

146. Über den Einfluss des Donor-Teilchromophors bei Dimethinmerocyanin-Farbstoffen auf das Aggregationsverhalten in wässriger Lösung

von Manfred Kussler und Heinz Balli*

Institut für Farbenchemie der Universität Basel, St. Johannsvorstadt 10, CH-4056 Basel

(29. VI. 87)

On the Influence of the Donor Part of the Chromophor of Dimethinmerocyanine Dyes upon the Aggregation Tendency in Aqueous Solution

A series of novel long-chain alkyl-dimethinmerocyanine dyes containing the (rhodaninyl)benzenesulfonate or (cyanoacetoxy)alkanesulfonate group is synthesized in good yield and their aggregation tendency in H₂O and/or in various organic solvents/H₂O mixtures without addition of salt investigated. Except for the merocyanine **2h**, all dyes give J-aggregation in H₂O or in organic solvents containing H₂O. The Lambert-Beer rule is proved for the solution of **3a(4)** in H₂O. The degree of aggregation of **3a(4)** in H₂O is investigated by ultracentrifugation. The kind of the aggregation (J- or H-type) can be found out very quickly by dissolving the dye in H₂O with the help of ultra-sound.

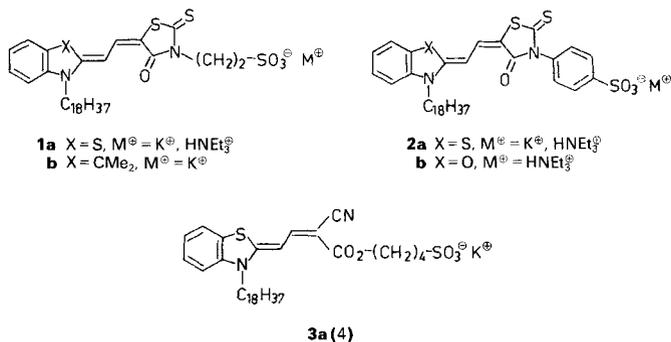
1. Problemstellung. – Seit der unabhängigen Beobachtung der J-Aggregation (sehr intensive Absorptionsbande geringer Halbwertsbreite, die gegenüber der Monomerenbande bathochrom verschoben ist) durch *Scheibe* [1–3] und *Jelley* [4] [5] in der Reihe der Kationocyanine ist dieses Phänomen Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Da dieses Aggregationsverhalten bei Verdünnung der Farbstoff-Lösung sowie bei Temperaturerhöhung völlig reversibel ist, sprach *Scheibe* von reversibler Polymerisation [6].

Wegen der begrenzten Wasserlöslichkeit der Oxonole und Merocyanine ist die Aggregationstendenz dieser Verbindungsklasse nur wenig untersucht. Bislang waren bei Merocyaninen mit hydrophilen Gruppen (COOH, SO₃H) nur H-Aggregate bekannt [7] [8]. J-Aggregate wurden ausserhalb der Reihe der Kationocyanine nur selten beobachtet. So berichteten *West et al.* [9] [10], *Anderson* [11] sowie *Lifschitz* [12] über Mero- und Malocyanine, bei denen eine spektrale Sensibilisierung durch J-Banden erfolgt. Systematische Untersuchungen zur Ausbildung von Aggregatbanden bei Merocyaninen – insbesondere der J-Banden – am AgX-Korn in photographischen Emulsionen wurden von *Poppe* und *Brunken* [13] [14] durchgeführt.

Japanische Autoren berichteten kürzlich über Merocyanin-carboxylate, die in Lösung in Gegenwart von Elektrolyten J-Aggregation zeigen [15] [16]. Wir konnten bei Dimethinmerocyanin-sulfonaten zeigen [17] [18], dass diese in Lösung noch bei Konzentrationen um 10⁻⁷ M ohne Elektrolyt-Zusatz J-aggregieren. Aufbauend auf diesem Konzept synthetisierten wir eine Reihe von Dimethinmerocyanin-sulfonaten [19], von denen einige J-Aggregation, die übrigen H-Aggregation zeigen.

In einer neueren Publikation von *Iijima et al.* [20] wird über Effekte der Konstitution auf das Aggregationsverhalten von Merocyanin-carbonsäuren berichtet, die als Donor-

Teilchromophor das Benzothiazol-, Benzoxazol- und Benzoselenazol- sowie das Naphthothiazol-System enthalten; als Akzeptor wird bei den Untersuchungen das (Rhodaninyl)alkylcarbonsäure-System beibehalten. Die mögliche Verwendung als Solarenergie-Speicher wird untersucht. Jedoch ist aus den bisherigen Arbeiten [15–20] nicht ersichtlich, welche Strukturparameter notwendige bzw. hinreichende Voraussetzungen sind, um in Lösung J-Aggregation zu erzeugen.



Wie wir berichteten [19], zeigen die Dimethinmerocyanine **1a** und **2a** unabhängig vom Gegenion und der Alkylsulfonat- bzw. Arensulfonat-Gruppe in DMSO/H₂O-Gemischen J-Aggregation; hingegen beobachtet man im Falle von **1b**¹⁾ nur in Gegenwart der Elektrolyten KCl oder Na₂SO₄ J-Aggregation. Bei Merocyanin **2b** werden unter diesen Bedingungen bei niedrigem H₂O-Gehalt sowohl H- als auch J-Bande, bei höherem H₂O-Gehalt nur noch H-Aggregation beobachtet.

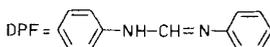
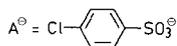
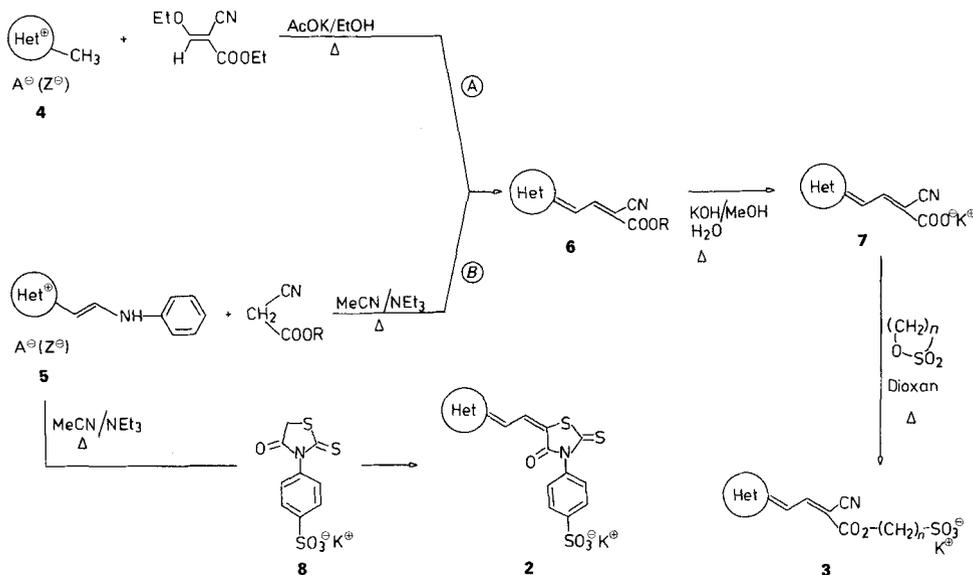
Bei Wiederaufnahme der Untersuchungen über die Tendenz zur Ausbildung von J-Banden in anderen Lösungsmitteln wird gefunden, dass **2b** bereits in H₂O ohne Elektrolyt-Zusatz vollständig J-aggregiert (λ_{\max} 546 nm; $\epsilon = 183\,000$). Es wird erkannt, dass sich das vom Cyanoessigester abgeleitete Merocyanin **3a(4)** bezüglich seiner Löslichkeit in mit H₂O mischbaren organischen Solventien sehr gut zur Untersuchung der J-Aggregationstendenz eignet.

Da die Anwendung von J-Aggregaten z. B. als Feuchtigkeitssensoren [21] bzw. als optische Filter in der Raman-Spektroskopie [22] vorgeschlagen wird, scheint es sinnvoll zu fragen, welche Konstitution im Donor- bzw. Akzeptor-Teilchromophor der Dimethinmerocyanin-sulfonsäuren anstatt der häufig zu beobachtenden H-Aggregation die J-Aggregation fördert. Kürzlich wurde von der Firma *Sony* über eine mögliche Anwendung von J-Aggregaten als Datenspeicher berichtet, bei dem mit Hilfe eines Laserstrahls Daten gespeichert bzw. abgerufen werden können [23]. Daher wurde zunächst untersucht, inwieweit die Art des Donors die J-Aggregationstendenz von Merocyaninen, die sich vom Cyanoessigester- bzw. (Rhodaninyl)benzolsulfonsäure-System ableiten, positiv beeinflusst.

2. Synthesen. – Die zur Herstellung der Dimethinmerocyanin-alkansulfonate **3** benötigten Ester **6** sind teilweise in der Literatur [24] beschrieben; jedoch ist die Aufarbeitung schwierig, die Ausbeuten sind mässig (20–50%). Führt man die Umsetzung der bekann-

¹⁾ Dieser Farbstoff wurde in [19] im *Exper. Teil* (S. 1796) versehentlich als (Rhodaninyl)benzolsulfonat bezeichnet.

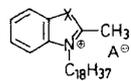
Schema. Herstellung der Merocyanin-sulfonate **2** und **3**



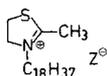
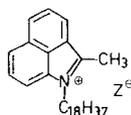
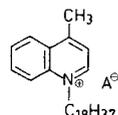
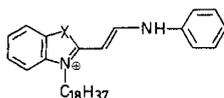
ten Methylquartärsalze **4** [18] [24] mit (Ethoxymethyliden)cynoessigsäure-ethylester in ethanolischer AcOK-Lösung (vgl. *Schema*, Methode *A*) statt in Pyridin durch, so erhält man – mit Ausnahme von **6b** – die gewünschten Ester in guter Ausbeute. Die Verbindungen **6** entstehen auch in fast quantitativer Ausbeute bei Umsetzung der bekannten Anilino vinyl-Derivate **5** [19] mit Cyanoessigester in MeCN/NEt₃ (vgl. *Schema*, Methode *B*; *Tab. 1*). Während die Verseifung mit KOH in MeOH/H₂O analog [19] bei **6a** und **6c** in quantitativer Ausbeute die entsprechenden K-Salze **7** liefert, führt die adäquate Umsetzung bei den Verbindungen **6b** und **6d** nur zu nicht identifizierten Harzen. Die Umsetzung der K-Salze **7** mit Propan- bzw. Butansulton führt in guter Ausbeute zu den gewünschten Estern **3**.

Tab. 1. Synthesemethode und Ausbeute der Farbstoffe **6**

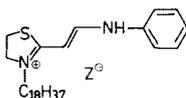
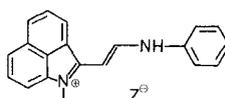
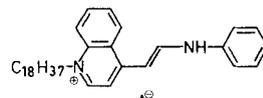
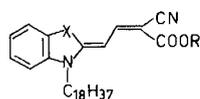
6	Methode	Ausbeute [%]
a (Me)	<i>B</i>	96
a (Et)	<i>A</i>	89 ([24]: 50)
b	<i>B</i>	83
c	<i>A</i>	94 ([24]: 28)
d	<i>A</i>	76 ([24]: 41)
	<i>B</i>	96
g	<i>A</i>	95



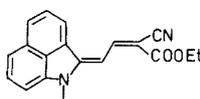
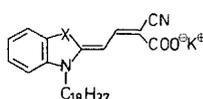
- 4a** X = S
b X = O
c X = Se
d X = CMe₂
e X = CH=CH

**4f****4g****4h**

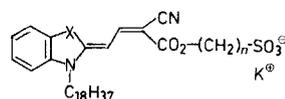
- 5a** A[⊖], X = S
b A[⊖], X = O
d A[⊖], X = CMe₂
e Z[⊖], X = CH=CH

**5f****5g****5h**

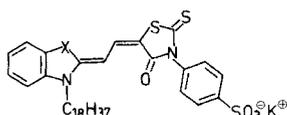
- 6a** (Me) X = S, R = Me
a (Et) X = S, R = Et
b X = O, R = Me
c X = Se, R = Et
d X = CMe₂, R = Et

**6g**

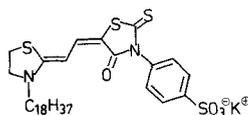
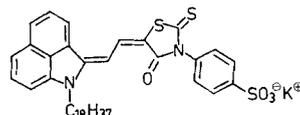
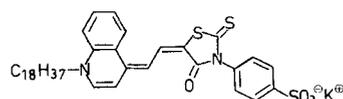
- 7a** X = S
c X = Se



- 3a**(4) X = S, n = 4
a(3) X = S, n = 3
c(4) X = Se, n = 4



- 2a** X = S
b X = O
d X = CMe₂
e X = CH=CH

**2f****2g****2h**

Die bis auf **4f** bekannten Methylquartärsalze **4** werden mit *N,N'*-Diphenylformamidin nach bekannten Verfahren [19] [25] zu den entsprechenden Anilino-vinyl-Derivaten **5** umgesetzt. Die Reaktion mit Kalium-(rhodaninyl)benzolsulfonat **8** [19] in MeCN/NEt₃ führt in guten Ausbeuten zu den Merocyanin-sulfonaten **2**.

3. Aggregationsverhalten der Farbstoffe 3 und 2. – Tab. 2 zeigt das spektrale Verhalten der Merocyanin-ester **3a** und **3c** in HCONH₂, H₂O sowie in HCONH₂/H₂O 1:1. Die Farbstoffe zeigen ohne Ausnahme in wässrigen Systemen J-Aggregation. Merocyanin-ester **3c**(4) mit Benzoselenazol als Donor-Teilchromophor zeigt sowohl in der Lage der Monomerabsorption als auch der J-Bande die erwartete schwach bathochrome Verschiebung. Auffallend ist das unterschiedliche Löslichkeitsverhalten von Propansulfonat **3a**(3) und Butansulfonat **3a**(4) in H₂O. Bei **3a**(4) nimmt einerseits das Löslichkeitsprodukt des J-Aggregates gegenüber dem von **3a**(3) enorm zu, andererseits zeigt die wässrige Lösung des J-Aggregates von **3a**(4) erheblich weniger Lichtstreuung als im Falle von

Tab. 2. UV/VIS-Daten der Farbstoffe **3** in HCONH₂, H₂O und HCONH₂/H₂O 1:1 (v/v)^{a)}

Farbstoff	HCONH ₂		H ₂ O		$\Delta\lambda_{\max}$ [nm]	Aggrega- tions- typ
	λ_{\max} [nm]	$\epsilon \cdot 10^{-3}$ [l · mol ⁻¹ · cm ⁻¹]	λ_{\max} [nm]	$\epsilon \cdot 10^{-3}$ [l · mol ⁻¹ · cm ⁻¹]		
3a(4)	458	84	500	195	+42	
			465(sh)	18	(497 193) ^{b)}	
3a(3)	458	77	463(sh)	22	+42	
			500	°)	(498 159) ^{b)}	
3c(4)	462	73	465(sh)	23	+46	
			508	137	(506 160) ^{b)}	
			465(sh)	18		
			(506 160) ^{b)}	21		J

a) Konzentration des Farbstoffes: in HCONH₂, $c = 1-3 \cdot 10^{-5}$ mol · l⁻¹; in H₂O und HCONH₂/H₂O 1:1, $c = 0.5-1.1 \cdot 10^{-5}$ mol · l⁻¹. sh = Schulter.

b) In HCONH₂/H₂O 1:1.

c) Die Messung von ϵ war aufgrund starker Lichtstreuung nicht möglich.

3a(3), verhält sich sozusagen wie eine ‘echte Lösung’. In der Tat ist aufgrund der enormen Lichtstreuung eine exakte Bestimmung des molaren Extinktionskoeffizienten für das J-Aggregat des Farbstoffes **3a(3)** in H₂O nicht möglich. Dieses Phänomen, dass die Kettenverlängerung der Alkansulfonat-Gruppe im Akzeptor-Teilchromophor die Löslichkeit des J-Aggregats in H₂O drastisch steigert, wurde von uns auch an anderen Systemen beobachtet [26].

Die Halbwertsbreite der J-Bande von **3a** und **3c** beträgt $\frac{1}{5}-\frac{1}{4}$ der Halbwertsbreite der jeweiligen Monomerenabsorption. Exemplarisch seien hier die entsprechenden Werte für **3a(4)** wiedergegeben: $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ (Monomer) = 2000 cm⁻¹, $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ (J-Aggregat) = 480 cm⁻¹. Farbstoff **3a(4)** zeigt in HCONH₂/H₂O bereits bei 40 Vol.-% H₂O vollständige Ausbildung der J-Bande; bei 30 Vol.-% H₂O resultiert ein Gemisch aus Monomer und J-Aggregat. In anderen organischen, mit H₂O mischbaren Solventien ist ein höherer H₂O-Gehalt erforderlich, um vollständige J-Aggregation zu erzielen, z. B. in MeCN ca. 80 Vol.-% H₂O. In 2,2,2-Trifluoroethanol ist selbst bei 80 Vol.-% H₂O nur die Monomerenabsorption zu beobachten; die Abnahme der Intensität der Monomerenbande der Trifluoroethanol-Stammlösung folgt bei Verdünnen mit H₂O dem Lambert-Beer'schen Gesetz.

Sowohl in H₂O als auch in H₂O/org. Solvens-Gemischen erleidet die vollständig ausgebildete J-Bande keine merkliche solvatochrome Verschiebung. Die Intensität der im Bereich der Monomerenabsorption liegenden kurzwelligen Schulter der J-Bande beträgt bei vollständiger Aggregation stets $11 \pm 2\%$ der J-Bandenintensität; dies würde einem Monomerenanteil von ca. 25% entsprechen; bei Verdünnen einer wässrigen Stammlösung mit H₂O ändert sich dieses Verhältnis nicht, was den Schluss zulässt, dass die kurzwellig auftretende Schulter dem J-Aggregat zuzuordnen ist und deren Ursache nicht in dem konzentrationsabhängigen Gleichgewicht Monomer/J-Aggregat zu suchen ist. Die in H₂O durch Ultraschallung erzeugten J-Bande gehorcht beim Verdünnen mit H₂O im Konzentrationsbereich von 1×10^{-4} bis 6×10^{-7} mol · l⁻¹ (jeweilige Grenze der Messgenauigkeit in der 1-mm- bzw. 100-mm-Küvette) weitgehend dem Lambert-Beer-

sehen Gesetz. Es treten beim Verdünnen der konzentrierten wässrigen Stammlösung Abweichungen bis zu 11% auf, die auf systematische Fehler zurückzuführen sind. Einmal gebildete J-Aggregate sind bei Raumtemperatur (25°) wochenlang stabil. Gelegentlich ist eine partielle Ausfällung der Aggregate zu beobachten, jedoch lässt sich die ursprüngliche Intensität der Absorption durch Ultrabeschallung der Lösung zurückerhalten. Für Merocyanin-carboxylate erhalten Mizutani *et al.* [15] [20] aus Gleichgewichtsmessungen (Monomer \rightleftharpoons J-Aggregat) als Aggregationszahl $n = 4-6$. Herz [27] berichtet bei grenzflächenaktiven Kationocyanin-Farbstoffen von einer Aggregationszahl $n = 8$. Da **3a(4)** in $\text{HCONH}_2/\text{H}_2\text{O}$ 7:3 ein Gemisch von Monomer und J-Aggregat zeigt, wurde versucht, bei verschiedenen Konzentrationen über das Gleichgewicht Monomer \rightleftharpoons J-Aggregat analog [15] [20] [27] die Aggregationszahl n zu bestimmen. Jedoch ist die Gleichgewichtslage bei verschiedenen Konzentrationen nicht reproduzierbar. Der erhaltene Wert für n ist bei Berücksichtigung der Intensität der Schulter der J-Bande (11%), die unter der Monomerenabsorption liegt, um ein Vielfaches grösser als die in [15] [20] [27] beschriebenen, aus Gleichgewichtsmessungen erhaltenen Aggregationszahlen.

Daher wurde die wässrige Lösung von **3a(4)** mittels Ultrazentrifugation untersucht²⁾. Es wird festgestellt, dass die wässrige Lösung von **3a(4)** hochdispers ist. Es liegen sehr grosse Aggregate vor, die unter den hohen Drucken, die sich während der Ultrazentrifugation aufbauen, relativ stabil sind und nicht in Monomere oder kleinere Aggregate zerfallen. Vielmehr sedimentieren die Aggregate je nach Molekülgrösse verschieden schnell bei entsprechender Zentrifugiergeschwindigkeit; die optische Dichte nimmt ab. Niedrige Aggregate (Aggregationszahl $n \leq 8$) sowie monomere Anteile können auf jeden Fall ausgeschlossen werden (weitere Einzelheiten im *Exper. Teil, Kap. 5*). Aus den Messungen geht also hervor, dass es sich bei der wässrigen J-Aggregatlösung von **3a(4)** um Aggregate mit einem Polymerisationsgrad $n > 8$ handelt. Dies steht im Widerspruch zu Messungen an anderen Farbstoffen aus den Arbeiten von Mizutani [15] [20] und Herz [27]; jedoch stimmt das Ergebnis mit den Untersuchungen von Scheibe und Ecker an Pseudoisocyanin und davon abgeleiteten Farbstoffen sehr gut überein. So erhält Scheibe aus der Gesamtwärmetönung der Aggregation einen durchschnittlichen Polymerisationsgrad von ca. 500–150 [28]; Ecker erhält aus der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Absorptionsspektren eine untere Grenze von 10–15 Monomeren [29].

Tab. 3 gibt das Aggregationsverhalten der Merocyanin-sulfonate **2** in MeOH, H_2O und org. Solventien/ H_2O -Gemischen wieder. Mit Ausnahme von Farbstoff **2h** zeigen alle Merocyanin-sulfonate unter den angewandten Bedingungen J-Aggregation; jedoch sind die Bildungskriterien für die J-Bande äusserst verschieden. So bilden die Farbstoffe **2b**, **2d** sowie **2f** nur in H_2O die J-Bande vollständig aus. In MeOH/ H_2O 1:3 bzw. 1:4 zeigen **2b** und **2f** H-Aggregation (im Falle von **2b** war dies bereits beschrieben worden [19]); für **2d** hingegen wird ein Gemisch von J- und Monomerenbande beobachtet. In MeOH/ H_2O 1:1 ist bei diesen Farbstoffen eine gegenüber der Monomerenbande um 10 nm bathochrom verschobene Bande zu beobachten, die den Habitus der Monomerenbande besitzt. Verdünnt man die wässrige J-Aggregatlösung von **2b** mit MeOH, so ist bei einem MeOH-Gehalt von 20 Vol.-% die J-Bande noch vorhanden, bei 60 Vol.-% MeOH resultiert ein Gemisch von Monomeren- und J-Bande.

²⁾ Die Autoren danken Herrn A. Lustig (Biozentrum der Universität Basel, Abt. Biophysikalische Chemie, Klingelbergstrasse 70, CH-4056 Basel) für die Ultrazentrifugationsmessungen und deren Interpretation.

Tab. 3. UV/VIS-Daten der Farbstoffe **2** in MeOH, H₂O und in wässrigen Lösungsmittelgemischen^{a)}

Farbstoff	MeOH		H ₂ O		$\Delta\lambda_{\max}$ [nm]	Aggrega- tions- typ
	λ_{\max} [nm]	$\epsilon \cdot 10^{-3}$ [l · mol ⁻¹ · cm ⁻¹]	λ_{\max} [nm]	$\epsilon \cdot 10^{-3}$ [l · mol ⁻¹ · cm ⁻¹]		
2a	527	89	595	133	+68	J
			544(sh) (595 544(sh)) ^{b)}	16 210 26		
2b	494	100	546	183	+52	J
			500(sh)	27		
2d	508	79	559	161	+51	J
			515(sh)	38		
2e	568	78	645	202	+77	J
	535	71	584(sh) (648 577(sh)) ^{c)}	32 186 36	+80	
2f	485	77	531		+46	J
			475(sh)	^{d)}		
2g	580	55	(685 625(sh)) ^{c)}	(106 41)	+105	J
			(618 583)	(103 52)		
2h	618	119	(618 583)	(103 52)	+0	-
	577	69	(534 643(sh)) ^{e)}	(39 18)		

^{a)} Konzentration des Farbstoffes: in MeOH, $1\text{--}2 \cdot 10^{-5}$ mol · l⁻¹; in H₂O, $5\text{--}9 \cdot 10^{-6}$ mol · l⁻¹; in MeOH/H₂O 1:1, (v/v), $5\text{--}7 \cdot 10^{-6}$ mol · l⁻¹; in MeOH/H₂O 1:3 (v/v), $5\text{--}6 \cdot 10^{-6}$ mol · l⁻¹; in HCONH₂/H₂O 1:1 (v/v), $1 \cdot 10^{-5}$ mol · l⁻¹. sh = Schulter.

^{b)} In MeOH/H₂O 1:3.

^{c)} In MeOH/H₂O 1:1.

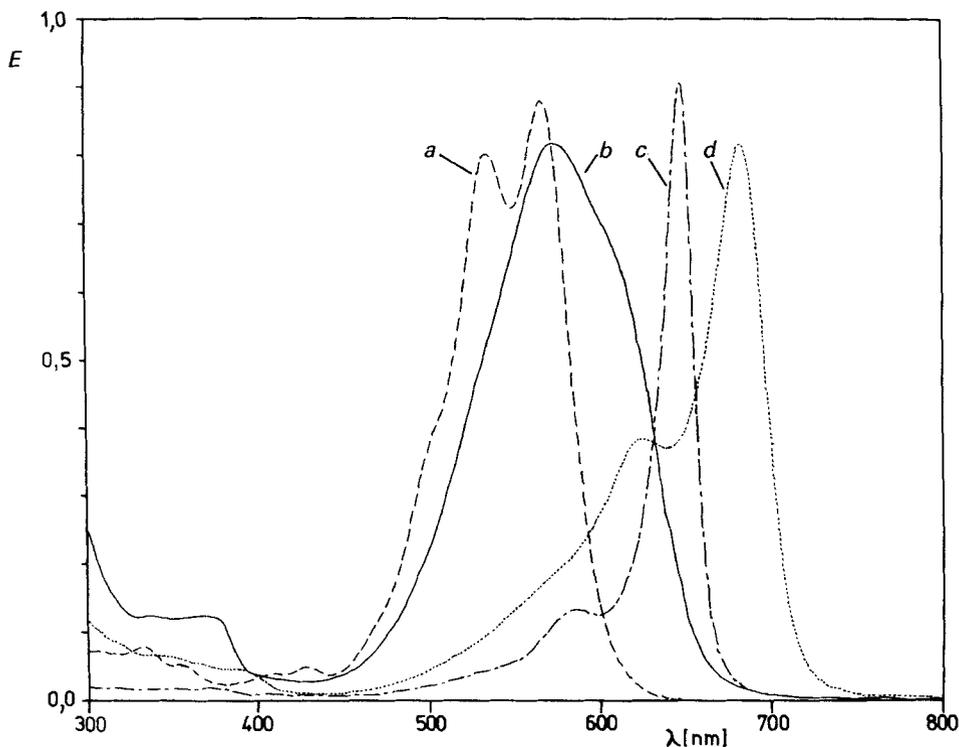
^{d)} Die Messung von ϵ war aufgrund starker Streuung nicht möglich.

^{e)} In HCONH₂/H₂O 1:1.

Farbstoff **2a** hingegen zeigt in MeOH/H₂O 1:1 ein Gemisch von Monomerenabsorption und J-Bande. Bei einem H₂O-Gehalt von 75 Vol.-% ist nur noch die J-Bande zu beobachten, deren molarer Extinktionskoeffizient etwa doppelt so gross ist wie in H₂O. Infolge Lichtstreuung ist das J-Spektrum in H₂O gegenüber dem Spektrum in MeOH/H₂O 1:3 etwas verbreitert; dies dürfte auch der Grund für den niedrigeren ϵ -Wert in H₂O sein.

Die Farbstoffe **2e** und **2g** zeigen bereits in einer Mischung von MeOH/H₂O 1:1 vollständige Ausbildung der J-Bande. Bei höheren H₂O-Gehalten verschiebt sich die J-Bande bis zu 15 nm hypsochrom. In H₂O selbst erscheint die J-Bande von **2e** etwa an der gleichen Stelle wie in MeOH/H₂O 1:1, **2g** hingegen ist in H₂O unlöslich. Der zu **2e** strukturisomere Farbstoff **2h** weist in MeOH/H₂O 1:1 eine zeitlich instabile Absorptionsbande auf, deren Habitus im wesentlichen der Monomerenbande gleicht. In MeOH/H₂O 1:4, HCONH₂/H₂O 1:1 sowie in Et₃N-haltigem H₂O resultiert eine typische H-Bande.

Bei den J-aggregierenden Farbstoffen **2** beträgt die Halbwertsbreite der J-Bande je nach Aufnahmemilieu $\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{3}$ der Monomerenabsorption. Die Monomerenabsorption der Farbstoffe **2a–d** weist eine Bande mit angedeuteter schwacher Schulter bei kürzerer Wellenlänge auf. Die Farbstoffe **2e** und **2h** besitzen eine Doppelbande mit schwach strukturierter Schulter bei kürzerer Wellenlänge (Farbstoff **2e**: Kurve *a* in Fig.). Verbind-



Figur. UV/VIS-Spektren von **2e** und **2g**. Monomerenbande in MeOH; J-Bande in MeOH/H₂O 1:1 (v/v). Kurve a: **2e** in MeOH, $c = 1,13 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Kurve b: **2g** in MeOH, $c = 1,49 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Kurve c: **2e** in MeOH/H₂O 1:1, $c = 4,87 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Kurve d: **2g** in MeOH/H₂O 1:1, $c = 7,71 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

dung **2g** zeigt eine extrem breite Monomerenabsorption mit schwach strukturierter Schulter bei längerer Wellenlänge (Kurve *b* in Fig.). Die J-Banden der Farbstoffe **2a–d** besitzen einen ähnlichen Habitus wie diejenige von **2e** (Kurve *c* in Fig.). Die J-Bande von **2f** ist infolge Lichtstreuung stark verbreitert; die J-Bande von **2g** zeigt Kurve *d* (Fig.).

Auffallend sind die grossen Verschiebungen zwischen der J-Bande und der Monomerenbande bei den Farbstoffen **2e** (+80) und **2g** (+105) (s. Tab. 3). Dies entspricht in der Reihe der Merocyanine, deren Absorptionsmaxima bekanntlich in vielen Lösungsmitteln konvergieren [25] [31], der Grössenordnung von 1 bis 2 Doppelbindungen. Somit ist die Möglichkeit gegeben, mittels J-Aggregation im NIR-Bereich absorbierende Merocyanine mit relativ wenigen Methin-C-Atomen für H₂O-haltige Systeme zu synthetisieren.

4. Diskussion. – Die J-Aggregation tritt bei allen untersuchten Merocyanin-sulfonaten auf, deren Donor-Teilstruktur über die 2-Position über eine Dimethin-Kette mit der Akzeptor-Teilstruktur verknüpft ist (Tab. 2 und 3). Hingegen zeigt die über eine 4-Position verknüpfte Donor-Teilstruktur bei Beibehalten des Akzeptor-Teilchromophors (s. **2h**) H-Aggregation. Somit dürfte die Verknüpfung einer Donor-Teilstruktur mit langkettiger Alkyl-Gruppe über die 2-Position in der Reihe der Merocyanin-sulfonate **2** und **3** eine notwendige und hinreichende Bedingung für die Bildung von J-Aggregaten sein. Die

Verknüpfung über die 4-Position lässt offensichtlich die für die Bildung von J-Aggregaten notwendige Orientierung und Solvation des Chromophors im Aggregat nicht zu (vgl. Theorien und Berechnungen zur Struktur von Aggregaten [32] [33]).

Die fehlende Benzo-Kondensation in **2f** hat keinen Einfluss auf das Aggregationsverhalten selbst; jedoch ist infolge Lichtstreuung die J-Bande stark verbreitert. Auffallend bei den Merocyanin-sulfonaten **2** und **3** ist der verschiedenen hohe H₂O-Gehalt in wässrig-organischen Lösungsmittelgemischen, um vollständige J-Aggregation zu erzielen. Dies deutet auf eine spezielle Solvation innerhalb des Aggregatverbandes hin. Daher ist das Auflösen des Farbstoffes in H₂O mittels Ultraschall eine ausgezeichnete Möglichkeit, um innerhalb kurzer Zeit die Aggregationstendenz festzustellen. Auffallend ist auch das unterschiedliche Aggregationsverhalten von Farbstoff **2b** in MeOH/H₂O-Gemischen je nach Bereitung des Aggregates: Gibt man zu der MeOH-Stammlösung 80 Vol.-% H₂O, so resultiert aus dem Monomerespektrum eine H-Bande. Gibt man zu der im Ultraschall bereiteten H₂O-Stammlösung 20 Vol.-% MeOH, so bleibt die J-Bande erhalten; die Abnahme der Intensität folgt in etwa dem *Lamber-Beer*'schen Gesetz. Möglicherweise handelt es sich bei der aus MeOH durch Zusatz von H₂O erhaltenen H-Bande um einen metastabilen Zustand; in endlicher Zeit könnte sich der Zustand mit H-Bande in den thermodynamisch stabileren Zustand mit J-Bande umwandeln. In der Tat ist eine solche Umwandlung bei Untersuchungen des Aggregationsverhaltens bei Farbstoff **2a** beobachtet worden. Löst man **2a** durch Erhitzen in H₂O, so erhält man ein ausgesprochenes H-Spektrum, das auch beim Erhitzen des in H₂O durch Ultraschall erhaltenen J-Aggregates zu beobachten ist. Durch 'Animpfen' mit einigen Tropfen MeOH ist die spontane Ausbildung der J-Bande zu beobachten, die nach ca. 24 h vollständig ist. Ohne 'Animpfen' zeigt sich nach wochenlangem Stehen ebenfalls die J-Bande.

Durch Variation des Donor-Teilchromophors bei grenzflächenaktiven Dimethinmerocyanin-sulfonaten wird gezeigt, dass *alle* über die 2-Position verknüpften Farbstoff-Systeme, die als Akzeptor-Teilchromophor eine cyclische Thioamid-Struktur (Rhodanin, Thiobarbitursäure) oder eine (Carbonyloxy)alkansulfonat-Struktureinheit besitzen, J-aggregieren; hingegen sind bei offenkettigen oder cyclischen Amiden bisher lediglich H-Aggregate bzw. Dimere beobachtet worden [19] [26]. Im Rahmen weiterer Untersuchungen sollen auch für den Akzeptor-Teilchromophor hinreichende und notwendige Bedingungen für die Ausbildung von J-Banden erarbeitet werden.

Diese Arbeit wurde vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Projekt Nr. 2.441-0.84) unterstützt.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Schmp. (nicht korrigiert): Heizblock. IR-Spektren: *PE 682* der Fa. *Perkin-Elmer*. UV/VIS-Spektren: *Lambda 5* der Fa. *Perkin-Elmer* und *Acta M IV* der Fa. *Beckman Instruments*; Angabe von λ_{\max} (ϵ [l·mol⁻¹·cm⁻¹]) in nm. ¹H-NMR-Spektren: *WM 250* der Fa. *Bruker*.

1. *Methylquartärsalze*. 4,5-Dihydro-2-methyl-3-octadecylthiazolium-perchlorat (**4f**). Es werden 11,13 g (25 mmol) 4-Chlorobenzolsulfonsäure-octadecylester [24] und 2,53 g (25 mmol) 4,5-Dihydro-2-methylthiazol 5 h bei 130° gerührt, auf 40° abgekühlt und mit einer Lsg. von 9 g NaClO₄ in 50 ml MeOH versetzt, kurz aufgekocht und langsam abkühlen lassen. Der blassgelbe Niederschlag wird abgesaugt, mit H₂O, MeOH und Et₂O gewaschen und getrocknet. Umkristallisation aus MeOH: 7,50 g (66%). Schmp. 87–96° (Zers.). Anal. ber. für C₂₂H₄₄ClNO₄S (454,1): C 58,19, H 9,77, N 3,08; gef.: C 58,19, H 9,84, N 3,13.

2. *Zwischenprodukte* 5. 2.1. 2-(2-Anilinovinyl)-1-octadecylchinolinium-perchlorat (**5e**). Es werden 34,35 g (175 mmol) *N,N'*-Diphenylformamidin unter Rühren bei 165° geschmolzen. Portionsweise werden innert 5 min 14,71 g

(25 mmol) 2-Methyl-1-octadecylchinolinium-(4-chlorobenzolsulfonat) (**4e**) [24] unter Rühren hinzugefügt und 10 min bei 165° gerührt. Die erkaltete Mischung wird mit Et₂O digeriert, abgesaugt und mehrfach mit Et₂O gewaschen. Es wird in MeOH heiss gelöst, von wenig Unlöslichem filtriert und das Filtrat mit einer Lsg. von 12 g NaClO₄ in 50 ml MeOH versetzt und gekühlt. Der gelbe Niederschlag wird abgesaugt, mit H₂O, MeOH und Et₂O gewaschen und getrocknet. Umkristallisation aus MeOH: 6,90 g (46%) gelbe Kristalle. Schmp. 109–113° (Zers.). IR (KBr): 2920s, 2850s (CH), 1645m, 1588s, 1565s. UV/VIS (MeOH): 441 (52700). Anal. ber. für C₃₅H₅₁ClN₂O₄ (599,3): C 70,15, H 8,58, N 4,67; gef.: C 70,23, H 8,58, N 4,91.

2.2. 2-(2-Anilino vinyl)-4,5-dihydro-3-octadecylthiazolium-perchlorat (**5f**). Es werden 3,00 g (15,3 mmol) N,N'-Diphenylformamidin unter Rühren bei 170° geschmolzen. Unter gutem Rühren wird 1,00 g (2,2 mmol) **4f** portionsweise innert 2 min hinzugefügt und die Mischung 15 min bei 170° gerührt. Die erkaltete Mischung wird in 100 ml CH₂Cl₂ aufgenommen, kurz aufgekocht und heiss filtriert. Das Filtrat wird auf 15 ml eingengt und mit 150 ml Et₂O versetzt. Der erhaltene Niederschlag wird abgesaugt, in MeOH heiss gelöst und von wenig Unlöslichem filtriert; das Filtrat wird mit einer Lsg. von 5 g NaClO₄ in 20 ml MeOH versetzt und gekühlt. Der gelbe Niederschlag wird abgesaugt, mit H₂O, MeOH und Et₂O gewaschen und getrocknet. Umkristallisation aus MeOH: 1,15 g (94%) gelbe Kristalle. Schmp. 127–129° (Zers.). IR (KBr): 2920s, 2845s (CH), 1645s, 1590s, 1565s. UV/VIS (MeOH): 366 (41 500), 284 (6400). Anal. ber. für C₂₉H₄₉ClN₂O₄S (557,2): C 62,51, H 8,86, N 5,03; gef.: C 62,3, H 8,8, N 5,1.

3. Merocyanine. 3.1. Merocyanin-ester **6**: Allgemeine Vorschrift. Methode A. Es werden 1,0 mmol Methylquartärsalz **4** und 1,6 mmol (Ethoxymethyliden)cianoessigsäure-ethylester in 5 ml EtOH in Gegenwart von 3 mmol AcOK 3,5 h unter Rückfluss gekocht. In die siedende Lsg. werden 7,5 ml EtOH und 5 ml H₂O gegeben. Der beim Erkalten erhaltene Niederschlag wird abgesaugt, mit H₂O und wenig EtOH gewaschen und getrocknet. Umkristallisation aus MeCN.

Methode B. Es werden 1 mmol (2-Anilino vinyl)-quartärsalz **5** und 10 mmol des entsprechenden Cyanoessigsäure-esters in 8,5 ml MeCN/1,5 ml NEt₃ unter Rückfluss gekocht. Der beim Erkalten erhaltene Niederschlag wird abgesaugt, mit H₂O und MeCN gewaschen und getrocknet. Umkristallisation aus MeCN.

3.1.1. 2-Cyano-4-(2,3-dihydro-3-octadecylbenzothiazol-2-yliden)-2-butensäure-methylester (**6a(Me)**). Nach Methode B aus 1,00 g (1,43 mmol) 2-(2-Anilino vinyl)-3-octadecylbenzothiazolium-(4-chlorobenzolsulfonat) (**5a**) [19] und 1,42 g (14,3 mmol) Cyanoessigsäure-methylester: 0,70 g (96%) orange-gelbe, verfilzte Nadeln. Schmp. 106–107°. IR (KBr): 2920s, 2845s (CH), 2200m (CN), 1690m (CO), 1550s, 1530s, 1220s. UV/VIS (MeOH): 452 (86000). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,88 (m, CH₃); 1,20–1,51 (m, 30 H); 1,75 (m, CH₂); 4,01 (m, CH₂); 3,81 (s, CH₃); 5,95 (d, J = 13, –CH=); 8,09 (d, J = 13, –CH=); 7,02–7,60 (m, 4 H). Anal. ber. für C₃₁H₄₆N₂O₂S (510,8): C 72,90, H 9,08, N 5,48, O 6,26, S 6,28; gef.: C 72,98, H 9,03, N 5,60, O 6,17, S 6,44.

3.1.2. 2-Cyano-4-(2,3-dihydro-3-octadecylbenzothiazol-2-yliden)-2-butensäure-ethylester (**6a(Et)**). Nach Methode A aus 4,70 g (7,9 mmol) 2-Methyl-3-octadecylbenzothiazolium-(4-chlorobenzolsulfonat) (**4a**) [24] und 2,14 g (12,6 mmol) (Ethoxymethyliden)cianoessigsäure-ethylester in 40 ml EtOH in Gegenwart von 2,33 g (23,7 mmol) AcOK: 3,70 g (89%) orange-gelbe Kristalle, identisch mit authentischem Material [24]. Schmp. 74–75°. IR (KBr): 2920s, 2845s (CH), 2195m (CN), 1695m (CO), 1550s, 1510s, 1220s. UV/VIS (MeOH): 452 (85000). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,88 (m, CH₃); 1,20–1,60 (m, 30 H); 1,82 (m, CH₂); 4,01 (m, CH₂); 1,34 (t, J = 7, CH₃); 4,27 (q, J = 7, CH₂); 5,94 (d, J = 13, –CH=); 8,08 (d, J = 13, –CH=); 7,00–7,70 (m, 4 H).

3.1.3. 2-Cyano-4-(2,3-dihydro-3-octadecylbenzoxazol-2-yliden)-2-butensäure-methylester (**6b**). Nach Methode B aus 3,0 g (4,4 mmol) 2-(2-Anilino vinyl)-3-octadecylbenzoxazolium-(4-chlorobenzolsulfonat) (**5b**) [19] und 4,4 g (44,4 mmol) Cyanoessigsäure-methylester: 1,8 g (83%) gelbe Kristalle. Schmp. 98–100°. IR (KBr): 2920s, 2845s (CH), 2200m (CN), 1695m (CO), 1580s, 1550s, 1225s. UV/VIS (MeOH): 415 (89000). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,88 (m, CH₃); 1,20–1,51 (m, 30 H); 1,76 (m, CH₂); 3,88 (m, CH₂); 3,81 (s, CH₃); 5,38 (d, J = 13, –CH=); 8,47 (d, J = 13, –CH=); 7,09–7,35 (m, 4 H). Anal. ber. für C₃₁H₄₆N₂O₃ (494,7): C 75,26, H 9,37, N 5,66, O 9,70; gef.: C 75,1, H 9,4, N 5,6, O 9,8.

3.1.4. 2-Cyano-4-(2,3-dihydro-3-octadecylbenzoselenazol-2-yliden)-2-butensäure-ethylester (**6c**). Nach Methode A aus 2,4 g (3,74 mmol) 2-Methyl-3-octadecylbenzoselenazolium-(4-chlorobenzolsulfonat) (**4c**) [24] und 1,0 g (5,91 mmol) (Ethoxymethyliden)cianoessigsäure-ethylester in 20 ml EtOH in Gegenwart von 1,1 g (11,2 mmol) AcOK: 2,0 g (94%) gelbe Kristalle, im IR identisch mit authentischem Material [24]. Schmp. 68–69° (Schmp. 83,5–85° [24]). IR (KBr): 2920s, 2845s (CH), 2200m (CN), 1695m (CO), 1550s, 1510s, 1215s. UV/VIS (MeOH): 456 (72000; [24]: (69 600)). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,88 (m, CH₃); 1,20–1,50 (m, 30 H); 1,68 (m, CH₂); 4,00 (m, CH₂); 1,36 (t, J = 7, CH₃); 4,27 (q, J = 7, CH₂); 6,14 (d, J = 13, –CH=); 7,92 (d, J = 13, –CH=); 7,00–7,70 (m, 4 H).

3.1.5. 2-Cyano-4-(3,3-dimethyl-1-octadecylindolin-2-yliden)-2-butensäure-ethylester (**6d**). Nach Methode A aus 15,1 g (25 mmol) 2,3,3-Trimethyl-1-octadecyl-3H-indolium-(4-chlorobenzolsulfonat) (**4d**) [24] und 6,8 g (40,2

mmol) (Ethoxymethyliden)cycanoessigsäure-ethylester in 125 ml EtOH in Gegenwart von 7,4 g (75,4 mmol) AcOK: 10,2 g (76%) gelbe Kristalle, identisch mit authentischem Material [24]. Schmp. 45–46°. IR (KBr): 2920s, 2845s (CH), 2210m (CN), 1700m (CO), 1565s, 1550s, 1540s, 1195s. UV/VIS (MeOH): 436 (63000). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,88 (m, CH₃); 1,15–1,60 (m, 30 H); 1,71 (m, CH₂); 3,82 (m, CH₂); 1,64 (s, 2 CH₃); 1,37 (t, J = 7, CH₃); 4,30 (q, J = 7, CH₂); 5,90 (d, J = 14, –CH=); 8,43 (d, J = 14, –CH=); 6,80–7,50 (m, 4 H).

Nach Methode B aus 5,66 g (8 mmol) 2-(2-Anilinovinyl)-3,3-dimethyl-1-octadecyl-3H-indolium-(4-chlorobenzolsulfonat) (**5d**) [19] und 9,05 g (80 mmol) Cyanoessigsäure-ethylester: 4,10 g (96%) gelbe Kristalle, identisch mit obigem Produkt.

3.1.6. 2-Cyano-4-(1-octadecylbenz[c,d]indol-2(1H)-yliden)-2-butensäure-ethylester (**6g**). Nach Methode A aus 4,0 g (7,7 mmol) 2-Methyl-1-octadecylbenz[c,d]indolium-perchlorat (**4g**) [18] und 2,1 g (12,4 mmol) (Ethoxymethyliden)cycanoessigsäure-ethylester in 40 ml EtOH in Gegenwart von 2,3 g (23,4 mmol) AcOK: 4,0 g (95%) rostbraune, verfilzte Nadeln mit grünem Oberflächenglanz. Schmp. 73–75°. IR (KBr): 2920s, 2845s (CH), 2200m (CN), 1700m (CO), 1590s, 1565s, 1540s, 1240s, 1200s. UV/VIS (MeOH): 522 (41000), 557 (40000). UV/VIS (DMSO): 528 (37000), 564 (36600). UV/VIS (CH₂Cl₂): 522 (41000), 557 (40000). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,88 (m, CH₃); 1,20–1,59 (m, 30 H); 1,80 (m, CH₂); 3,97 (m, CH₂); 1,39 (t, J = 7, CH₃); 4,34 (q, J = 7, CH₂); 6,27 (d, J = 13, –CH=); 8,92 (d, J = 13, –CH=); 6,88–8,23 (m, 6 H). Anal. ber. für C₃₆H₅₀N₂O₂ (542,8): C 79,66, H 9,28, N 5,16, O 5,89; gef.: C 79,8, H 9,6, N 5,2, O 6,1.

3.2. Merocyanin-carboxylate. Kalium-[2-cyano-4-(2,3-dihydro-3-octadecylbenzoselenazol-2-yliden)-2-butenat] (**7c**). In Anlehnung an [19] werden 2,0 g (3,5 mmol) **6c** und 0,6 g (10,7 mmol) KOH in 30 ml EtOH zum Sieden erhitzt, mit 10 ml H₂O versetzt und 2 h gekocht. Der beim Erkalten erhaltene gelbe Niederschlag wird abgesaugt, mit H₂O neutral gewaschen und getrocknet. Umkristallisation aus MeOH/CH₂Cl₂: 1,9 g (93%) gelbe Nadeln. Schmp. 165–207° (Zers.). IR (KBr): 2920s, 2845s (CH), 2195m (CN), 1590s, 1540s, 1470m, 1360s, 1320s, 1210s. UV/VIS (DMSO): 456 (58000). ¹H-NMR ((D₆)DMSO): 0,84 (m, CH₃); 1,10–1,50 (m, 30 H); 1,64 (m, CH₂); 3,92 (m, CH₂); 5,80 (d, J = 12, –CH=); 7,42 (d, J = 12, –CH=); 7,00–7,75 (m, 4 H). Anal. ber. für C₃₀H₄₃KN₂O₂Se (581,7): C 61,94, H 7,45, N 4,82, O 5,50; gef.: C 62,0, H 7,5, N 4,7, O 5,4.

3.3. Merocyanin-(carbonyloxy)alkansulfonate **3**. 3.3.1. Kalium-{3-[2-cyano-4-(2,3-dihydro-3-octadecylbenzothiazol-2-yliden)-2-butenoyloxy]propansulfonat} (**3a(3)**). In Anlehnung an [19] werden 600 mg (1,12 mmol) Kalium-[2-cyano-4-(2,3-dihydro-3-octadecylbenzothiazol-2-yliden)-2-butenat] (**7a**) [19] und 1500 mg (12,3 mmol) 1,3-Propansulton 30 min bei 80° zusammengeschmolzen. Der Schmelzkuchen wird in 10 ml MeCN suspendiert und 3,5 h gekocht. Nach Erkalten wird zur Trockene eingedampft und der Rückstand aus MeOH umkristallisiert: 560 mg (76%) gelbe Kristalle. Schmp. 187–195° (Zers.). IR (KBr): 2920s, 2845s (CH), 2200m (CN), 1690m (CO), 1550s, 1510s, 1220s. UV/VIS (HCONH₂): 458 (77000). UV/VIS (HCONH₂/H₂O 1:1): 497 (159000). ¹H-NMR ((D₆)DMSO): 0,84 (m, CH₃); 1,20–1,50 (m, 32 H); 1,74 (m, CH₂); 2,50 (m, CH₂); 4,18 (m, CH₂O, CH₂N); 5,91 (d, J = 13, –CH=); 7,94 (d, J = 13, –CH=); 7,10–7,93 (m, 4 H). Anal. ber. für C₃₃H₄₉KN₂O₅S₂ (657,0): C 60,33, H 7,52, N 4,26, O 12,18; gef.: C 60,8, H 7,8, N 4,0, O 11,8.

3.3.2. Kalium-{4-[2-cyano-4-(2,3-dihydro-3-octadecylbenzoselenazol-2-yliden)-2-butenoyloxy]butansulfonat} (**3e(4)**). Es werden 1,10 g (1,89 mmol) **7c** und 2,72 g (2,20 mmol) 1,4-Butansulton in 20 ml MeCN/5 ml Dioxan 3,5 h gekocht. In der Siedehitze werden 15 ml H₂O hinzugefügt. Der beim Abkühlen erhaltene grün-gelbe Niederschlag wird abgesaugt und aus MeOH/CH₂Cl₂ umkristallisiert: 1,10 g (81%) kanariengelbe Kristalle. Schmp. 162–167° (Zers.). IR (KBr): 2920s, 2845s (CH), 2200m (CN), 1690m (CO), 1550s, 1515s, 1215s. UV/VIS (HCONH₂): 462 (73000). UV/VIS (HCONH₂/H₂O 1:1): 506 (160000), 470 (21000). ¹H-NMR ((D₆)DMSO): 0,85 (m, CH₃); 1,10–1,90 (m, 36 H); 2,40–2,60 (m, CH₂SO₃⁻); 4,00–4,35 (m, CH₂O, CH₂N); 6,10 (d, J = 13, –CH=); 7,10–8,10 (m, 5 H). Anal. ber. für C₃₄H₅₁KN₂O₅Se·0,2 H₂O (721,5): C 56,60, H 7,18, N 3,88, O 11,53, S 4,44; gef.: C 56,5, H 7,2, N 3,8, O 11,4, S 4,4.

3.4. Merocyanin-benzolsulfonate **2**. Die spektroskopischen Daten sowie das Aggregationsverhalten der hergestellten Farbstoffe sind in Tab. 3 zusammengestellt.

3.4.1. Kalium-{4-[5-(2-(3,3-dimethyl-1-octadecylindolin-2-yliden)ethyliden)-4-oxo-2-thioxothiazolidin-3-yl]benzolsulfonat} (**2d**). Es werden 980 mg (1,38 mmol) 2-(2-Anilinovinyl)-3,3-dimethyl-1-octadecyl-3H-indolium-(4-chlorobenzolsulfonat) (**5d**) [19] und 450 mg (1,38 mmol) Kalium-[4-(4-oxo-2-thioxo-thiazolidin-3-yl)benzolsulfonat] (**8**) [19] in 8 ml MeCN in Gegenwart von 2 ml NEt₃ 6 h gekocht. Der beim Erkalten erhaltene ziegelrote Niederschlag wird abgesaugt, mit MeCN und EtOH gewaschen und getrocknet. Umkristallisation aus EtOH/MeCN: 920 mg (87%) ziegelrote Kristalle mit grünem Oberflächenglanz. Schmp. 270–280° (Zers.). IR (KBr): 2920s, 2845s (CH), 1695w (CO), 1550s 1465m, 1383m, 1235s, 1155s. Anal. ber. für C₃₉H₅₃KN₂O₄S₃·0,9 H₂O (765,3): C 61,20, H 7,22, N 3,66, O 10,24; gef.: C 60,95, H 7,21, N 3,78, O 10,1.

3.4.2. Kalium-{4-[5-(2-(1-octadecylchinolin-2(1H)-yliden)ethyliden)-4-oxo-2-thioxothiazolidin-3-yl]benzolsulfonat} (**2e**). Es werden 600 mg (1 mmol) **5e** und 330 mg (1 mmol) **8** [19] in 15 ml MeCN in Gegenwart von 2 ml

NEt₃ 6 h gekocht. Der beim Erkalten erhaltene DC-reine Niederschlag wird mit einer Lsg. von 1 g AcOK in 10 ml MeOH bei 25° verrührt, abgesaugt, mit wenig MeOH sowie mit Et₂O gewaschen und getrocknet: 750 mg (96%) rotviolett Pulver mit grünem Oberflächenglanz. Schmp. 260–268° (Zers.). IR (KBr): 2920s, 2845s (CH), 1680w (CO), 1535s, 1435m, 1370m, 1220s, 1155s. Anal. ber. für C₃₈H₄₉KN₂O₄S₃ · 2,5 H₂O (778,1): C 58,66, H 6,99, N 3,60, O 13,36; gef.: C 58,5, H 6,6, N 3,7, O 13,5.

3.4.3. Kalium-{4-[5-(2-(3-octadecylthiazolidin-2-yliden)ethyliden)-4-oxo-2-thioxothiazolidin-3-yl]benzolsulfonat} (2f). Es werden 840 mg (1,5 mmol) **5f** und 490 mg (1,5 mmol) **8** [19] in 8 ml MeCN in Gegenwart von 2 ml NEt₃ 6 h gekocht. Nach einiger Zeit beginnt sich ein Niederschlag abzuschleiden, der auf Zusatz von 2 ml MeOH wieder in Lsg. geht. Der beim Erkalten erhaltene DC-reine Niederschlag wird abgesaugt, mit MeCN und Et₂O gewaschen und getrocknet. Umkristallisation aus MeCN/MeOH: 640 mg (61%) rotbraune Kristalle mit grünem Oberflächenglanz. Schmp. 240–262° (Zers.). IR (KBr): 2920s, 2845s (CH), 1685w (CO), 1525s, 1335m, 1220s, 1155s. Anal. ber. für C₃₂H₄₇KN₂O₄S₄ · 0,7 H₂O (703,7): C 54,62, H 6,93, N 3,98, O 10,69; gef.: C 54,5, H 6,7, N 4,1, O 10,7.

3.4.4. Kalium-{4-[5-(2-(1-octadecylbenz[c,d]indol-2(1H)-yliden)ethyliden)-4-oxo-2-thioxothiazolidin-3-yl]benzolsulfonat} (2g). Die Lsg. von 2,60 g (5 mmol) 2-Methyl-1-octadecylbenz[c,d]indolium-perchlorat (**4a**) [18] in 30 ml CH₂Cl₂ und von 5,90 g (30 mmol) *N,N'*-Diphenylformamidin in 20 ml CH₂Cl₂ werden zusammengegossen und 1 d bei 25° im verschlossenen *Erlenmeyer*-Kolben gerührt. Es wird auf 10 ml eingengt und mit 100 ml Et₂O versetzt. Nach 2 h Rühren bei 25° wird der erhaltene Niederschlag abgesaugt und mit Et₂O gewaschen und getrocknet: 1,60 g (2,57 mmol, 51%) rostbraunes pulvriges 2-(2-Anilino vinyl)-1-octadecylbenz[c,d]indolium-perchlorat (**5g**), das ohne weitere Charakterisierung mit 0,84 g (2,57 mmol) **8** [19] in 8 ml MeCN in Gegenwart von 2 ml NEt₃ 6 h gekocht wird. In die siedende Lsg. wird eine Lsg. von 300 mg AcOK in 10 ml MeOH gegeben. Der beim Abkühlen erhaltene Niederschlag wird abgesaugt, mit MeOH, MeCN und Et₂O gewaschen und getrocknet. Umkristallisation aus Dioxan/MeCN: 1,35 (66%) dunkelblaues Pulver mit Oberflächenglanz. Schmp. 251–265° (Zers.). IR (KBr): 2920s, 2845s (CH), 1690w (CO), 1585m, 1550s, 1230s, 1160s. Anal. ber. für C₄₀H₄₉KN₂O₄S₃ · 2,2 H₂O (796,7): C 60,30, H 6,76, O 12,45; gef.: C 60,4, H 6,3, O 12,7.

3.4.5. Kalium-{4-[5-(2-(1-octadecylchinolin-4(1H)-yliden)ethyliden)-4-oxo-2-thioxothiazolidin-3-yl]benzolsulfonat} (2h). Es werden 1,18 g (2 mmol) 4-Methyl-1-octadecylchinolinium-(4-chlorobenzolsulfonat) (**4h**) [24] und 1,18 g (6 mmol) *N,N'*-Diphenylformamidin 1 h bei 140° zusammengeschmolzen. Nach Erkalten wird der Schmelzkuchen mit Et₂O digeriert und mit 1 ml MeOH versetzt. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit Et₂O gewaschen und getrocknet: 0,59 g (0,85 mmol, 43%) oranges, pulvriges 4-(2-Anilino vinyl)-1-octadecylchinolinium-(4-chlorobenzolsulfonat) (**5h**), das ohne weitere Charakterisierung mit 0,28 g (0,85 mmol) **8** [19] in 8 ml MeCN in Gegenwart von 2 ml NEt₃ 6 h gekocht wird. In die siedende Lsg. wird eine Lsg. von 500 mg AcOK in 10 ml MeOH gegeben. Der beim Erkalten erhaltene Niederschlag wird abgesaugt, mit MeOH und Et₂O gewaschen und getrocknet. Umkristallisation aus MeOH/CH₂Cl₂: 0,51 g (80%) blauviolett Pulver mit grünem Oberflächenglanz. Schmp. 185–190° (Zers.). IR (KBr): 2920s, 2845s (CH), 1675w (CO), 1620m, 1510s, 1390m, 1215s, 1140s. Anal. ber. für C₃₈H₄₉KN₂O₄S₃ · 0,8 H₂O (747,5): C 61,06, H 6,82, N 3,75; gef.: C 61,03, H 6,79, N 3,95.

4. UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen zur Aggregatbildung. Alle UV/VIS-Messungen erfolgen in einer auf 25° thermostatisierten Küvette. Bei allen Messungen wird bidest. H₂O verwendet. Die Stammlsg. des zu untersuchenden Farbstoffes wird mit dem entsprechenden Volumen H₂O verdünnt und nach Umschütteln im Ultraschallbad 10 min entgast. Zur Untersuchung des Aggregationsverhaltens in H₂O wird der entsprechende Farbstoff mittels 30 min Behandlung im Ultraschallbad in 'Lösung' gebracht. Zur Überprüfung des *Lambert-Beer*'schen Gesetzes bei J-Aggregaten in wässr. Lsg. wird die Stammlsg. mit dem entsprechenden Volumen H₂O verdünnt und nach Umschütteln 10 min im Ultraschallbad entgast.

5. Untersuchung des J-Aggregates von **3a(4)** mittels Ultrazentrifugation [30]. Zur Bestimmung des Aggregationsgrades wird die anal. Ultrazentrifuge *Beckman*, *Model E*, verwendet. Die Messungen erfolgen in einer 12-mm-Doppelkammerzelle aus *Epon* mit Hilfe eines *An-D*-Rotors. Die Sedimentationsgeschwindigkeit wird optisch über die Absorption bestimmt und mit Hilfe eines photoelektrischen Schreibsystems aufgezeichnet. Konzentration von **3a(4)**: $c = 3,5 \mu\text{g ml}^{-1}$ ($5,08 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$); *O. D.* ca. 1; Temp. 20°. Bei 8000 rpm ($\approx 5000 g$) sedimentiert eine hoch disperse Fraktion bei der Wellenlänge von 494 nm; die *O. D.* beträgt ca. 0,4 (Sedimentationskonstante \bar{s} im Durchschnitt ca. 1500). Es liegt eine extrem hohe Verteilung von schätzungsweise 40–5000 \bar{s} vor. Die 5000- \bar{s} (und grösser?)-Species kann vor Erreichen des Zellenbodens bei 8000 rpm innerhalb einer kurzen Zeitspanne registriert werden; die Menge dieser Species beträgt ca. 20% der Gesamtkonzentration. Die 40- \bar{s} -Species lässt sich bei 32000 rpm (ca. 70000 *g*) bestimmen. Sie liegt in sehr kleiner Menge (2–5%) vor. Keine weiteren Species werden bei höheren Umdrehungen des Rotors festgestellt. Bei 52000 rpm ist die gesamte Farbstoffmenge sedimentiert. Im gesamten UV/VIS-Bereich ist keine Absorption mehr zu beobachten.

In 0,15M KCl sowie in 50% D₂O ($\rho = 1,05$) werden ähnliche Resultate erhalten.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Scheibe, *Angew. Chem.* **1936**, 49, 563.
[2] G. Scheibe, *Angew. Chem.* **1937**, 50, 51.
[3] G. Scheibe, *Angew. Chem.* **1937**, 50, 212.
[4] E. E. Jelley, *Nature (London)* **1936**, 138, 1009.
[5] E. E. Jelley, *Nature (London)* **1937**, 139, 631.
[6] G. Scheibe, R. Müller, R. Schiffmann, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* **1941**, 49, 324.
[7] L. G. S. Brooker, F. L. White, to Eastman Kodak Co., U.S. Pat. 2493747 (10.1.1950) (*Chem. Abstr.* **1950**, 44, 7683 i).
[8] L. G. S. Brooker, G. H. Keyes, to Eastman Kodak Co., U.S. Pat. 2493748 (10.1.1950) (*Chem. Abstr.* **1950**, 44, 9282 d).
[9] W. West, B. H. Carroll, D. Whitcomb, *J. Phys. Chem.* **1952**, 56, 1054.
[10] W. West, B. H. Carroll, in 'The Theory of Photographic Process', Eds. C. E. K. Mees und T. H. James, The Mac Millan Company, New York-London, 1966.
[11] G. De W. Anderson, in 'Scientific Photography', 'Proc. Internat. Colloqu. Liège 1959', Pergamon Press, London, 1962.
[12] E. B. Lifschitz, *Zh. Nauchn. Prikl. Fotogr. Kinematogr.* **1961**, 6, 64.
[13] J. Brunken, E. J. Poppe, *Veröff. wiss. Photolab. Wolfen* **1965**, 10, 101.
[14] E. J. Poppe, *Veröff. wiss. Photolab. Wolfen* **1965**, 10, 115.
[15] F. Mizutani, S. Iijima, K. Tsuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, 55, 1295.
[16] Jap. Research Inst. for Photosensitizing Dyes Co., Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 5863756 (15.4.1983) (*Chem. Abstr.* **1983**, 99, 159951 b).
[17] H. Balli, A. Wegmann, 8. Internat. Farbensymposium, Baden-Baden, 1982.
[18] A. Wegmann, Dissertation, Universität Basel, 1981.
[19] E. Langhals, H. Balli, *Helv. Chim. Acta* **1985**, 68, 1782.
[20] S. Iijima, F. Mizutani, Y. Tanaka, K. Sasaki, K. Tsuda, *Kenkyu Hokoku – Sen'i Kobunshi Zairyo Kenkyusho* **1984**, 143, 11 (*Chem. Abstr.* **1986**, 105, 154665 u).
[21] Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 57196143 (2.12.1982) (*Chem. Abstr.* **1983**, 98, 217774 p).
[22] H. Hamaguchi, K. Kamogawa, *Appl. Spectrosc.* **1986**, 40, 564.
[23] C. Ishimoto, H. Tomimuro, J. Seto, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 49, 1677.
[24] J. Sondermann, *Liebigs Ann. Chem.* **1971**, 749, 183.
[25] L. G. S. Brooker, G. H. Keyes, R. H. Sprague, R. H. van Dyke, E. van Lare, G. van Zandt, F. L. White, H. W. J. Cressman, S. G. Dent, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 5332.
[26] M. Kussler, H. Balli, in Vorbereitung.
[27] A. H. Herz, *Phot. Sci. Eng.* **1974**, 18, 323.
[28] G. Scheibe, *Kolloid-Z.* **1938**, 82, 1.
[29] H. Ecker, *Kolloid-Z.* **1940**, 92, 35.
[30] A. Lustig, Privatmitteilung (Biozentrum, CH-4056 Basel).
[31] S. S. Malhotra, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1960**, 3812.
[32] a) Th. Förster, *Naturwissenschaften* **1946**, 33, 166; b) Th. Förster, in 'Modern Quantum Chemistry', Ed. O. Sinanoglu, Academic Press, New York, 1965, Vol. III, S. 93–137; c) Th. Förster, 'Fluoreszenz Organischer Verbindungen', Vandenhoeck-Ruprecht, Göttingen, 1951, S. 256ff.
[33] F. Dietz, M. Kaiser, *J. Signalaufzeichnungsmaterialien* **1982**, 10, 321.