximum bei 403 mμ kaum verschieden von dem des Hemioxonols aus Methylanilin bzw. dessen C-Methylanalogen, die

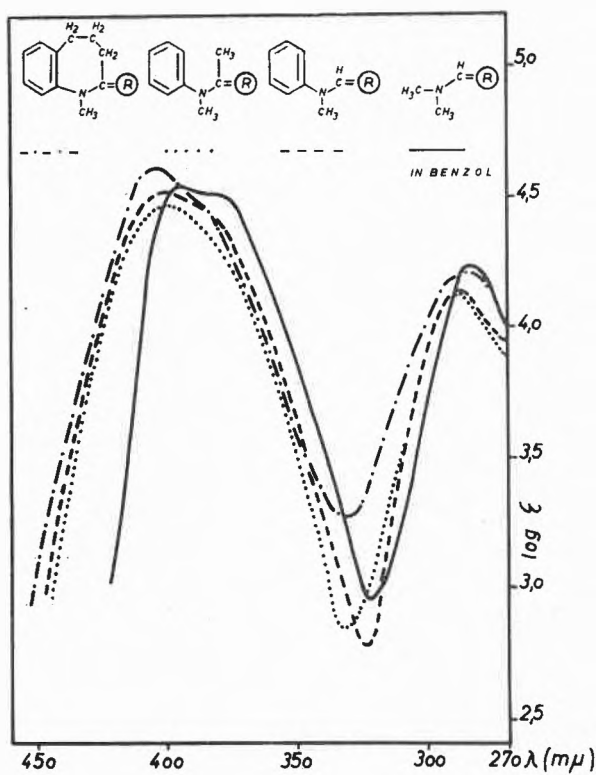


Abb. 4

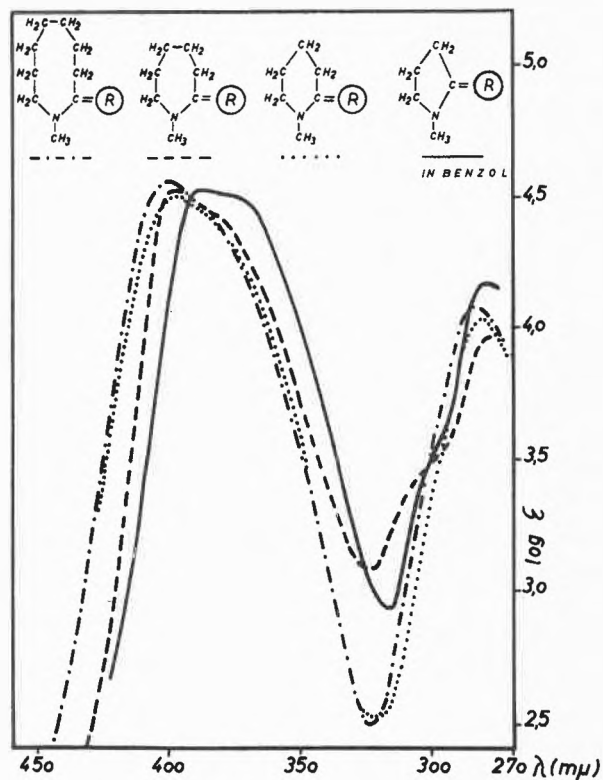


Abb. 6

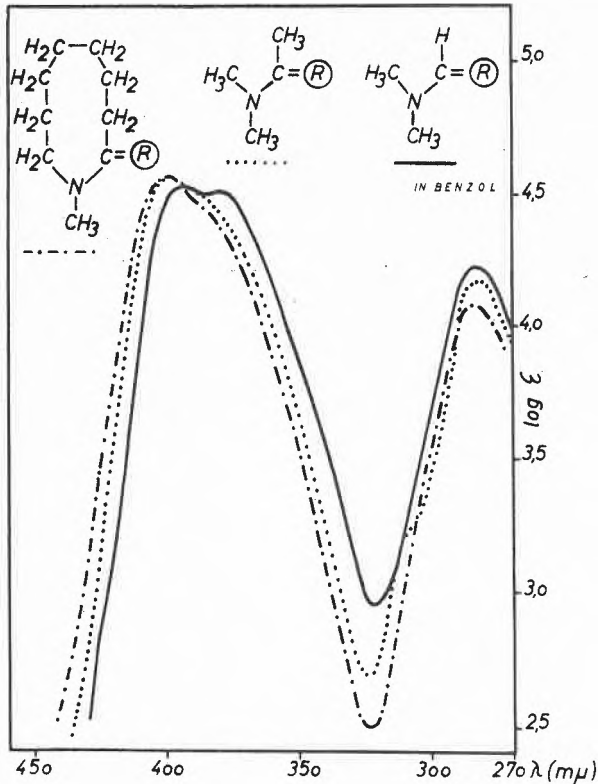


Abb. 7

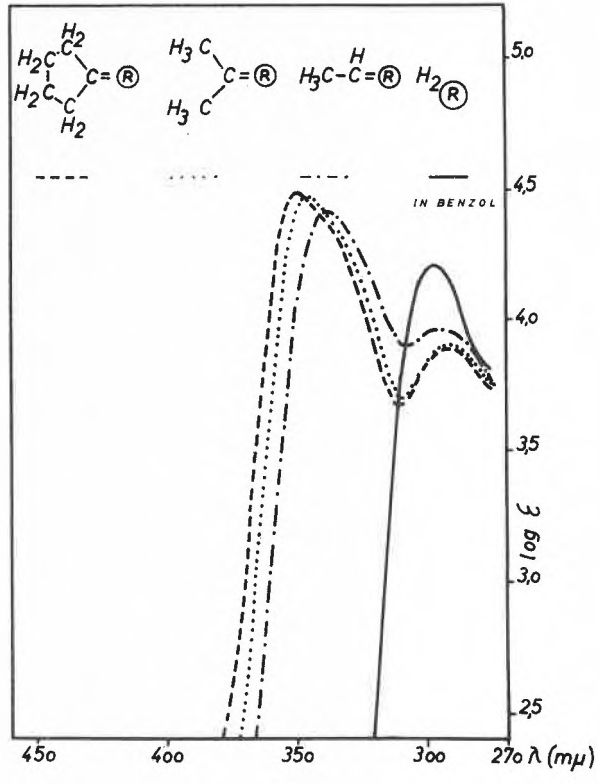


Abb. 9

beide bei 400 $m\mu$ liegen. Im Vergleich zu dem Hemi-ononol, das sich vom Dimethylamin ableitet, ist nach dem Obengesagten auch nur eine geringfügige Verände-

rung des Absorptionsmaximums zu erwarten, wie auch dessen Absorptionskurve mit dem langwelligen Maximum bei 394 $m\mu$ zeigt. Der Ringschluß durch eine aliphatische Kette (vgl. Abb. 5) wird ebenfalls ohne Einfluß auf das Absorptionsmaximum sein, gleichgültig, ob dieser Ring eben sein kann oder ob Methylengruppen herausgedreht werden.

Das gleiche gilt für den Ringschluß nach der Methinkette hin, Farbstoffe, die wir schon früher hergestellt haben (vgl. Abb. 6). Nur der 5-Ring ergibt als Besonderheit einen geringen hypsochromen Effekt.

Die kleine Differenz im Absorptionsmaximum, die zwischen einem zur Methinkette ringgeschlossenen und dem auf der Aminseite offenen Neutrocyanin besteht (vgl. Abb. 7), kann auch durch eine Methylsubstitution am Methinkohlenstoff hervorgerufen werden. Das kurzwellige Maximum liegt aber in allen Fällen bei 280 bis 285 $m\mu$.

Der Ersatz des stickstoffhaltigen Ringes durch einen Carbozyklus (vgl. Abb. 8) erbringt dagegen eine wesentliche Rückverschiebung des langwelligen Maximums um 50 $m\mu$, da jetzt die Konjunktion verkürzt ist. Dagegen fällt nun das kurzwellige Maximum bei 292 $m\mu$ fast ganz mit dem des Rhodanins (297 $m\mu$) zusammen.

Vereinfacht man das Molekül noch weiter, indem der Carbozyklus durch eine Isopropylidengruppe ersetzt wird, so ändert sich das langwellige Maximum kaum und ebensowenig das kurzwellige (vgl. Abb. 9). Selbst das Äthylidenrhodanin unterscheidet sich kaum von diesen. Man darf also annehmen, daß das kurzwellige Maximum

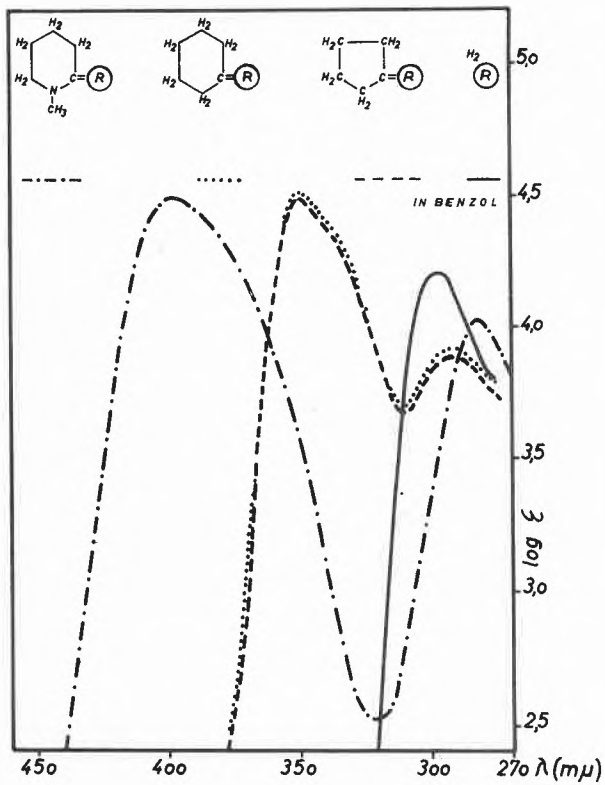


Abb. 8

der optischen Wirkung des Rhodaninrings zuzuschreiben ist.

Bei den obengenannten eigentlichen Neutrocyaninen ist das Schwingungssystem des Rhodanins allerdings etwas verzerrt und ergibt dadurch kleine Unterschiede im zugehörigen kurzwelligen Absorptionsmaximum. Ist ein aromatisches Amin im Molekül vorhanden, können sich außerdem noch dessen Absorptionskurven mit denen des Rhodanins überlagern.

Zusammenfassend kann gesagt werden:

Für das langwellige Absorptionsmaximum ist eine Konjunktion über das ganze Molekül, soweit es planar ist, bestimmend. Die bisherige starre Formulierung mit Ladungsverteilung an den Heteroatomen entspricht nicht allen Resonanzmöglichkeiten im Molekül. Vielmehr ist auch den einzelnen Teilen des Farbstoffmoleküls eine gewisse Eigenständigkeit beschieden, die sich in den einzelnen Absorptionsmaxima offenbart.