119. Über Cyaninfarbstoffe.

IV. Mitteilung. Pentamethin- und Heptamethin-cyanine.

Von Terutaro OGATA.

(Rec. Sept. 30, 1932. Comm. by R. MAJIMA, M.I.A., Nov. 12, 1932.)

In Fortführung der Untersuchungen, über deren Ergebnisse vor kurzem berichtet wurde,¹⁾ konnten noch höhere Reihen des Cyaninfarbstoffs gewonnen werden.

Die Darstellung der Polymethincyanine gelang mir ohne Schwierigkeit durch Einwirkung der Homologe des Diphenylformamidins auf 1.3.3-Trimethylindolenium- und α - und γ -Methylchinoliniumsalze.

Während sich Pentamethincyanine (I, II, III) bei der Reaktion des α -Phenylamido- γ -phenylimido-propens $C_6H_5N:CH:CH:CH \cdot NHC_6H_5$ und der Cycloammoniumsalze bilden, entstehen mit Hilfe von ε -Phenylamido- α -phenylimido- $\alpha\gamma$ -pentadien $C_6H_5N:CH:CH:CH:CH:CH \cdot NHC_6H_5$ die Heptamethincyanine (IV, V, VI).

Propendianil und Pentadiëndianil, die eine wichtige Rolle spielen, wurden durch Einwirkung von Anilin auf Äthoxyacroleïnacetal²⁾ oder auf Dinitrophenyl-pyridiniumchlorid³⁾ dargestellt.

Ein besonderer Vorteil der Reaktion des Pentadiëndianils auf α - und γ -Methylchinoliniumsalze ist, daß sie schon bei tiefer Temperatur (besser Zusatz von Piperidin) verläuft.

Die spektroskopische Untersuchung (die ich Hrn. Dr. S. Sakurai verdanke) zeigt, daß das Sensibilisierungsmaximum durch Verlängerung der Polymethinkette bei Cyaninfarbstoffen regelmäßig nach Ultrarot hin verschoben wird.

Zum Vergleich wird hier ein Überblick gegeben über die Eigenschaften der neuen (I, II, III, IV, V, VI) und der bekannten Farbstoffe (Trimethincyanine):

		Trimethin	Pentamethin	Heptamethin
Indocyanin	{ Schmelzp.	229°	205°	185°
	{ Farbe d. A.-lsg. ...	Rot	Blau	Blaugrün
	{ Sens. max.	580 $\mu\mu$	670 $\mu\mu$	780 $\mu\mu$

1) Proc. **8** (1932), 119.

2) Reitzenstein u. Bönitsch, J. pr. **86** (1912), 51; L. Claisen, B. **36** (1903), 3667.

3) Th. Zincke, A. **333** (1904), 314-319.

		Trimethin	Pentamethin	Heptamethin
2,2'-Chinocyanin	Schmelzp.	297°	270°	235°
	Farbe d. A.-lsg. ...	Blau	Blaugrün	Grün
	Sens. max.	650 $\mu\mu$	750 $\mu\mu$	860 $\mu\mu$
4,4'-Chinocyanin	Schmelzp.	257°	158°	165°
	Farbe d. A.-lsg. ...	Blaugrün	Grün	Grüngelb
	Sens. max.	740 $\mu\mu$	850 $\mu\mu$	960 $\mu\mu$

Zur Darstellung des 1.1'.3.3.3'.3'-Hexamethyl-pentamethin-indocyaninjodids (I) wurde 1 Mol. Tetramethylindoleniumjodid mit 1 Mol. Propendianil bei 100° erhitzt. Nach 5 Minuten wurden 1 Mol.

Tetramethylindoleniumjodid, 4 Mol. K-acetat und 4 Mol. Essigssäureanhydrid zugesetzt und dies weiter bei 100° etwa 30 Minuten lang erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit Äther gewaschen und dann mit Wasser erwärmt. Durch Zusatz von Äther zur Acetonlösung erhält man den Farbstoff in dunkel messingglänzendem kristallinischem Pulver, das bei 205° schmilzt. Die Ausbeute betrug 24%.

1.1'-Diäthyl-2.2'-pentamethin-chinocyaninjodid (II) entsteht aus Chinaldinjodäthylat und Propendianil auf ganz ähnliche Weise. Aus Methylalkohol kristallisiert es in hell messingglänzenden rechteckigen Platten, die bei 270° unter Zersetzung schmelzen. Ausbeute 55%.

1.1'-Diäthyl-4.4'-pentamethin-chinocyaninjodid (III) wird aus Lepidinjodäthylat und Propendianil wie Farbstoff (II) hergestellt. Ausbeute 24%. Kupferrote messingglänzende Prismen aus Methylalkohol. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 158°.

1.1'.3.3'.3'-Hexamethyl-heptamethin-indocyaninjodid (IV) bildete sich durch etwa 10 Minuten langes Erhitzen (bei 60°) einer Mischung eines Kondensationsprodukts, das aus 1 Mol. Tetramethylindoleniumjodid und 1 Mol. Pentadiëndianil bei kurzem Erwärmen entsteht, 1 Mol. Indoleniumjodid, 4 Mol. K-acetat und 4 Mol. Essigsäureanhydrid. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther und dann mit Wasser gewaschen. Aus Butylalkohol kristallisiert es in grünen Kristallen, die bei 185°–186° schmelzen. Die Ausbeute dieses Farbstoffs beträgt 47%.

1.1'-Diäthyl-2.2'-heptamethin-chinocyaninjodid (V) wird aus 2 Mol. Chinaldinjodäthylat und 1 Mol. Pentadiëndianil in Gegenwart von Piperidin durch etwa 15 Minuten langes Erhitzen bei 60° dargestellt. Das Rohprodukt ist umkristallisiert aus Methylalkohol und gibt kupferrote Nadeln, die bei 235° schmelzen und sich zersetzen. Die Ausbeute beträgt 50% der Theorie.

1.1'-Diäthyl-4.4'-heptamethin-chinocyaninjodid (VI) erhält man aus dem Lepidinjodäthylat und dem Pentadiëndianil in der oben angegebenen Weise als dunkel kupferrote rhombische Kristalle, die bei 165° unter Zersetzung schmelzen. Ausbeute 32%.

Die Jodbestimmung der Farbstoffe (I, II, III, IV, V, VI), die bei 100° unter 17–20 mm Druck getrocknet worden waren, lieferte die den oben angegebenen Formeln entsprechenden Zahlen.