

# Zur Umwandlung von Triazatrimethincyaninen in Azamethincyanine (Kinetik und Chemismus)<sup>1,2</sup>

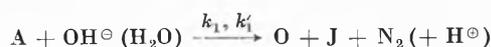
Von H. BALLI und F. KERSTING<sup>3</sup>

Chemisches Institut der Universität Marburg an der Lahn (D BR)

## Summary

Benzothiazole-triazatrimethincyanines **1, 3, 5** are almost stable at 200°C in dry solvents as *o*-Dichlorobenzene and Benzonitrile, but in solvents containing water change to Azamethincyanines **2, 4, 6** by eliminating nitrogen. The transformation of Bis[3-ethyl-benzothiazole(2)]-triazatrimethincyanine-perchlorate **11** to Bis[3-ethyl-benzothiazole(2)]-azamethincyanine-perchlorate **12** in Dimethylsulfoxide/water-mixture, 80°C, buffered by Ethyl-diisopropyl-amine/Ethyl-diisopropylammonium-perchlorate ( $\mu = 0,1$  M) has been measured.

The reaction follows the kinetic system:



A: Triazacyanine **11**

O: 2-Oxo-3-ethyl-benzothiazoline **9**

J: 2-Imino-3-ethyl-benzothiazoline **10**

M: Azacyanine **12**

The apparent rate constants could be estimated:

$$a = k_1 \cdot [OH^\ominus] + k'_1 \cdot [H_2O] = (6,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$b = k_2 \cdot \frac{K}{K + [H^\oplus]} = 8,1 \pm 0,4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

As a probable mechanism of the transformation of **11** to **12** we postulate a competing hydrolysis (by  $OH^\ominus$ ,  $H_2O$ ) and autocatalytic iminolysis (by **10**).

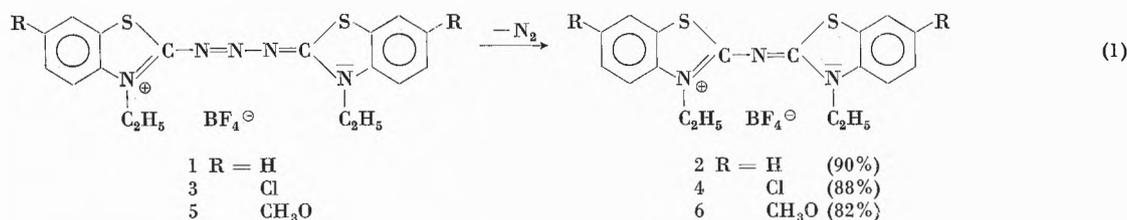
## Einleitung

Die relativ junge Verbindungsklasse der Triazatrimethincyanine<sup>4-6</sup>, färberisch an Bedeutung gewinnend<sup>6, 7</sup>, birgt einige Vertreter mit dem Benzthiazolssystem, die durch eine eigenartige Instabilität ausgezeichnet sind.

So zeigt beispielsweise Bis-[3-äthyl-benzthiazol-(2)]-triazatrimethincyanin-fluoroborat **1** in wasserfreien, inerten Lösungsmitteln wie *o*-Dichlorbenzol und Benzonitril eine für eine Polystickstoffverbindung ungewöhnlich hohe thermische Stabilität, die sich darin äußert, daß noch nach achtstündigem Erhitzen in wasserärmstem Benzonitril auf 200°C 93% des Farbsalzes **1** wiedergewinnbar sind. Diese hohe thermische Stabilität geht jedoch sofort verloren, wenn geringe Wassermengen im Lösungsmittel vorhanden sind. In einer ungewöhnlich glatten, stöchiometrisch so einfach scheinenden Reaktion (**1**) wandelt sich das Farbsalz **1** z. B. beim Erhitzen in wasserhaltigem Dimethylformamid (DMF) unter Stickstoffeliminierung in hohen Ausbeuten in das stark fluoreszierende Azamethincyanin **2** um.

Auch substituierte Benzthiazolderivate erleiden diese Zerfallsreaktion, wie die Beispiele **3** und **5** zeigen.

Uns interessierte der Reaktionsmechanismus, der in der vorliegenden Arbeit durch präparative und kinetische Untersuchungen eine überraschende Abklärung fand. Schon früher<sup>6</sup> war für das Verbindung **1** ent-



<sup>1</sup> VI. Mitteilung zur Chemie der Azidiniumsalze. Eingegangen am 29. Juli 1966.

<sup>2</sup> Vorgetragen auf der Chemiedozententagung in Braunschweig (1963), vgl. *Angew. Chem.* 75 (1963) 673; *Angew. Chem.* (internat. Ed.) 2 (1963) 484.

<sup>3</sup> Mitarbeiter des präparativen Teiles.

<sup>4</sup> H. BALLI, *Liebigs Ann. Chem.* 647 (1961) 11. H. BALLI und F. KERSTING, *Liebigs Ann. Chem.* 663 (1963) 96.

<sup>5</sup> A. J. KIPRIANOW, W. J. A. POTSCHINOK und A. J. TOLMATSCHEW, *Ukrain. Chem. J.* 15 (1949) 460 (ref. *Chem. Zbl.* 1955, 8153).

<sup>6</sup> J. VOLTZ, *Angew. Chem.* 74 (1962) 680.

sprechende  $\alpha, \gamma$ -Diazatrimethincyanin ein Zerfall in das Azamethincyanin beobachtet worden.

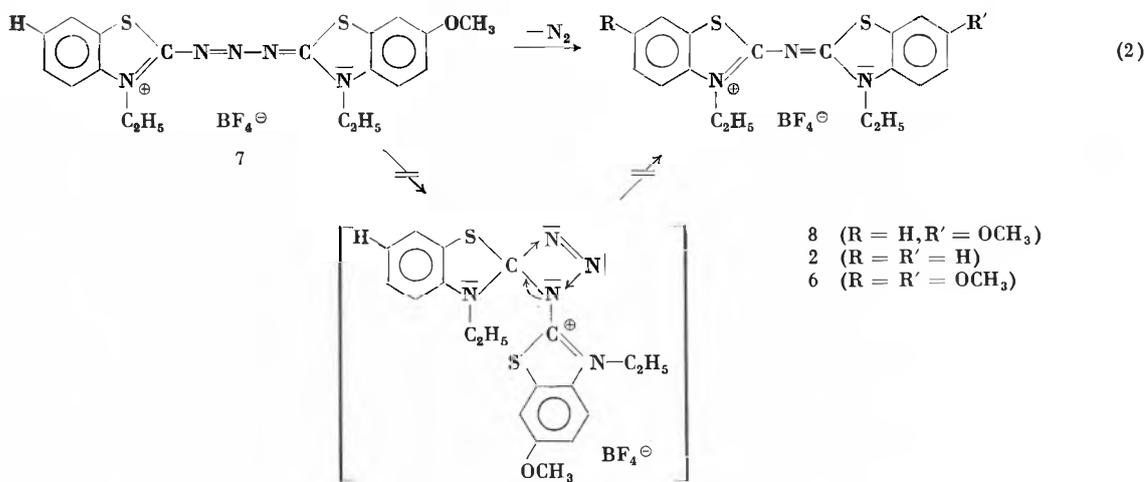
## Präparative Untersuchungen

Die für die Untersuchungen benötigten Farbsalze **3**, **5** und **7** wurden über die Azidiniumsalze in Anlehnung

<sup>7</sup> J. VOLTZ und W. BOSSARD, DAS. 1069563 von 11. November 1958, J. R. Geigy AG (*Chem. Zbl.* 1960, 13531).

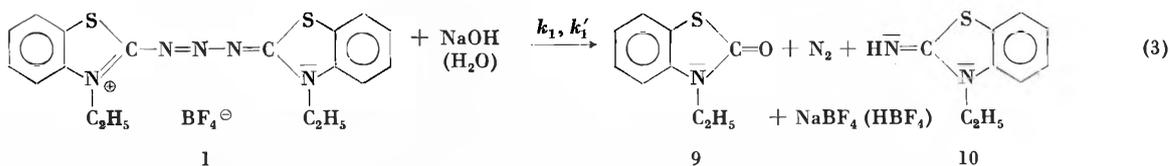
an *l.c.*<sup>4,8</sup> hergestellt. Die Möglichkeit eines wasserkatalysierten intramolekularen Zerfalls nach (2) konnten wir durch Studium am unsymmetrisch substituierten Farbsalz 7 ausschließen.

Einen ersten Einblick in den Zerfallsmechanismus ließ eine sorgfältige Analyse der Nebenprodukte zu. Bei der Zerfallsreaktion von 1 in wasserhaltigem Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid zu 2 konnten 2-Oxo-3-äthyl-



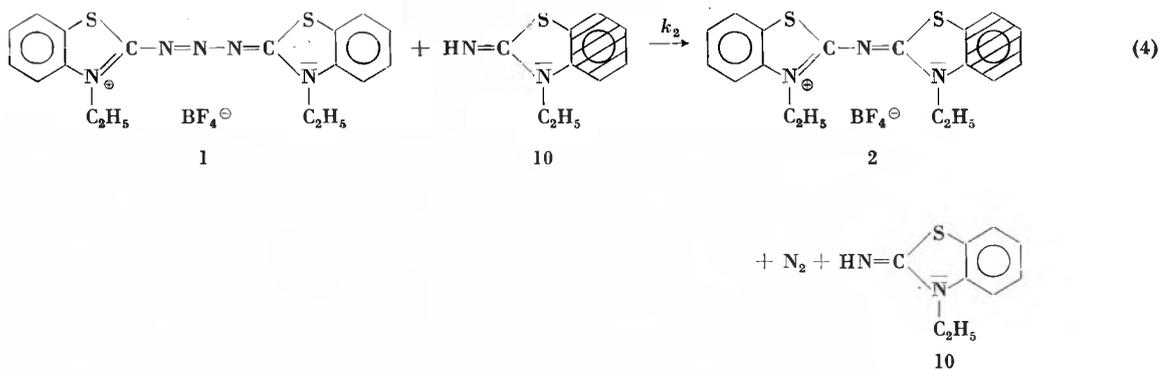
Bei dem Zerfall des Farbsalzes 7 entstehen nicht allein das Azamethincyanin 8, wie es eine intramolekulare Reaktion nach (2) fordert, sondern auch die Azamethincyanine 2 und 6, die sich papierchromatographisch tren-

benzthiazolin 9 und 2-Imino-3-äthyl-benzthiazolin 10 nachgewiesen werden. 9 und 10 aber sind *Hydrolyseprodukte* von 1<sup>9</sup>, so daß der Verdacht auf eine *konkurrierende Hydrolyse* (3) in der komplexen Zerfallsreaktion bestand:



nen und mit authentischen Proben identifizieren ließen. Eine in Erwägung zu ziehende Äquilibrierung von 8 zu 2 und 6 unter den Reaktionsbedingungen konnte durch Kontrollversuche ausgeschlossen werden.

Reaktion (3) erklärt auch zwanglos die Notwendigkeit von Wasser für den Ablauf der Zerfallsreaktion zum Azamethincyanin 2, das sich in einer mit (3) konkurrierenden «Iminolyse» durch die Base 10 nach (4) bilden könnte:



<sup>8</sup> H. BALLI und F. KERSTING, *Liebigs Ann. Chem.* 663 (1963) 103.

<sup>9</sup> H. BALLI, unveröffentlichte Versuche.

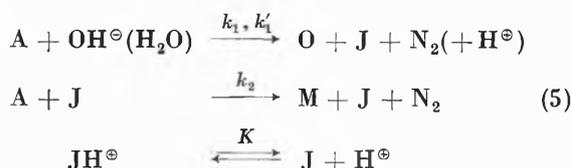
Die konkurrierenden Reaktionsschritte (3) und (4) sind sicher komplexen Charakters<sup>9</sup>, mit den RG-Konstanten 2. Ordnung  $k_1$  (Hydrolyse von 1 durch das Hydroxidion),  $k'_1$  (Hydrolyse von 1 durch Wasser) und  $k_2$  («Iminolyse» von 1 durch die Base 10). Der autokatalytische Charakter von (4), durch die Base 10 verursacht, verdient Aufmerksamkeit.

### Reaktionskinetische Untersuchungen

Der mit den Reaktionsschritten (3) und (4) postulierte Mechanismus der Zerfallsreaktion des Triazatriamethincyanins 1 in 2, Stickstoff und Spuren von 9 und 10 sollte in reaktionskinetischen Untersuchungen exakt abgeklärt werden.

Es wurde die zeitliche Konzentrationsänderung von Bis-[3-äthylbenzthiazol-(2)] triazatriamethincyanin-perchlorat 11 (A) bei 80°C in Dimethylsulfoxid, das einen Zusatz von Wasser ( $5 \cdot 10^{-1}$  m) und das Puffersystem der «Hünig-Base»<sup>10</sup> Äthyldiisopropyl-amin/Äthyl-diisopropylammoniumperchlorat ( $10^{-1}$  m) enthielt, spektral-photometrisch bei  $\lambda = 485$  m $\mu$  im Konzentrationsbereich von  $[A]_0 = (1-20) \cdot 10^{-3}$  m verfolgt.

Unter Zugrundelegung des postulierten Mechanismus (3) und (4), dem das kinetische Schema (5) entspricht,



A: Bis-[3-äthyl-benzthiazol-(2)]-triazatriamethincyanin-perchlorat 11  
M: Bis-[3-äthyl-benzthiazol-(2)]-azamethincyanin-perchlorat 12  
O: 2-Oxo-3-äthyl-benzthiazolin 9  
J: 2-Imino-3-äthyl-benzthiazolin 10

konnten die kinetischen Gleichungen für das gepufferte Reaktionssystem (5) ( $[\text{OH}^\ominus]$ ,  $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$ ) abgeleitet werden<sup>11</sup>.

Für die zeitliche Konzentrationsabhängigkeit von A gilt danach (6):

$$\log \frac{[A]}{[A]_0} = -\frac{r \cdot t}{2,303} - 2 \cdot \log \frac{r + a + (r-a) \cdot \exp[-r \cdot t]}{2r} \quad (6)$$

mit

$$r = a \cdot \sqrt{1 + 2 [A]_0 / q} \quad (7)$$

$$q = a/b \quad (8)$$

$$a = k_1 [\text{OH}^\ominus] + k'_1 [\text{H}_2\text{O}] \quad (9)$$

$$b = k_2 \cdot \frac{K}{K + [\text{H}^\oplus]} \quad (10)$$

$r$  ist ein für die graphische Bestimmung der scheinbaren RG-Konstanten  $a$  und  $b$  eingeführter Parameter,  $q$  der Quotient aus  $a$  und  $b$ .

Für die relative Azamethincyaninausbeute  $[M]_\infty \cdot 100 / [A]_0 = M_\infty\%$  läßt sich eine charakteristische Abhängigkeit von  $q$  und  $[A]_0$  ableiten (11)<sup>11</sup>.

$$M_\infty\% = 100 \left( 1 + \frac{q - \sqrt{q^2 + 2q[A]_0}}{[A]_0} \right). \quad (11)$$

Aus den Gleichungen (6) und (11) lassen sich die gewünschten Konstanten  $a$  und  $b$  nach (12), (13), (14) und (15) ermitteln:

$$q = [A]_0 \left( \frac{50}{M_\infty\%} + \frac{M_\infty\%}{200} - 1 \right). \quad (12)$$

$$r = -2,303 \cdot \lim_{t \rightarrow \infty} d \log [A]_t / dt. \quad (13)$$

$$a = r / \sqrt{1 + 2 [A]_0 / q}. \quad (14)$$

$$b = a / q. \quad (15)$$

Beziehung (12) liefert aus Meßwerten ( $[A]_0$ ,  $M_\infty\%$ )  $q$ .  $r$  läßt sich nach (13) zunächst näherungsweise graphisch aus dem Grenzwert des Richtungsfaktors der Funktion (6) bestimmen und mit Hilfe des Iterationsverfahrens unter Zuhilfenahme von Meßwertpaaren  $[A]_t$  und Funktion (6) in einen genaueren Wert überführen. Eine Parameterapproximation mit Hilfe eines Digitalrechners nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme führte eleganter zum Ziel<sup>12</sup>. Damit ist über (14)  $a$ , über (15)  $b$  bestimmt.

In Abb. 1 findet sich ein repräsentatives Diagramm von Meßwerten. Die Übereinstimmung der Meßpunkte mit der eingezeichneten Funktion (6) unter Verwendung der ermittelten Funktionsparameter ist erstaunlich gut.

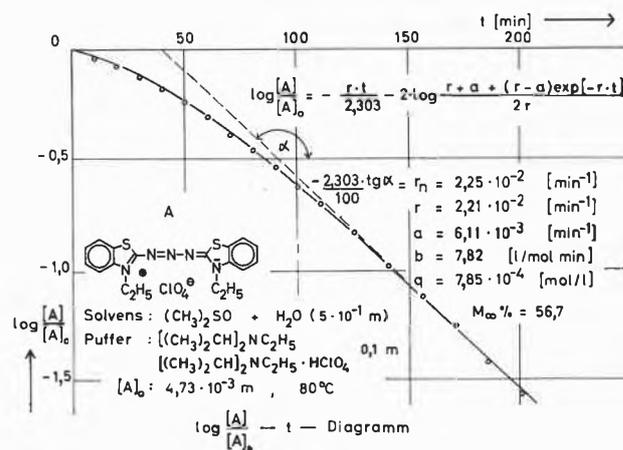


Abb. 1

Bei einer Variation der Anfangskonzentration des Farbstoffs A um mehr als eine Zehnerpotenz zeigen die ermittelten scheinbaren RG-Konstanten des Systems (5) mit

<sup>10</sup> S. HÜNIG und M. KIESSEL, *Chem. Ber.* 91 (1958) 380.

<sup>11</sup> Vgl. Anhang zu dieser Arbeit.

<sup>12</sup> Wir danken Herrn Dr. H. D. FÖRSTERLING, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Marburg, für die Durchführung der Rechnungen.

$$\bar{a} = 6,3 \cdot 10^{-3} [\text{min}^{-1}] (\pm 3\%)$$

$$\bar{b} = 8,1 [1/\text{Mol} \cdot \text{min}] (\pm 5\%)$$

noch eine befriedigende Konstanz.

Tabelle 1 gibt eine Zusammenstellung der unter Variation der Anfangskonzentration  $[A]_0$  aus nach Abb. 1 analogen Messungen gewonnenen abgerundeten Parameter  $a$ ,  $b$  sowie die Werte für  $M_\infty\%$  und  $q$ .

Tabelle 1. Meßwerttabelle der RG-Konstanten

$[A]_0 \cdot 10^3 [\text{m}]$	$a \cdot 10^3 [\text{min}^{-1}]$	$b [\text{m}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}]$	$q \cdot 10^4 [\text{m}]$	$M_\infty\%$
0,945	6,0	8,7 (8,75)*	7,0	31,7
1,89	7,1	9,2 (9,13)	7,7	41,8
4,73	6,1	7,8 (7,94)	7,8	56,7
9,45	6,0	7,9 (7,94)	7,6	67,3
18,9	6,4	6,7 (6,75)	9,5	73,0
	$\bar{6,3}$	$\bar{8,1}$ (8,1)	$\bar{7,9}$	

\* Durch Parameterapproximation aus Funktion (6) und Meßwerten mittels eines Digitalrechners nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme bestimmt.

Die Werte von  $a$ ,  $b$ ,  $q$  und  $M_\infty\%$  in Tabelle 1 sind Mittelwerte aus mindestens zwei Messungen. Abb. 2 zeigt in einem  $M_\infty\%/[A]_0$ -Diagramm die gute Übereinstimmung der Meßpunkte mit der nach (11) geforderten Kurve.

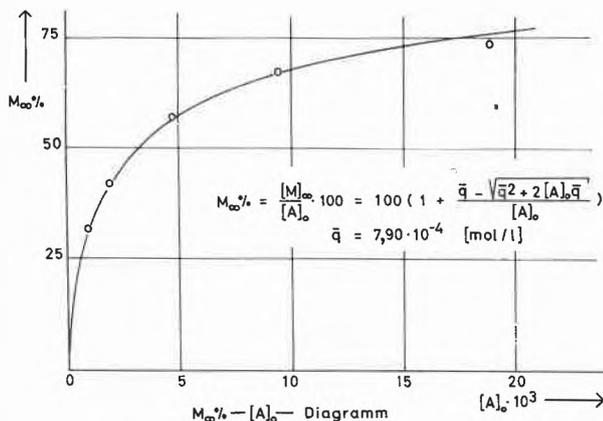


Abb. 2

Die Kinetik der autokatalytischen, konkurrierenden Folgereaktion (5) läßt sich wesentlich vereinfachen und auf ein System 1. Ordnung reduzieren, wenn neben  $[\text{OH}^\ominus]$  und  $[\text{H}_2\text{O}]$  auch  $[\text{J}]$  konstant ist.

Hierbei geht (6) in (16) über:

$$\log \frac{[A]}{[A]_0} = - \frac{a + b [J]}{2,303} \cdot t. \quad (16)$$

Außerdem gilt:

$$\frac{[M_\infty]}{[A]_0 - [M_\infty]} = \frac{b [J]}{a}. \quad (17)$$

Die Bedingung  $[\text{J}] = \text{const}$  erreicht man für den hier behandelten Triazatrimethincyanin-Zerfall durch Zu-

gabe einer Überschußkonzentration  $[\text{J}]_0$  an J gegenüber A zum Reaktionssystem. Abb. 3 zeigt mit dem  $\log [A]/[A]_0$ - $t$ -Diagramm einer repräsentativen Messung den exakten Übergang zum kinetischen System 1. Ordnung.

Die Übereinstimmung des aus Abb. 3 ablesbaren Wertes der scheinbaren RG-Konstanten  $b$  mit  $\bar{b}$  ist sehr gut, während  $a$  mit  $8,4 \cdot 10^{-3} [\text{min}^{-1}]$  gegenüber  $\bar{a}$  um

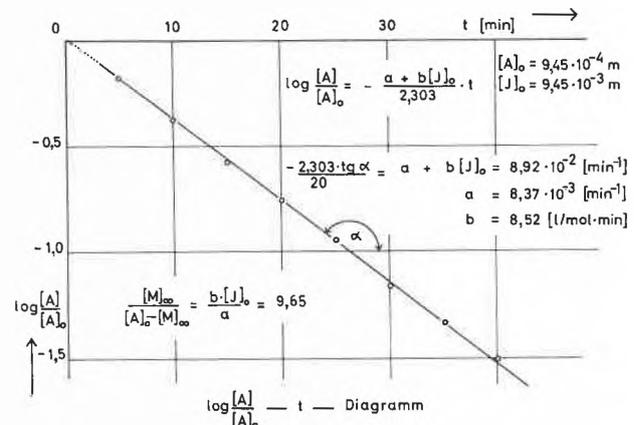


Abb. 3

etwa 30% zu hoch liegt, wahrscheinlich bedingt durch die starke Meßfehlerbelastung, die durch den großen Wert des Quotienten (17)  $b [J]_0/a$  eingeht.

### Diskussion des Reaktionsmechanismus

Die reaktionskinetischen Ergebnisse unserer Untersuchungen zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem kinetischen Schema (5) und damit auch mit den postulierten Reaktionsschritten (3) und (4).

Die Zerfallsreaktion des Triazatrimethincyanins 11 in das Azamethincyanin 12 und Stickstoff analog (1) ist als konkurrierende Hydrolyse und Iminolyse aufzufassen.

Neben der Hydrolyse von 11, die in langsamer Reaktion zu Stickstoff, den Nebenprodukten 2-Oxo-3-äthylbenzthiazolin 9 und 2-Imino-3-äthylbenzthiazolin 10 führt<sup>9</sup>, findet konkurrierend durch die neugebildete Iminbase 10 eine nukleophile heteroaromatische Substitution an 11 statt, wobei sich das Azamethincyanin 12 bei geeigneten Konzentrationsbedingungen als Hauptprodukt bildet und unter Rückbildung des «katalysierenden» Imins 10 Stickstoff eliminiert wird. Damit ist die Möglichkeit der Umwandlung von 11 durch Spuren von 10 gegeben. Den Reaktionsschritten (3) und (4) sind die Pseudo-RG-Konstanten

$$a = k_1 [\text{OH}^\ominus] + k'_1 [\text{H}_2\text{O}] \quad \text{bzw.} \quad b = k_2 \cdot \frac{K}{K + [\text{H}^\oplus]}$$

zuzuordnen. Die mangelnde Kenntnis der Hydroxidionenkonzentration gestattet die Ermittlung von  $k_1$  und  $k'_1$  nicht, während  $k_2 = b$  sein sollte, da bei Raumtemperatur die Relation  $K \gg [\text{H}^\oplus]$  nachgewiesen werden konnte.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG (Ludwigshafen) für die finanzielle Förderung dieser Untersuchungen.

### Anhang

Ableitung der kinetischen Gleichungen zum kinetischen System (5) für den Fall:  $[\text{OH}^\ominus]$ ,  $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const.}$  Man setzt:

$$[A] = x, [J] = y, a = k_1[\text{OH}^\ominus] + k'_1[\text{H}_2\text{O}], \\ f = k_2, c = a \cdot K/K + [\text{H}^\oplus]$$

unter Berücksichtigung des Dissoziationsgleichgewichts von  $\text{J}/\text{JH}^\oplus$ :

$$[\text{J}]_0 = [\text{J}](K + [\text{H}^\oplus])/K, \text{ wobei } [\text{J}]_0 = [\text{J}] + [\text{JH}^\oplus].$$

Die Zeitgleichungen lauten:

$$-dx/dt = ax + f \cdot x \cdot y, \text{ Anfangsbedingungen: } y(0) = 0 \quad (18) \\ + dy/dt = c \cdot x \quad x(0) = x_0 = [A]_0 \quad (19)$$

Man differenziert (19) zu:

$$-d^2y/dt^2 = -c \cdot dx/dt \text{ und setzt (18) ein:} \quad (20) \\ -d^2y/dt^2 = c(ax + fxy), \text{ man setzt (19) in (21):} \quad (21) \\ -d^2y/dt^2 = (a + fy) \cdot dy/dt. \quad (22)$$

Man setzt:

$$dy/dt = p(y[t]) \quad (23)$$

$$d^2y/dt^2 = p \cdot \frac{dp}{dy} = p \cdot p' \quad (24)$$

(23), (24) in (22) ergibt:

$$-p \cdot p' = (a + fy) \cdot p. \text{ Man integriert (25):} \quad (25) \\ -p = a \cdot y + f/2 \cdot y^2 + c_1 \text{ und erhält mit den} \quad (26)$$

Anfangsbedingungen:  $y(0) = 0, dy/dt(0) = c \cdot x_0 \rightarrow c_1 = -cx_0$

$$-dy/dt = f/2 \cdot y^2 + ay - cx_0 \quad (27)$$

Integration nach Separierung der Variablen ergibt:

$$-2/f \int \frac{dy}{y^2 + \frac{2a}{f} \cdot y - \frac{2cx_0}{f}} = t + c_2. \quad (28)$$

Integration durch Partialbruchzerlegung ergibt über:

$$y_{1,2} = -\frac{a}{f} \pm \sqrt{\frac{a^2}{f^2} + \frac{2cx_0}{f}}; \\ \frac{1}{(y-y_1)(y-y_2)} = \frac{A}{y-y_1} + \frac{B}{y-y_2} \\ A = \frac{1}{y_1-y_2}, B = -\frac{1}{y_1-y_2} \\ \frac{2}{f(y_1-y_2)} \left[ \int \frac{dy}{y-y_1} - \int \frac{dy}{y-y_2} \right] = -(t + c_2) \text{ mit} \quad (29) \\ -c_2 = \frac{2}{f(y_1-y_2)} \ln y_1/y_2$$

$$\frac{y-y_1}{y-y_2} = e^{-f/2(y_1-y_2)(t+c_2)} \quad (30)$$

$$\bar{y} = \frac{y_1-y_2 \cdot E}{1-E} \text{ mit } E = e^{-f/2 \cdot (y_1-y_2)(t+c_2)} \quad (31)$$

Differenziation von (31) ergibt:

$$dy/dt = \frac{(1-E) \cdot y_2 \cdot E \cdot f/2 \cdot (y_1-y_2) - (y_1-y_2) \cdot E \cdot E \cdot f/2 \cdot (y_1-y_2)}{(1-E)^2} \quad (32)$$

$$-dy/dt = f/2(y_1-y_2)^2 \cdot \frac{E}{(1-E)^2} \quad (33)$$

Aus (33) und (19) folgt:

$$x = -f/2c \cdot (y_1-y_2)^2 \cdot \frac{y_1/y_2 \cdot e^{-f(y_1-y_2) \cdot t/2}}{(1-y_1/y_2 \cdot e^{-f(y_1-y_2) \cdot t/2})^2} \quad (34)$$

$$\text{mit } \frac{y_1-y_2}{2} = \frac{\sqrt{a^2 + 2fcx_0}}{f} \text{ und } y_1/y_2 = \frac{\sqrt{a^2 + 2fcx_0} - a}{\sqrt{a^2 + 2fcx_0} + a}$$

Man setzt  $\sqrt{a^2 + 2fcx_0} = r$  und erhält

$$x(t) = x_0 \cdot e^{-rt} \cdot \left( \frac{2r}{r+a + (r-a) \cdot e^{-rt}} \right)^2 \quad (35)$$

$$\ln \frac{x}{x_0} = -r \cdot t - 2 \cdot \ln \frac{r+a + (r-a) \cdot e^{-rt}}{2r} \quad (36)$$

oder

$$\log \frac{[A]}{[A]_0} = -\frac{r \cdot t}{2,303} - 2 \cdot \log \frac{r+a + (r-a) \cdot \exp[-rt]}{2r} \quad (6)$$

Es gilt die stöchiometrische Beziehung:

$$[M] = [A]_0 - [A] - [J] \cdot \frac{K + [\text{H}^\oplus]}{K} \quad (37)$$

Daraus folgt für  $t \rightarrow \infty$

$$[M]_\infty = [A]_0 - \frac{(K + [\text{H}^\oplus])(r-a)}{Kf} \quad (38)$$

$$\frac{[M]_\infty}{[A]_0} \cdot 100 = M_\infty\% = 100 \left( 1 + \frac{q - \sqrt{q^2 + 2q[A]_0}}{[A]_0} \right) \quad (11)$$

bei

$$q = a \cdot \frac{(K + [\text{H}^\oplus])}{f \cdot K} \\ q = [A]_0 \left( \frac{50}{M_\infty\%} + \frac{M_\infty\%}{200} - 1 \right) \quad (12)$$

### Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden auf dem Kofler-Mikroheiztisch bestimmt und sind korrigiert.

#### 2-Chlor-3-äthyl-6-methoxy-benzthiazolium-fluorborat 13

20,0 g (0,1 Mol) 2-Chlor-6-methoxy-benzthiazol<sup>13</sup> werden in 60 ml trockenem Äthylenchlorid gelöst und mit 20,0 g (0,105 Mol) Triäthylxonium-fluorborat bei 40°C quaterniert. 24,5 g (77,5%) farblose Prismen, Smp.: 185–90°C (190–192°C, aus Äthylenchlorid) (ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ONSCIBF}_4$  (316,1): Cl 11,22; gef. 11,28%.

#### 2-Azido-3-äthyl-6-methoxy-benzthiazolium-fluorborat 14

15,8 g (0,05 Mol) 2-Chlor-3-äthyl-6-methoxy-benzthiazolium-fluorborat 13 werden in 50 ml Methanol suspendiert, auf  $-5^\circ\text{C}$  gekühlt und unter Rühren mit 3,25 g Natriumazid versetzt. Dabei steigt die Temperatur der Reaktionsmischung auf etwa  $+15^\circ\text{C}$  an. Man rührt noch 10 min, kühlt auf  $-10^\circ\text{C}$ , saugt die ausgefallenen Kristalle ab und wäscht mit Methanol ( $-10^\circ\text{C}$ ) nach. 11,6 g (72%) gelbliche Nadeln, Smp.: 132–

<sup>13</sup> C.G. STRUCKWISCH, *J. Amer. Chem. Soc.* 71 (1949) 3417.

42°C, (140–42°C, aus Methanol) (ber. für  $C_{10}H_{11}ON_4S_2BF_4$  (322,5):  $BF_4$  26,9; gef. 26,5%).

#### 2,6-Dichlor-3-äthyl-benzthiazolium-fluorborat 15

39 g (0,191 Mol) 2,6-Dichlorbenzthiazol<sup>14</sup> werden in 100 ml trockenem Äthylchlorid gelöst und unter Feuchtigkeitsausschluß mit 36,5 g (0,192 Mol) Triäthylxonium-fluorborat versetzt. Die Reaktion setzt nach Erwärmung auf 50°C rasch ein und ist nach 10 min beendet. Ausgefallene Kristalle nach dem Erkalten (–5°C) abgesaugt, mit kaltem Äthylchlorid (–10°C) gewaschen und im Vakuum-Exsikkator getrocknet. Man kristallisiert aus Äthylchlorid unter Zusatz von Triäthylxonium-fluorborat um. 45,9 g (75%) farblose Kristalle, Smp.: 236–49°C. (ber. für  $C_9H_8Cl_2NSBF_4$  (320,0): Cl 22,16; gef. 22,23%).

#### 2-Azido-3-äthyl-6-chlor-benzthiazolium-fluorborat 16

16 g (50 m Mol) 2,6-Dichlor-3-äthyl-benzthiazolium-fluorborat 15 werden unter Rühren in 100 ml Methanol suspendiert und sofort auf –2°C gekühlt. Dann gibt man unter weiterem Rühren 3,25 g (50 m Mol) Natriumazid in einer Portion hinzu und läßt die Temperatur nicht über 5°C steigen. Dunkelgefärbte Reaktionslösung wird nach 5 min auf –15°C abgekühlt und 15 min bei dieser Temperatur gerührt. Saugt die ausgefallenen Kristalle ab und wäscht mit vorgekühltem Methanol (–15°C) nach. Das sehr empfindliche Azidiniumsalz muß scharf getrocknet werden. 7,6 g (47%), farblose Kristalle, Smp.: 172–8°C (Zers.). (ber. für  $C_9H_8ClN_4S_2BF_4$  (326,5): Cl 10,86; gef. 10,85%).

#### Bis-[3-äthyl-benzthiazol-(2)]-triazatrimethincyanin-perchlorat 11

Aus dem entsprechenden Fluorborat<sup>4</sup> durch Umfällung mit Natriumperchlorat in Dimethylformamid/Wasser. Orangerote Kristalle, Smp.: 273–74°C (Zers.) (aus Dimethylformamid/Wasser +  $NaClO_4$ ), (ber. für  $C_{18}H_{18}N_6S_2 \cdot ClO_4$  (468,0): C 46,20, H 3,87, N 15,05%; gef. C 46,38, H 3,90, N 15,00%) UV( $CH_3OH$ ): 485  $m\mu$  (41500).

#### Bis-[3-äthyl-6-methoxy-benzthiazol-(2)]-triazatrimethincyanin-fluorborat 5

3,22 g (10 m Mol) 2-Azido-3-äthyl-6-methoxy-benzthiazolium-fluorborat 14 werden in 25 ml Dimethylformamid gelöst und unter Rühren mit 0,33 g Natriumazid versetzt. Nach einigen Minuten wird das Farbsalz mit Äthanol/Wasser ausgefällt. 2,48 g (96%) grünlänzende Blättchen, Smp. 272–74°C, aus Dimethylformamid/Wasser, (ber. für  $C_{20}H_{22}O_2N_6S_2 \cdot BF_4$  (515,3): C 46,60, H 4,31, N 13,50%; gef. C 46,26, H 4,27, N 13,64%) UV( $CH_3OH$ ): 512  $m\mu$  (41500).

#### Bis-[3-äthyl-6-chlor-benzthiazol-(2)]-triazatrimethincyanin-fluorborat 3

3,27 g (10 m Mol) 2-Azido-3-äthyl-6-chlor-benzthiazolium-fluorborat 16 werden in 20 ml Dimethylformamid gelöst, portionsweise mit 0,325 g (5 m Mol) Natriumazid versetzt und 45 min ohne Kühlung gerührt. Zu der auf Zimmertemperatur abgekühlten Lösung gibt man 10 ml Methanol, saugt die ausgefallenen Kristalle ab und wäscht mit Methanol nach. 1,65 g (63%) rote Prismen, Smp.: > 300°C (Zers.), (ber. für  $C_{18}H_{16}Cl_2N_6S_2 \cdot BF_4$  (524,2): C 41,24, H 3,08, N 13,36%; gef. C 41,17, H 3,06, N 13,11%). UV( $CH_3OH$ ): 487  $m\mu$  (42000).

#### [3-Äthyl-benzthiazol-(2)]-[3-äthyl-6-methoxy-benzthiazol-(2)]-triazatrimethincyanin-fluorborat 7

Das Farbsalz wurde in Anlehnung an die Synthese unsymmetrischer Triazatrimethincyanine nach l.c.<sup>8</sup> aus 2-Diazo-azo-

3-äthyl-benzthiazolin und 2-Azido-3-äthyl-6-methoxy-benzthiazolium-fluorborat hergestellt. Smp.: 262–63°C (ber. für  $C_{19}H_{20}OS_2N_6 \cdot BF_4$  (485,3): C 47,00, H 4,13, N 14,43%; gef. C 47,48, H 4,37, N 14,52%). UV( $CH_3OH$ ): 502  $m\mu$  (41000).

#### Azamethincyanine aus Triazatrimethincyaninen

2 m Mol des entsprechenden Triazatrimethincyanin-fluorborats werden in 5 ml Dimethylformamid gelöst und 1 Std. unter Rückfluß erhitzt. Aus der noch heißen Lösung fällt man das Azamethincyanin-fluorborat durch Zugabe von Wasser aus.

#### Bis-[3-äthyl-benzthiazol-(2)]-azamethincyanin-fluorborat 2 aus 1<sup>4</sup>

0,77 g (90%) farblose Nadeln, Smp.: 280–3°C. Identisch mit authentischem Präparat<sup>4</sup>. UV( $CH_3OH$ ): 375  $m\mu$  (49500), 365  $m\mu$  (48000).

#### Bis-[3-äthyl-6-chlor-benzthiazol-(2)]-azamethincyanin-fluorborat 4 aus 3

0,87 g (88%) gelbliche Kristalle, Smp.: > 300°C (ber. für  $C_{18}H_{16}Cl_2N_6S_2 \cdot BF_4$  (496,2): C 43,56, H 3,25, N 8,47%; gef. C 43,56, H 3,30, N 8,53%). UV( $CH_3OH$ ): 382  $m\mu$  (54000), 370  $m\mu$  (52000).

#### Bis-[3-äthyl-6-methoxy-benzthiazol-(2)]-azamethincyanin-fluorborat 6 aus 5

0,80 g (82%) gelbliche Kristalle, Smp.: 271–2°C (ber. für  $C_{20}H_{22}O_2N_6S_2 \cdot BF_4$  (487,3): C 49,30, H 4,56, N 8,62%; gef. C 49,17, H 4,49, N 8,55%). UV( $CH_3OH$ ): 385  $m\mu$  (49000).

#### [3-Äthyl-benzthiazol-(2)]-[3-äthyl-6-methoxy-benzthiazol-(2)]-azamethincyanin-fluorborat 8

Aus 2-Imino-3-äthyl-benzthiazolin und 2-Azido-3-äthyl-6-methoxy-benzthiazolium-fluorborat in Anlehnung an l.c.<sup>4</sup>. Gelbliche Kristalle, Smp.: 236–8°C (aus DMF/ $H_2O$ ). (ber. für  $C_{19}H_{20}OS_2N_6 \cdot BF_4$  (457,3): C 49,84, H 4,42, N 9,18%; gef. C 49,69, H 4,38, N 9,06%). UV( $CH_3OH$ ): 380  $m\mu$  (49000).

#### Äthyl-diisopropyl-ammonium-perchlorat 17

12,9 g (0,1 Mol) Äthyl-diisopropylamin<sup>10</sup> werden in 30 ml Äthanol gelöst, mit 70prozentiger Perchlorsäure vorsichtig neutralisiert und bis zur völligen Fällung des Salzes mit Äther versetzt. Läßt über Nacht stehen, saugt ab und wäscht mit Äther/Äthanol (2 : 1) nach. Umfällung aus Äthanol-Äther. 20,5 g (90%) farblose Kristalle, Smp.: 231–2°C. Äquivalentgewicht: ber. 229,6; gef. 229,3.

### Reaktionskinetische Messungen

Abgewogene Proben von Triazatrimethincyanin 11 wurden in 100 ml gereinigtem Dimethylsulfoxid<sup>15</sup>, das einen Zusatz von Wasser (Endkonzentration  $5 \cdot 10^{-1}m$ ) und Äthyl-diisopropylamin/Äthyl-diisopropylammonium-perchlorat (Endkonzentration  $1 \cdot 10^{-1}m$ ) enthielt, gelöst und in einem Reaktionskolben mit Gummimembrane bei 80,0°C ( $\pm 0,05^\circ C$ ) zersetzt. Die Probenahme erfolgte mit einer Rekordspritze. Für die Extinktionsmessungen wurde das Spektralphotometer DK 2 (Firma Beckman) herangezogen.

Die Ausbeutebestimmung an Azamethincyanin 12 ( $M_{\infty\%}$ ) geschah durch Extinktionsmessung bei 385  $m\mu$  in der ausreagierten Lösung nach Verdünnung mit Methanol.

Sämtliche Konzentrationsangaben beziehen sich auf die Meßtemperatur (80°C).

<sup>15</sup> H. L. SCHLÄFER und W. SCHAFFERNICHT, *Angew. Chem.* 72 (1960) 618.

<sup>14</sup> R. C. ELDERFIELD und F. W. SHORT, *J. Org. Chem.* 18 (1953) 1092.