

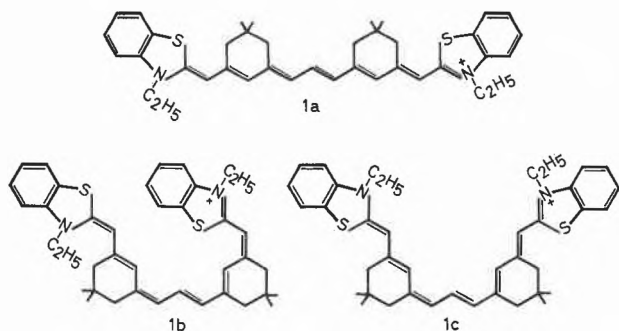
KURZREFERATE

Der Einfluß des Lösungsmittels auf das Gleichgewicht zwischen den Stereoisomeren der Cyanine*

Summary

Certain cyanines undergo characteristic changes in absorption in going from, for example, methanol as solvent to benzene (or similar non-charge stabilizing solvent, e.g., toluene). Such changes are due to shifts in equilibrium between stereoisomers. An explanation is offered why all-trans isomers preponderate in benzene, and half-turned and/or hemicyanine structures in methanol.

Das Bestehen von Stereoisomeren bei Cyaninfarbstoffen ist seit langem diskutiert worden. SCHEIBE und Mitarbeiter haben 1956 das Auftreten von Stereoisomeren eines einfachen Pentamethinfarbstoffes nachgewiesen, und zwar anhand der Beobachtung, daß unter Lichteinstrahlung bei -144°C eine Formveränderung stattfindet¹. In demselben Jahr ist weiterhin gezeigt worden, daß das Gleichgewicht zwischen Cyaninstereoisomeren durch geeignete Wahl des Lösungsmittels grundlegend geändert werden kann. Als Beispiel wurde das langkettige Cyanin 1 gewählt, worin 1a der all-trans-Struktur entspricht, während 1b und 1c typische planare Formen mit cis- sowie trans-Bindungen zeigen.

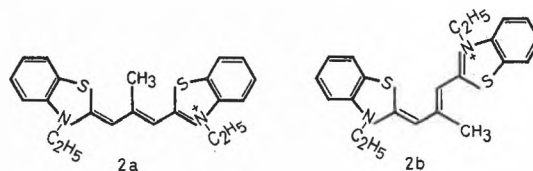


Wegen des beträchtlich größeren Abstandes zwischen den Stickstoffatomen in 1a würde man von diesem Isomeren erwarten, daß es im Vergleich zu 1b und 1c im Bereich längerer Wellenlängen absorbiert. Die Absorptionseigenschaften dieser in Methanol aufgelösten Verbindung stehen im Einklang mit dem Vorliegen einer Mischung von Isomeren. Während die dieser Verbindung entsprechende Absorptionskurve eine dem Isomer 1a zuzuschreibende klar ausgeprägte Spitze bei $982\text{ m}\mu$ aufweist, deutet ein breites Band bei $820\text{ m}\mu$ weiterhin auf beträchtliche Absorption im kürzeren Wellenlängenbereich hin (z. B. 1b und 1c). In einem (überwiegend) Benzol enthaltenden Lösungsmittel nimmt unter gleichzeitiger Verringerung des kurzwelligen Bandes die Absorption der längeren Wellen beträchtlich zu. Diese Erscheinung ist dadurch zu erklären, daß in Methanol die stark polaren Lösungsmittelmoleküle auf die gleichgeladenen Benzthiazolringe eine Art Abdämpfungswir-

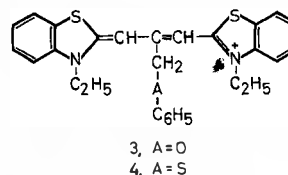
kung ausüben, so daß das elektrostatische Abstoßungsvermögen zwischen den Ringen in Methanol geringer ist als im verhältnismäßig schwächer abdämpfenden Benzol².

In Benzol hat der Farbstoff somit offenbar eine stärkere Tendenz, auf Kosten der Isomeren 1b und 1c die all-trans-Struktur 1a anzunehmen; daher die erhöhte Absorption der längeren Wellen. Der vorliegenden Arbeit liegt die Auswertung anderer Cyaninarten gemäß der oben erläuterten Theorien zugrunde.

Für die stereochemisch isomeren Moleküle des 9-Methylthiacarbocyanins 2 würde sich sowohl ein all-trans-(2a) als auch ein cis-trans-(2b)-Strukturbild ergeben. Da in dem Isomeren 2a die beiden gleichgeladenen Benzthiazolkerne räumlich weiter voneinander entfernt sind als in 2b, könnte auch hier erwartet werden, daß 2b gegenüber 2a kürzere Wellen absorbiert. In Methanol



erzeugt 2 im Gegensatz zu dem einfachen Thiacarbocyanin ein Absorptionsband mit merklich größerer Halbbreite, was darauf hindeutet, daß diese zwei Stereoisomeren in dicht nebeneinander liegenden Wellenlängenbereichen absorbieren. Beim allmählichen Übergang von Methanol zu Toluol verschiebt sich das Gleichgewicht zwischen den Isomeren zugunsten von 2a, bis dieses schließlich in nahezu reinem Toluol überwiegend vorherrscht. Ähnliche Ergebnisse haben 3 und 4 geliefert.



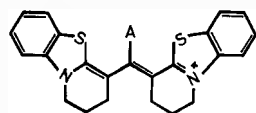
Es kann dagegen anhand von Strukturmodellen und -bildern gezeigt werden, daß in den Farbstoffmolekülen

* Diese Arbeit wurde wegen Erkrankung des Autors (L.G.S. BROOKER) am Basler Symposium nicht vorgetragen (Red.). Eingegangen am 15. März 1966.

¹ F. BAUMGÄRTNER, E. GÜNTHER und G. SCHEIBE, Z. Elektrochem. 60 (1956) 570.

² BROOKER und VITTMUM, Proceedings of the Perkin Centennial, 1856-1956; American Association of Textile Chemists and Colorists, S. 387; J. Photogr. Sci. 5 (1957) 79.

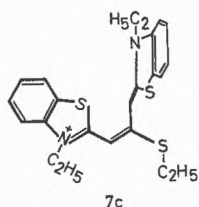
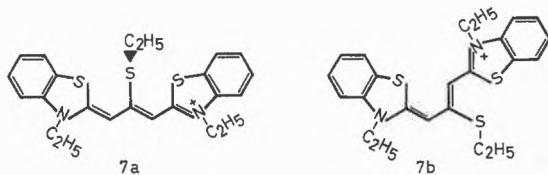
5 und 6 eine *cis-trans*-Anordnung ernstlich sterisch gehindert ist, es sei denn, die Bindungswinkel wären



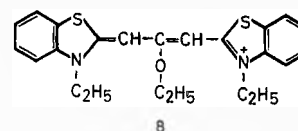
5, A = H
6, A = CH₃

drastisch geändert. Keiner dieser Farbstoffe erleidet beim Übergang von Methanol zu Toluol eine Änderung der Kurvenform, wie das bei einem Gleichgewichtswechsel zwischen Stereoisomeren der Fall sein würde. Diese Beobachtung läßt darauf schließen, daß unter den Bedingungen des Experiments nur *all-trans*-Moleküle vorliegen.

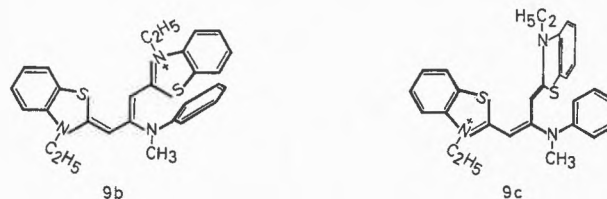
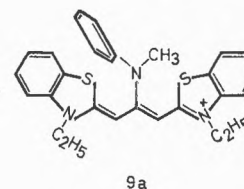
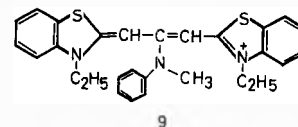
Die ausgeprägt doppelbandige Absorption des 9-Alkylthioliathiocarbocyanins 7 in Methanol ist seit langem ein Rätsel. In diesem Farbstoff ist das Schwefelatom der



—S—Äth.-Gruppe so gebunden, daß es die positive Ladung zusammen mit den Stickstoffatomen teilen kann, aber nur dann, wenn S—Äth. in der Cyaninebene liegt, wie in der *cis-trans*-Struktur 7b gezeigt ist. Der gemäßigten sterischen Hinderung kann in diesem Isomeren, wie 7c zeigt, jedoch dadurch abgeholfen werden, daß einer der Benzthiazolkerne aus der Ebene des anderen verdrängt ist. Die Absorption dieses Farbstoffes in Methanol bestätigt das Vorhandensein sowohl der Isomeren 7b und 7c als auch der *all-trans*-Form 7a. Da die sterische Natur von 7a verlangt, daß der Äthylrest der —S—Äth.-Gruppe aus der Cyaninebene verdrängt sein muß, ist —S—Äth. nicht mehr als Auxochrom wirksam ($\text{S—Äth.} \leftrightarrow \text{S}^{\oplus}\text{—Äth.}$), und es hat folglich seine stark hypochrome Eigenschaft verloren. Die gegenseitige Abstoßung der Benzthiazolringe in Toluol begünstigt 7a, welches bei langen Wellenlängen absorbiert. Carbocyaninfarbstoffe, die eine 9-Alkoxy-Gruppe enthalten, wie z. B. 8, verhalten sich in ähnlicher Weise.



Von besonderem Interesse ist der Einfluß verschiedener Lösungsmittel auf ein durch eine 9-Methylanilino-Gruppe substituiertes Carbocyanin (z. B. 9).



Während in Methanol die stärkste Absorption dieses Farbstoffes bei 398 m μ dem mit einem seiner Benzthiazolkerne aus der Ebene verdrängten Isomeren 9c zuzuschreiben ist, ergibt sich ein zweites, etwas weniger ausgeprägtes und durch 9b bewirktes Band bei 493 m μ . Weiterhin zeigt die Kurve bei 565 m μ eine Schulter, die dem *all-trans*-Isomeren 9a entspricht, das auf Grund seiner gedrehten Methylanilino-Gruppe als Auxochrom fast völlig ausgeschaltet ist. In Toluol herrscht bei diesem Farbstoff abermals die *all-trans*-Form 9a stark vor, obgleich die zwei anderen Banden niemals ganz verschwinden.

Die Verwendung einer Reihe binärer Lösungsmittel, wie z. B. Methanol und 2,6-Lutidin sowie ihrer Gemische, hat bisher Einsicht in die Lichtabsorption der Mero-cyanine und der allopolareren Cyanine gewährt³. Es ist hier gezeigt worden, daß mit derselben Methode ebenfalls Kenntnisse über die räumliche Anordnung der Moleküle der ionisierten Cyanine erlangt werden können. Dieses Gebiet ist bisher nur schwer zugänglich gewesen.

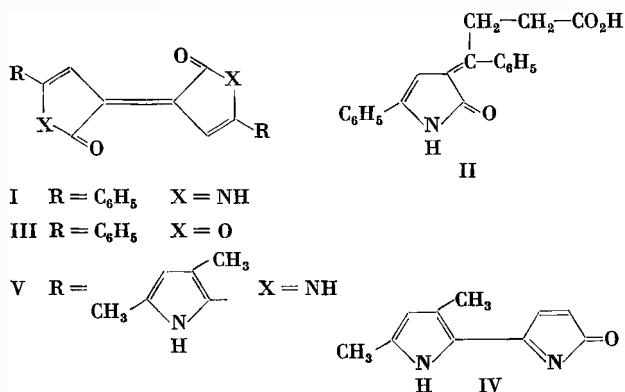
L. G. S. BROOKER, D. W. HESELTINE
und L. L. LINCOLN

Research Laboratories, Eastman Kodak
Company, Rochester 4 (N. Y., USA)

³ BROOKER, *Experientia* 1955, Suppl. II, S. 229.

Über Pyrrolfarbstoffe*

Vergebliche Versuche eine Pyrrolketobuttersäure mit Ammoniak in ein Pyrrolypyrrolon überzuführen, gaben Anlaß als Modellreaktion die γ -Phenyl- γ -ketobuttersäure mit Ammoniak umzusetzen. Dabei wird ein violetter Farbstoff I erhalten, der bereits bekannt war; die Reaktion kann aber auch so geleitet werden, daß eine gelbe Verbindung II entsteht, nicht wie früher vermutet, das Pyrrolon, von dem sich II durch Kondensation mit der Ketosäure herleitet.



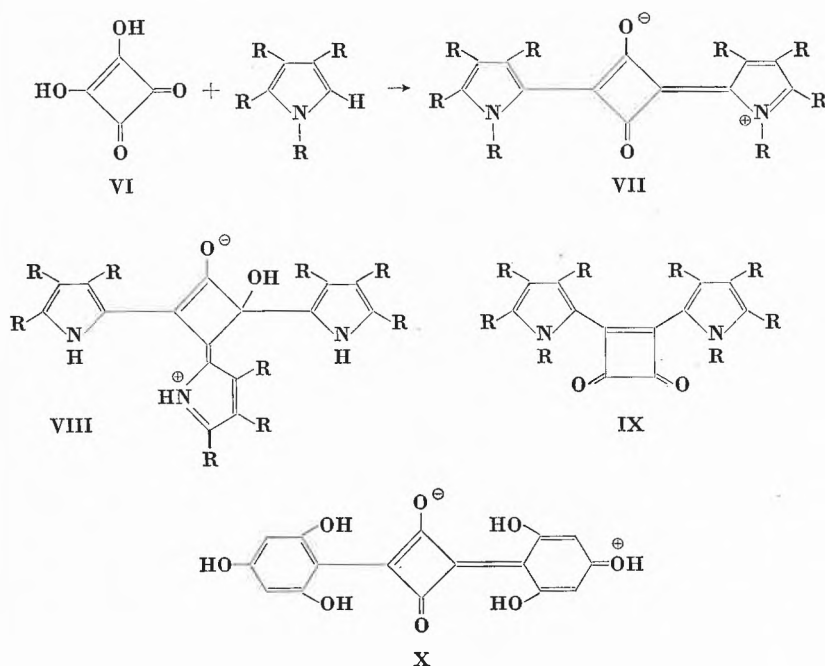
Da nun II sehr leicht in den Farbstoff I übergeführt werden kann, ergaben sich Zweifel an der Formulierung I, denn II hätte formal einen 7-Ringlacton-Ringschluß zu einem Diazaazulenderivat eingehen können. Durch eingehende chemische und physikalische Versuche, wobei auch der Pechmann-Farbstoff III herangezogen wurde und die Identität von dessen Lactam mit I bewiesen

wurde, konnte die Konstitution I bestätigt werden. Die Verbindung II wird extrem leicht wieder zurückgespalten, und aus dem hypothetischen Pyrrolon bildet sich dann der Farbstoff I.

Schließlich gelang die Synthese des gesuchten Pyrrolypyrrolons IV über das Imin des entsprechenden Pyrrolketobuttersäureesters. Überraschenderweise liegt ein Δ -1,2-Derivat vor, unseres Wissens die erste derartige Verbindung. Das entsprechende Phenylderivat konnte nicht gefaßt werden. IV läßt sich leicht in den blauen Pyrrol-isoindigo V überführen, der sich von einem α,β,α -verknüpften Tetrapyrrol ableitet. Auch gemischte Pyrrol-Indol-Isoindigo-Farbstoffe konnten erhalten werden.

Die interessante Quadratsäure VI, von der bisher nur Reaktionen, die ihre Säurenatur betrafen, bekannt waren, während Ketonreagenzien nicht einwirken, konnten wir mit verschiedenen aktiven Pyrrolen zu violettroten Farbstoffen VII kondensieren. An diese Dioxotetracyclo-trimethin-farbstoffe kann sich ein weiteres Molekül Pyrrol anlagern zu Carbinolverbindungen vom Typ VIII ohne Farbstoffcharakter, die mit Säuren blaue Kationen bilden.

Die Reaktion kann aber auch so gelenkt werden, daß sich neben Farbstoffen die gelben Dipyrrolycyclobutendione IX bilden. Auch die VII analogen Indolfarbstoffe mit β -Verknüpfung konnten erhalten werden. Ebenso gelingt es, hochaktive Phenole zu analogen Dioxotetracyclo-trimethinfarbstoffen X sowie Verbindungen analog VIII umzusetzen.



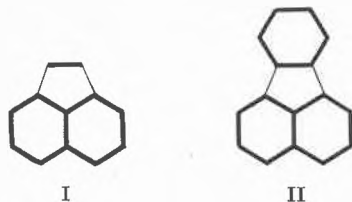
A. TREIBS

Organisch-Chemisches Institut der
Technischen Hochschule München

* Zusammenfassung. Eingegangen am 2. Mai 1966.

Zur Klassifikation der Elektronenbanden in aromatischen Systemen¹

Acenaphthylen (I) und Fluoranthen (II) verhalten sich in ihrem elektronischen Grundzustand in guter Näherung, wie wenn sie sich aus zwei nur locker miteinander gekoppelten Teilsystemen (Naphthalin/Äthylen bzw. Naphthalin/Benzol) zusammensetzen würden.



Dies legt zunächst die Vermutung nahe, daß sich auch die niedrigst liegenden elektronisch angeregten Zustände von I und II in einfacher Weise mit den L_b , L_a , B_b und B_a -Zuständen des Naphthalins und des Benzols in Beziehung setzen lassen, indem man sich des von SIMPSON² vorgeschlagenen «Independent System Approach» oder

des «Molecules in Molecules»-Verfahrens von LONGUET-HIGGINS und MURRELL³ bedient. Es zeigt sich aber, daß dies nicht der Fall ist.

Der Grund für das Versagen der genannten Betrachtungsweise ist darin zu suchen, daß sowohl in I als auch in II bereits in den elektronisch angeregten Zuständen niedrigster Energie lokal angeregte Konfigurationen der Teilsysteme eine Rolle spielen, die nicht zu deren L_b , L_a , B_b und B_a -Zuständen beitragen, sondern zu Zuständen höherer Energie.

E. HEILBRONNER

Laboratorium für Organische Chemie
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

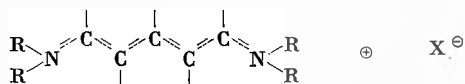
¹ Zusammenfassung, eingegangen am 7. Juli 1966. Ausführliche Mitteilung: E. HEILBRONNER, J. MICHL, J.-P. WEBER und R. ZAH-RADNIK, *Theoret. Chim. Acta* (im Druck).

² W. I. SIMPSON, *Theories of Electrons in Molecules*, Prentice Hall, New York 1962.

³ H. C. LONGUET-HIGGINS und J. N. MURRELL, *Proc. Phys. Soc. (A)*, 48 (1955) 601.

Polymethinfarbstoffe*

Unter den vielen Farbstoffklassen bestechen die Polymethine durch ihren einfachen Aufbau. Bei ihnen liegt ein Konjugationsgerüst vor, das in den Streptocyaninen



am klarsten erscheint. Die Vielzahl der heute bekannten Polymethinfarbstoffe ergibt sich durch konstitutionelle Ringschlüsse zwischen den einzelnen Gliedern der Konjugationskette.

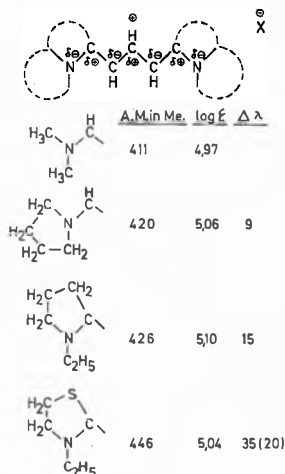


Abb. 1. Beispiele für Pentamethine

Die Ringschlüsse zwischen den N-Substituenten und der 1. Methingruppe durch aliphatische Gruppen ergeben in ihrer optischen Wirkung wenige nm (9–15). Einen etwas größeren Effekt ergibt der Ringschluß durch ein substituierendes S (35 nm bzw. 20). Ähnlich stark wirkt ein Phenylrest am N, der aber erst durch einen Ringschluß zum N oder zum 1. Methin die erhebliche bathochrome Verschiebung um mehr als 100 nm erbringt, d.h. daß der Benzolring mit in den schwingenden Farbstoffteil einbezogen ist.

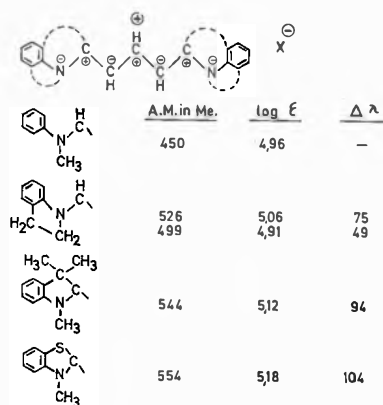


Abb. 2

* Gekürzte Fassung. Eingegangen am 22. Juli 1966.

Im Falle des Indolins und des Benzthiazols kommt wie beim Thiazolin noch ein Substituenteneffekt (Induktion) hinzu, der etwa +20 nm beträgt.

Es ist schon die Frage aufgetaucht, was ein Ringschluß vom N zum 2. Methin bewirkt.

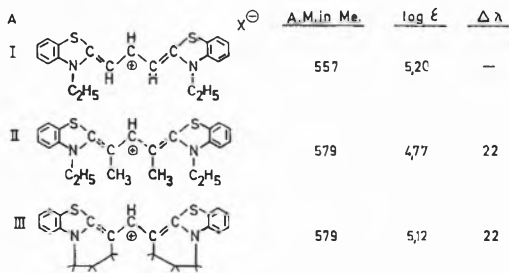


Abb. 3

Nach zunächst vergeblichen synthetischen Versuchen ist es mehreren Arbeitsgruppen gelungen, diesen Ring über eine Alkylgruppe zu schließen^{1,2,3}. Der positive Effekt von 22 nm zeigt die optische Wirkung, die allerdings zahlenmäßig genau der Wirkung einer Substitution durch Methylgruppen in α -Stellung entspricht. Hier muß ausdrücklich erwähnt werden, daß die Extinktionskurve erheblich mehr zum Ausdruck bringt als die bloße Angabe des Absorptionsmaximums. Während der α -substituierte Farbstoff eine sehr verbreiterte und stark erniedrigte Extinktion zeigt, ist die Form der Extinktionskurve der ringgeschlossenen Verbindung «normal» eng.

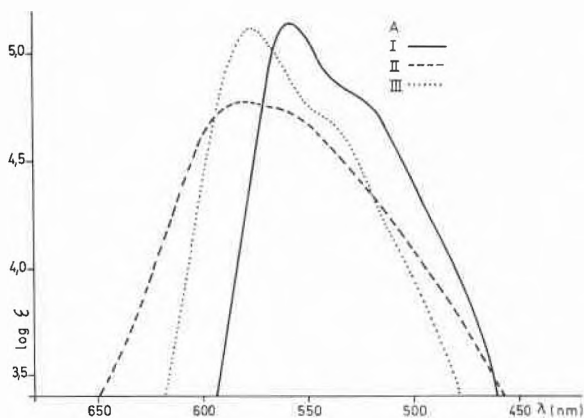


Abb. 4

Dies erklärt sich aus dem Effekt, den die Verdrehung aus der planaren Anordnung des farbgebenden Molekülteils durch die Methylgruppen hervorbringt (Torsionseffekt). Durch den Ringschluß wird diese Verdrehungstendenz weitgehend aufgehoben.

Es sei hier an Farbstoffe erinnert, bei denen Ringschlüsse in der Methinkette verwirklicht worden sind^{4,5,6}.

¹ L. L. LINCOLN und D. W. HESELTINE, FR 1392489 (1962/65).

² F. S. BABITČEV et al., Ž. Obšč. Chim. 32 (1962) 2793.

³ Fuji Photo, JA 13759/65 (1962/65).

⁴ IG Farben, GB 483045 (1936).

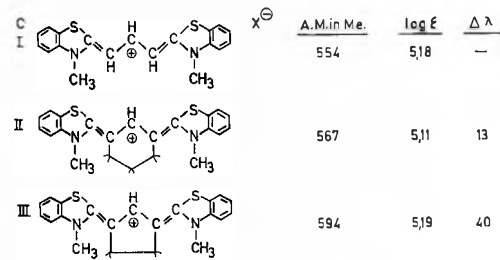


Abb. 5

Beträgt die Differenz im Falle des 6-Rings nur +13 nm, so ist beim 5-Ring der ungewöhnlich starke bathochrome Effekt +40 nm, der auf eine «Hyperkonjugation» deutet. Die Höhe der Extinktion und die Form der Extinktionskurve sind normal:

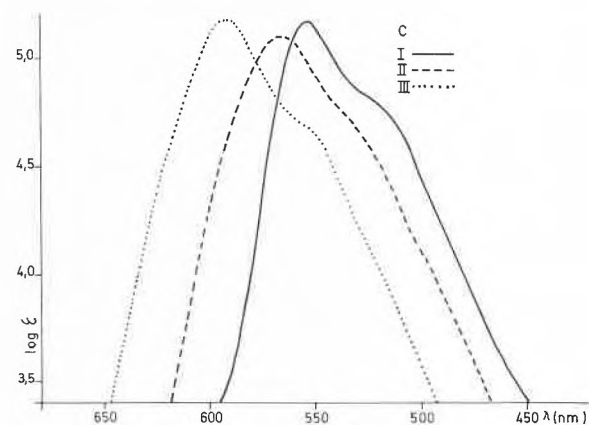


Abb. 6

Substitution mit Alkoxygruppen in α -Stellung ergibt eine Langverschiebung um 37 nm auf 594 nm, und ebenfalls ein Absinken des log ϵ , wenn auch nicht so stark wie bei der mehr Raum beanspruchenden Methylgruppe. Das geht auch aus der Form der Extinktionskurve hervor (VI).

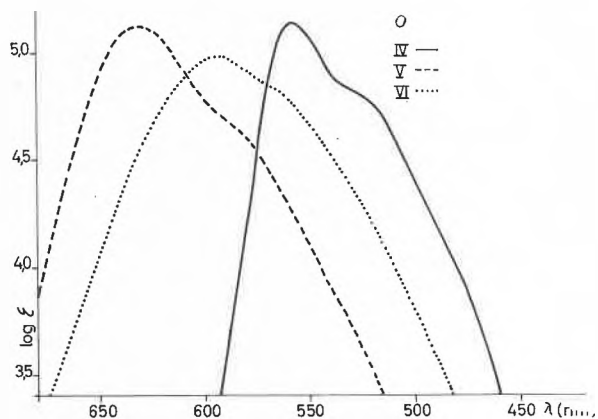


Abb. 7

⁵ Gevaert Photo, GB 511940 (1937).

⁶ I. D. KENDALL, GB 546565, 546566 (1941).

Wir hatten uns zur Aufgabe gemacht, dabei die Wirkung eines Ringschlusses zu untersuchen. Unser Syntheseweg (Abb. 8 rechts) war folgender⁷:

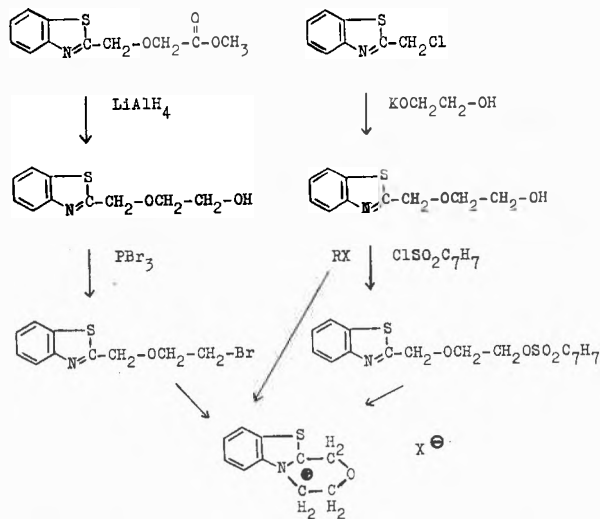


Abb. 8

Inzwischen wurde ein weiterer Syntheseweg von anderer Seite beschrieben⁸: (Abb. 8 links). Das daraus erhaltene Trimethincyanin absorbiert bei 632 nm, also mit einer außerordentlich starken Verschiebung um 75 nm (Abb. 7, V, Abb. 9, VI).

	A.M. in Me.	log ϵ	$\Delta \lambda$
IV	557	5,20	—
V	594	4,99	37
VI	632	5,13	75

Abb. 9

Um die Wirkung eines anderen negativen Substituenten am negativierten α -CH zu untersuchen, haben wir das 2-Fluor-methyl-benzthiazol als Ausgangsprodukt auf folgenden Wegen hergestellt (s. auch⁹):

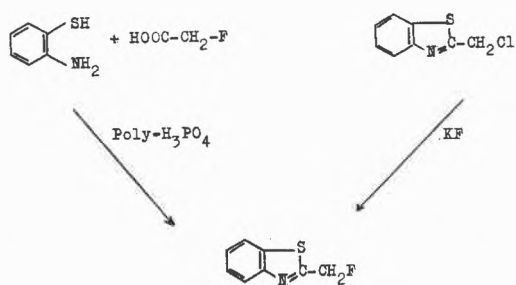


Abb. 10

Es wird in der üblichen Weise zu Trimethincyaninen umgesetzt, deren Absorptionsmaxima in der erwarteten Richtung verschoben sind.

	A.M. in Me.	log ϵ	$\Delta \lambda$
I	557	5,20	—
II	577	5,11	20
III	604	5,03	47

Abb. 11

Es war auch vorauszusehen, daß dieser wenig Raum beanspruchende Substituent die Form der Absorptionskurve und die Extinktionshöhe nicht wesentlich beeinflusst.

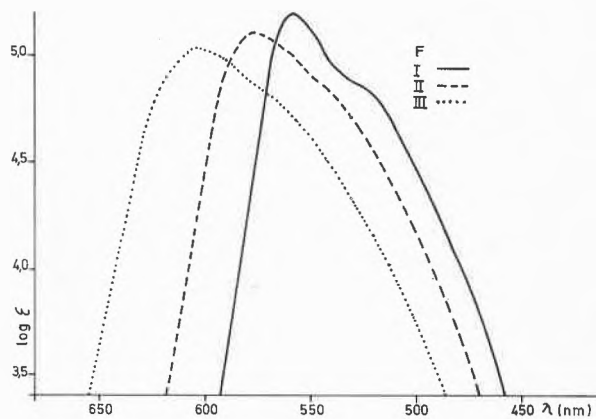


Abb. 12

In dem Monomethincyanin wirkt die Fluorsubstitution etwas stärker bathochrom, da hier noch ein sterischer Effekt dazukommt, der sich auch in der Erniedrigung

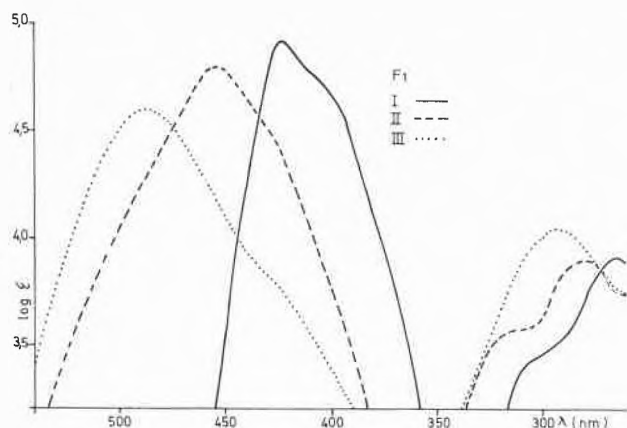
	A.M. in Me.	log ϵ	$\Delta \lambda$
I	423	4,90	—
II	454	4,79	31
III	490	4,59	67

Abb. 13

⁷ O. RIESTER, FR 1406 740 (1963/65).

⁸ F. S. BABITČEV und V. D. KHILYA, *Ž. Org. Chim.* 1 (1965) 562-76.

⁹ L. M. JAGUPOL'SKIJ und B. F. GRUZ, *Ž. Obšč. Chim.* 31 (1961) 3955-61.



der Extinktion manifestiert. Diese Effekte treten noch viel stärker bei der Chlorsubstitution ein. Auch hier zeigen sich diese Erscheinungen in den Extinktionskurven besonders deutlich.

O. RIESTER

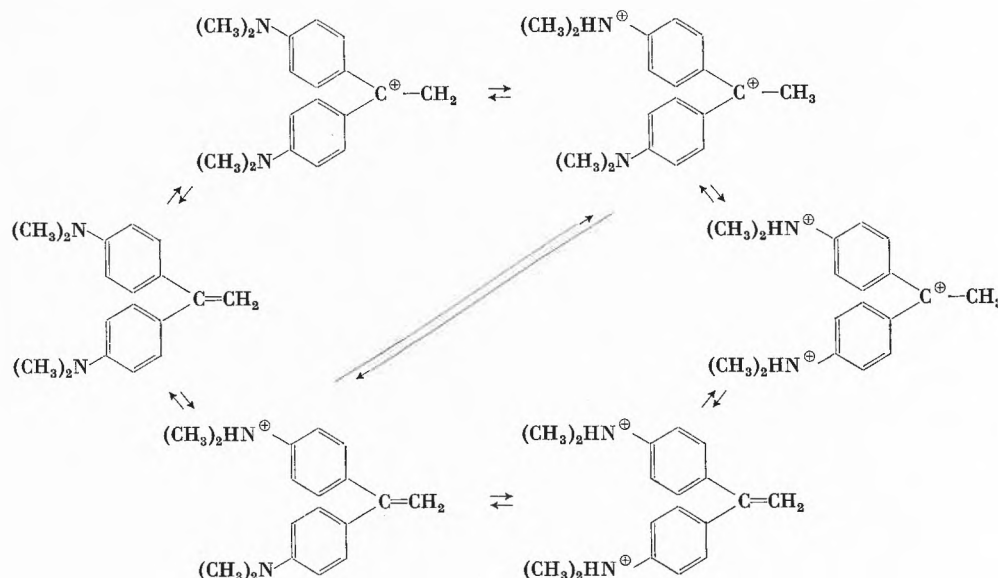
Agfa-Gevaert AG, Leverkusen (DBR)

Abb. 14

Kernresonanzspektren von Diaryläthylen-Komplexen*

Die durch W. PFEIFFER und R. WIZINGER erfolgte Aufklärung der Farberscheinungen, welche bei der Addition von elektrophilen Partikeln an 1,1-Diaryl-äthylen-Verbindungen auftreten, bildete den ersten und einen der wichtigsten Beweise für den Mechanismus elektrophiler Substitutionen an ungesättigten Kohlenstoffatomen. In der Folge hat R. WIZINGER gezeigt, daß noch viele andere Phänomene mit den Grundlagen, die die Farbreaktionen von Diaryläthylenen liefern, erklärt werden können.

Wir haben damit begonnen, die Protonen-Additions-komplexe von Bis-(4',4''-dimethylamino)-1,1-diphenyl-äthylen in Perdeutero-dimethylsulfoxyd und perdeutერიertem Methanol zu untersuchen. Dies setzt eine Untersuchung der ultravioletten und sichtbaren Spektren als Funktion der Wasserstoffionen-Aktivität in den beiden Lösungsmitteln voraus. Aus dem Formelschema ergibt sich, daß je zwei Monoprotonierungs- und Diprotonierungs-Verbindungen denkbar sind, wenn man nur klassische Strukturen berücksichtigt.



Nachdem vor einigen Jahren nachgewiesen wurde, daß bei elektrophilen aromatischen Substitutionen sowohl σ - als auch π -Komplexe als Zwischenstufen entstehen können, war es von Interesse zu untersuchen, welche Struktur den stabilen Zwischenstufen der Substitution von Diaryläthylenen zukommt. Zur Untersuchung dieser Frage eignet sich die magnetische Kernresonanz¹.

Die experimentellen Resultate zeigen, daß neben oder nach einer raschen Protonierung eine Umlagerung in eine Verbindung anderer Struktur erfolgt. Zur Zeit untersuchen wir, ob es sich bei dieser Umlagerung, die in

* Zusammenfassung. Eingegangen am 27. Juli 1966.

¹ M. CHRISTEN, W. KOCH, W. SIMON und H. ZOLLINGER, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 2077.

Methanol kaum, jedoch sehr stark in Dimethylsulfoxyd zur Geltung kommt, um eine Prototropie handelt.

Das Kernresonanzspektrum der Diaryläthylen-Verbindung in deuteriertem Dimethylsulfoxyd ohne Säurezusatz entspricht in jeder Beziehung den Erwartungen. Im Spektrum der protonierten Verbindung kann man jedoch das addierte neue Proton nicht lokalisieren. Überraschenderweise enthält das Methylensignal nur zwei, nicht aber drei Protonen, wie man es auf Grund eines σ -Komplexes erwarten würde.

Diesen besonderen Verhältnissen der Kernresonanzspektren in Dimethylsulfoxyd entsprechen auch gewisse charakteristische Unterschiede in den sichtbaren und ultravioletten Spektren der Protonenadditionsprodukte in diesem Lösungsmittel im Vergleich zu den entsprechenden Lösungen in Methanol. Die Vermutung liegt deshalb nahe, daß diese Diaryläthylen-Verbindung in Dimethylsulfoxyd Protonen an einer anderen Stelle

addiert, als in Lösungsmitteln von der Art des Methanols. Die Vermutung, daß es sich dabei um einen π -Komplex handeln könnte, wird zur Zeit mit verschiedenen experimentellen Methoden weiter untersucht.

Grundsätzlich ergibt sich deshalb, daß Diaryläthylene nicht nur zur Aufklärung des Mechanismus von elektrophilen Substitutionen in bezug auf die Folge mehrerer Stufen, sondern auch in bezug auf die Struktur von Zwischenprodukten die dabei auftreten, von grundsätzlichem Interesse sind.

Diese Untersuchung wurde vom Schweizerischen Nationalfond zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 3737) unterstützt.

H. ZOLLINGER (in Zusammenarbeit mit
T. IJIMA, W. KOCH und M. WAKAE)

Technisch-Chemisches Laboratorium der
Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich