

# Fortschritte auf dem Gebiete der Sensibilisierungsfarbstoffe für photographische Halogensilber-Emulsionen\*)

Von Dr. PAUL KAINRATH

Aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Dr. C. Schleussner-Fotowerke G.m.b.H., Frankfurt a. M.

1. Trimethincyanine
2. Polymethin-Farbstoffe mit längerer Kette
3. Merocyanine

4. Merocyanine höhere Ordnung
5. Andere neuere Gruppen von Polymethin-Farbstoffen

Die immer höheren Anforderungen, die an die Farbempfindlichkeit der photographischen Materialien gestellt werden, hat zu einem noch vor wenigen Jahren unvorstellbaren Ausbau der Chemie der Sensibilisierungsfarbstoffe geführt. Besonders in den letzten 5—10 Jahren sind immer weitere Farbstoffklassen als geeignet für diesen Zweck erkannt worden. Nicht zuletzt haben auch hier, wie auf dem Gesamtgebiet der Photochemie, die Bedürfnisse des modernen Farbfilms befruchtend gewirkt, stellt doch das mehrschichtige Material Ansprüche an eine genaue Abstimmung der Sensibilisierung der einzelnen Schichten, die noch vor 15 Jahren schlechterdings unerfüllbar gewesen wären. Auch diese letzte Fortentwicklung fand praktisch ausschließlich in den Forschungsstätten der einschlägigen Industrie statt. Es ist aber zu hoffen, daß in Zukunft auch die rein wissenschaftlichen Institute dieses Problem bearbeiten werden, da hier noch sehr viele Fragen, auch rein synthetischer Natur, ihrer Aufklärung harren. Die Fachliteratur ist fast ausschließlich in Patentschriften zu suchen, die dem Nichtfachmann kaum zu Gesicht kommen. Selbst in den letzten Auflagen von Lehrbüchern der organischen Chemie finden sich höchstens ein paar Zeilen über Sensibilisierungsfarbstoffe, die bestenfalls den Stand vor 20—30 Jahren wiedergeben, obwohl andere, minder interessante Farbstoffklassen z. T. recht ausführlich beschrieben sind. Der Einblick aber, den die Patentschriften geben, ist natürlich nur unvollständig, da die einzelnen Anmelder aus naheliegenden Gründen ihre Trümpfe verdeckt halten.

Aus der großen Anzahl der Farbstoffe, die durch die betreffenden Patente erfaßt werden, genügen nur ganz wenige den letzten Anforderungen der Praxis. Der Grund hierfür ist in den Eigenheiten der photographischen Emulsionen zu suchen. Die Mehrzahl der Farbstoffe beeinflußt die Eigenschaften der Emulsion irgendwie ungünstig.

An gute Sensibilisatoren stellt man verschiedene Anforderungen, die oft nur sehr schwer miteinander vereinbar sind. Die Grundbedingung, nämlich die Wirksamkeit in einem je nach dem Zweck verschiedenen Spektralbereich, läßt sich noch am leichtesten verwirklichen. Sie ist im wesentlichen bedingt durch die Absorption der Farbstofflösung, die ihrerseits von der Konstitution abhängt. Sie ist gegen die Absorption meist um etwa 20 m $\mu$  gegen die längeren Wellen zu verschoben. Es sind aber neuerdings auch abnorme Fälle bekanntgeworden, wo diese Verschiebung bis zu 200 m $\mu$  beträgt<sup>1)</sup>. Es handelt sich hierbei um an sich farblose substituierte Rhodanin-Derivate, die aber trotzdem einer Halogensilber-Emulsion eine zusätzliche Empfindlichkeit gegen grüne und gelbe Strahlen zu verleihen vermögen. Im allgemeinen läßt sich aber auf Grund einer bekannten Konstitution des Sensibilisators der mögliche Sensibilisierungsbereich hinreichend vorhersagen. Nicht minder wichtig ist eine ausreichende Intensität der Sensibilisierung; hierüber ist eine Vorhersage nicht mehr mit genügender Sicherheit möglich. Es ist weiterhin bekannt, daß photographische Emulsionen äußerst empfindliche Systeme darstellen, bei denen schon sehr geringe Zusätze ungeeigneter Substanzen katastrophale Folgen haben können. Natürlich dürfen brauchbare Sensibilisatoren keinen derartigen Einfluß ausüben; sie sollen womöglich alle photographischen Eigenschaften verbessern. Die sog. Allgemeinempfindlichkeit, das ist die Empfindlichkeit gegen mittleres Sonnenlicht, soll gesteigert, die Gradation und die Haltbarkeit verbessert werden. Der Schleier, worunter man die Schwärzung versteht, die ein Entwickler in der unbelichteten Emulsion erzeugt, muß möglichst gering bleiben. In der Praxis ist man meist gezwungen, Kompromisse zu schließen. Man wird z. B. bei hoher Wirksamkeit eine erträgliche Verminderung der Haltbarkeit und vielleicht sogar noch ein geringes Ansteigen des Schleierwertes in Kauf nehmen. Da den Emulsionen außer dem Sensibilisator meist noch andere Stoffe zugesetzt werden, z. B. Stabilisatoren, Notzmittel,

bakterizide Substanzen, Farbkomponenten u. dgl., die häufig dessen Wirksamkeit beeinträchtigen, muß auch hierauf gebührend Rücksicht genommen werden. Es ist z. B. bis heute nicht gelungen, Sensibilisatoren für das hohe Infrarot zu finden, die nicht gleichzeitig die Haltbarkeit der damit versetzten Emulsionen stark vermindern. Derartige Platten und Filme kann man nur unter starker Kühlung versenden.

Die Unmöglichkeit, einigermaßen sichere Vorhersagen über das gesamte photographische Verhalten eines Sensibilisators bekannter Struktur zu machen, geht so weit, daß ganz nahe verwandte Farbstoffe hierin völlig verschieden sind, obgleich ihre Absorptionsspektren keine nennenswerten Unterschiede aufweisen. Darin kann der Hauptgrund gesehen werden, warum in den einschlägigen Laboratorien eine so große Anzahl von Sensibilisierungsfarbstoffen dargestellt wurde und wird. Die meisten Farbstoffe haben bei der praktischen Erprobung mehr oder weniger versagt, und nur ganz wenige waren brauchbar. Demgegenüber spielen die Schwierigkeiten, die die Darstellung einzelner Farbstoffe in präparativer Hinsicht bereiten, nur eine untergeordnete Rolle, da die zur Sensibilisierung erforderlichen Mengen sehr gering sind. Genügen doch bei hochwirksamen modernen Sensibilisatoren bereits etwa 3 bis 30 mg zur Erzielung der optimalen Farbenempfindlichkeit von 1 l Halogensilber-Emulsion. Damit kann man aber etwa 4 m<sup>2</sup> Film oder 88 Rollfilme im Format 6×9 cm erzeugen. Auf einem Negativ im Format 6×9 cm befinden sich also weniger als 0,04 mg des Farbstoffes.

Den verschiedenen Zwecken der Photographie entsprechend benötigt man heute Sensibilisatoren für die verschiedensten Spektralbereiche.

Der Vollständigkeit halber sei hier erwähnt, daß die sog. Eigenempfindlichkeit der nichtsensibilisierten Halogensilber-Emulsion bis etwa 510 m $\mu$  mit einem Maximum bei rd. 450 m $\mu$  reicht. Daneben besteht noch eine Empfindlichkeit gegen das längere Ultraviolett und gegen Röntgenstrahlen. Für alle längerwelligen Strahlen muß das Material in geeigneter Weise sensibilisiert werden. Die oberste erreichte Grenze der Sensibilisierung dürfte derzeit bei etwa 1300 m $\mu$ , also weit im Infrarot liegen.

Von einem guten panchromatischen Farbstoff verlangt man, daß er der Halogensilber-Emulsion eine Empfindlichkeit gegen Licht verschiedener Wellen verleiht, die der des menschlichen Auges möglichst entspricht. Ein orthochromatischer Farbstoff dagegen darf nur eine Empfindlichkeit gegen den grünen und gelben Teil des Spektrums hervorrufen. Für die Zwecke des Farbfilms werden besonders hohe Anforderungen an die Sensibilisierung gestellt. Es muß hier scharf zwischen dem Aufnahmematerial, wozu der Negativ- und der Umkehrfilm gehören, und dem Kopiermaterial unterschieden werden. Für das erste wird ein Rotsensibilisator benutzt, der eine zusätzliche Empfindlichkeit von ~530 bis 700 m $\mu$  mit einem Maximum bei etwa 650 m $\mu$  verleiht, also eine sog. Grünlucke aufweist, die dann durch den Grünsensibilisator der mittleren Bildschicht ausgefüllt wird. Dessen Bereich liegt zwischen 480 und 600 m $\mu$  und sein Maximum bei 550 m $\mu$ . Man sieht also, daß sich die Empfindlichkeitsbereiche der drei Bildschichten stark überschneiden. Für das Kopiermaterial wünscht man hingegen eine möglichst große Selektivität der Farbempfindlichkeit der Einzelschichten. Die Maxima der hierfür geeigneten Sensibilisatoren müssen den Maxima der Absorption der Bildfarbstoffe des Negativs entsprechen. Eine Überschneidung ist unerwünscht. Für ein anderes farbenphotographisches Verfahren verlangt man wiederum Entwicklerbeständigkeit der Sensibilisatoren, d. h. sie sollen nach der Erstentwicklung ihre Wirksamkeit beibehalten haben, um eine selektive Nachbelichtung jeder einzelnen Schicht zum Zwecke der Bildumkehrung zu ermöglichen. Für Luftbildzwecke wird hohe Rotempfindlichkeit, bei gleichzeitig gedämpfter Blauempfindlichkeit verlangt, während zur Aufnahme des Röntgenschirmbildes eine sehr hohe Grünempfindlichkeit und völlige Indifferenz gegen rotes Licht, entsprechend der Farbe des Schirmbildes, zweckmäßig ist. Daneben gibt es noch zahlreiche Fälle einer

\*) Die Zeitverhältnisse haben das Erscheinen dieser Arbeit solange verzögert, daß der darin geschilderte Stand der Technik heute zum Teil überholt sein dürfte, um so mehr als ja in den letzten Jahren des Krieges Berichte über neue ausländische Verfahren kaum mehr nach Deutschland gelangt sind. Es ist beabsichtigt, so bald als möglich diese neuesten Ergebnisse in einer gesonderten Arbeit nachzutragen.

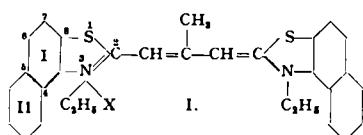
<sup>1)</sup> D. R. P. 727595.

anderen Sensibilisierung, die aber nur für Spezialzwecke durchgeführt wird (z. B. Spektralplatten).

Es kann heute festgestellt werden, daß alle brauchbaren Sensibilisatoren zu den Polymethin-Farbstoffen u. zw. zu der Gruppe der sog. Cyanin-Farbstoffe im weiteren Sinn gehören. Alle nicht hierhergehörenden Farbstoffe, wie z. B. Erythrosin, besitzen keine Bedeutung mehr. Einige Übersichten der deutschen Fachliteratur<sup>2,3)</sup> geben einen Einblick in die Entwicklung dieser Farbstoffklasse bis zum Jahre 1940. Besonders die ausgezeichnete Zusammenfassung von J. Götz u. H. Socher<sup>4)</sup> vermittelt ein anschauliches Bild von der Mannigfaltigkeit der Cyanine und vor allem der Methoden zu ihrer Herstellung. Die Kenntnis dieser Arbeit darf für die weiteren Ausführungen vorausgesetzt werden.

Zur Herstellung von Cyaninen sind mit Erfolg die verschiedensten Heterocyclen herangezogen worden. Gemeinsam ist ihnen allen ein quaternäres Stickstoff-Atom und in den meisten Fällen eine hierzu  $\alpha$ - oder seltener  $\gamma$ -ständige Methyl-Gruppe, die unter dem Einfluß des quaternären Stickstoffs reaktionsfähig wird. Die wichtigsten Vertreter sind: Oxazole, Thiazole, Selenazole, Imidazole und Pyridin-Derivate, sowie die entsprechenden hydrierten Ringsysteme, wie z. B. die Thiazolidine. Aber auch 1,3,4-Thiodiazol, Oxadiazol und Selenodiazol werden in Patentschriften<sup>5)</sup> erwähnt. Es ist klar, daß auch die verschiedensten Substitutionsprodukte dieser Heterocyclen eingesetzt werden, wozu vor allem die mehrkernigen Ringsysteme mit orthokondensierten Benzol- oder gar Naphthalin-Ringen zu rechnen sind. Man gelangt so zu den Ringsystemen des Benzoxazols,  $\alpha$ -,  $\beta$ -, und  $\beta$ , $\beta'$ -Naphthoxazols, Benzthiazols,  $\alpha$ -,  $\beta$ -, und  $\beta$ , $\beta'$ -Naphthothiazols, Benzselenazols, Benzimidazols, Chinolins, aber auch des 3,3-Dimethyl-indolenins und Chinoxalins. Es würde zu weit führen, über die Darstellungsmethoden solcher Verbindungen zu sprechen. Die Möglichkeit, weitere Substituenten in die Benzol-Ringe dieser Verbindungen in beliebiger Stellung und Anzahl einzuführen, steigert die Anzahl der darstellbaren Farbstoffe weiter sehr erheblich. Als Substituenten kommen hauptsächlich Alkyl-, Aryl-, Alkoxy- und Amino-Gruppen in Betracht, die letzteren meist in Form ihrer Dialkylamino-Derivate. Halogene scheinen nicht so vorteilhaft zu sein, während bei der Einführung von Nitro-Gruppen das Sensibilisierungsvermögen vollständig verloren geht; der Sensibilisator wird zum Desensibilisator. Die Stellung der Substituenten ist hierbei von allergrößtem Einfluß, vor allem auf die Güte der Sensibilisierung. Z. B. verstärken in 7,7'-Stellung befindliche Methyl-Gruppen bei Benzthiotrimethincyaninen das für viele Farbstoffe dieser Klasse charakteristische Minimum im Grünen bis zur Grün-lücke. Die isomeren 4,4'-substituierten Farbstoffe zeigen diese Lücke aber nicht.

Die Heterocyclen werden in Form ihrer Quaternärsalze verwendet. An die Stelle der früher bevorzugten Jodäthylate sind jetzt mit Vorteil in den meisten Fällen die leichter löslichen Dialkylsulfate oder p-Toluol-alkylsulfonate getreten, deren Herstellung zudem bequemer ist, da sie nicht das lästige Arbeiten im Einschmelzrohr oder Autoklaven erfordern. Es genügt längeres Erhitzen molekularer Mengen des Heterocyclus mit dem Quaternisierungsmittel auf 100 bis 130°. Es ist allerdings nicht gleichgültig, welches Quaternärsalz für die Darstellung eines Farbstoffes verwendet wird, da häufig der Verlauf der Reaktion hiervon abhängig ist. Z. B. gelingt die Darstellung des Farbstoffs I nur bei Verwendung des p-Toluol-äthylsulfonats, nicht aber über das Jodäthylat<sup>6)</sup>. Die Darstellung des isomeren Farbstoffes, der sich vom  $\alpha$ -Naphthothiazol ableitet (Benzolring II in 6,7-Stelle angegliedert) gelingt dagegen auch glatt über das Jodäthylat.



In der Praxis hat es sich erwiesen, daß die Trimethincyanine

<sup>1)</sup> W. Dieterle, Mitteil. wiss. Zentr. Lab. Agfa, Bd. 6, S. 1 [1939].

<sup>2)</sup> K. Meyer in: Fortschritte der Photographie. Bd. 5 der Ergebn. angew. physik. Chemie, S. 180, Leipzig 1938.

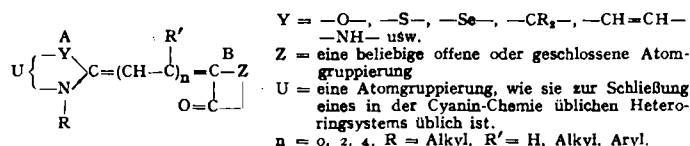
<sup>3)</sup> Zum Problem der Sensibilisierung des Halogensilbers durch Cyaninfarbstoffe. Beih. Z. Ver. dtsh. Chemiker, A: Angew. Chem., B: Chem. Fabrik Nr. 40 [1940]; Auszug diese Ztschr. 53, 499 [1940].

<sup>4)</sup> Oest. Pat. 146471 u. 149971. D.R.P. 730394. Schw. P. 214922.

<sup>5)</sup> D.R.P. 730721.

oder Carbocyanine bezüglich ihrer sensibilisierenden Eigenschaften allen anderen bekannten Typen von Cyaninen, ganz zu schweigen von allen nicht zu den Cyaninen im weiteren Sinn gehörenden Farbstoffen, glatt überlegen sind. Eine Ausnahme bilden hier nur die Polymethin-Farbstoffe mit einer längeren Polymethin-Kette, die Penta- bis Undecamethin-Farbstoffe, die für die Zwecke der Infrarotphotographie unentbehrlich geworden sind. Hier hat sich der Stand der Technik gegenüber 1940 nicht wesentlich geändert. Es sind lediglich einige neue Darstellungsmethoden für unsymmetrische in der Methin-Kette substituierte Farbstoffe beschrieben worden, auf die weiter unten kurz eingegangen werden soll. Ähnliches gilt für die Herstellung der bereits oben erwähnten Polymethin-Farbstoffe mit längerer Kette.

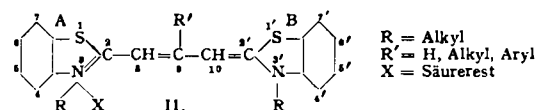
Nach 1935 ist nun neben den eigentlichen Cyanin-Farbstoffen mit einer ungradzahligen Polymethin-Kette und einem quaternären Stickstoff-Atom eine als Merocyanine bezeichnete neue Farbstoffklasse aufgetreten, deren Methin-Kette eine gerade Anzahl von Kohlenstoff-Atomen besitzt. Charakteristisch für die einfachsten Vertreter dieser Klasse ist ferner die Tatsache, daß sie kein quaternäres Stickstoff-Atom besitzen. Sie entsprechen folgender allgemeiner Formel:



Die Darstellung dieser Merocyanine ist meist recht einfach und erfolgt in vielen Fällen mit relativ guter Ausbeute. Man findet unter ihnen Vertreter für fast alle Sensibilisierungsbereiche mit z. T. recht beachtlicher Intensität. Ihre Hauptbedeutung liegt aber ohne Zweifel darin, daß einige ihrer Vertreter als Ausgangsmaterial zu den mannigfaltigsten weiteren Umsetzungen dienen können, wodurch Farbstoffe von komplizierter Zusammensetzung gewonnen werden, unter denen man die wirkungsvollsten heute bekannten Sensibilisatoren auffindet. Diese Umwandlungsprodukte könnte man als Merocyanine höherer Ordnung bezeichnen.

Der Einfachheit halber werden im folgenden alle Farbstoffklassen vom Benzthiazol-Ringsystem abgeleitet werden, obwohl natürlich auch andere Ringsysteme ähnlicher Art in gleicher Weise verwendet werden. Für Merocyanine soll im allgemeinen N-Aethylrhodanin als zweiter Bestandteil gewählt werden.

## 1. Trimethincyanine



Zur Synthese symmetrischer Trimethincyanine ( $A = B$ ) hat das alte Orthoester-Verfahren seine überragende Bedeutung beibehalten. Lediglich aus 2-Methyl-benzimidazol-Quaternärsalzen, die z. T. mit Orthoestern recht schlecht reagieren, sollen die Farbstoffe überraschend leicht mit Chloroform oder einem anderen Trihalogenmethan-Derivat erhalten werden<sup>7)</sup>. In formale Beziehung ist hierzu die schon längere Zeit bekannte Herstellung von meso-cyan-substituierten Carbocyaninen aus Trihalogenacetonitril und 2 Mol Quaternärsalz<sup>8)</sup> zu setzen. Aus Trichloressigester oder Aethoxydichloressigester erhält man dagegen in meso-Stellung der Trimethin-Kette mit einer Carbalkoxy-Gruppe substituierte Farbstoffe<sup>9)</sup>.

In manchen Fällen ist es sogar möglich, die Orthoester durch Säureanhydride zu ersetzen. Z. B. gelingt mit Phthalsäureanhydrid und Quaternärsalzen in Pyridin die Herstellung von meso-o-carboxy-phenyl-substituierten Carbocyaninen<sup>10)</sup>.

Die Herstellung unsymmetrischer Carbocyanine ( $A$  verschieden von  $B$ ), die in den letzten Jahren stark in den Vordergrund gerückt sind, erfolgt meist über die sog.  $\omega$ -Aldehyde (III) oder diesen nahestehende Derivate. In neuerer Zeit sind Thioäther (IV) der tautomeren Form der den  $\omega$ -Aldehyden entsprechenden Thio-

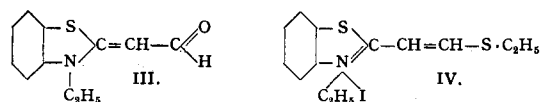
<sup>7)</sup> D.R.P. 733026.

<sup>8)</sup> D.R.P. 725825.

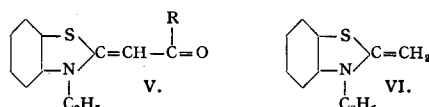
<sup>9)</sup> D.R.P. 737639.

<sup>10)</sup> Amer. Pat. 2226156.

aldehyde beschrieben worden<sup>11)</sup>, die den Vorteil leichterer Reaktionsfähigkeit bieten sollen, wodurch die unsymmetrischen Farbstoffe in größerer Reinheit erhalten werden. Zu ihrer Herstellung verwandelt man den entsprechenden  $\omega$ -Aldehyd mit Phosphorpen-tasulfid in den Thioaldehyd, der dann bei der Behandlung mit einem üblichen Alkylierungsmittel den Thioäther liefert. Die praktische Bedeutung dieses Verfahrens dürfte vorläufig beschränkt sein.



Ein wesentlicher Fortschritt wurde in der Zugänglichkeit von unsymmetrischen in der Methin-Kette substituierten Farbstoffen erzielt. Als Ausgangsmaterial dienen Ketone der Formel V,



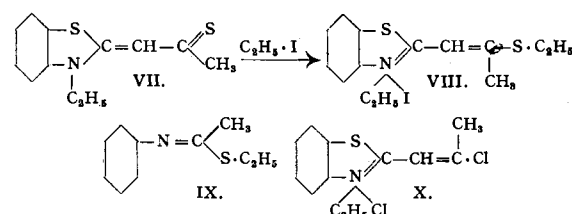
die ihrerseits leicht aus Quaternärsalzen mit reaktionsfähiger Methyl-Gruppe und Säurechloriden in Pyridin erhalten werden<sup>12)</sup>. Leider ist diese Darstellungsmöglichkeit nicht allgemein anwendbar, da z. B. Oxazol- und Imidazol-Derivate keine isolierbaren Ketone geben. Eine neue Darstellungsmethode für diese Ketone geht von den 2-Methylenbasen (VI) aus, die durch Behandlung der entsprechenden Quaternärsalze mit Alkali bequem zugänglich sind. Die Methylenbasen werden in einem inerten Lösungsmittel mit Keten behandelt<sup>13)</sup>, das ohne weiteres angelagert wird, wodurch das Keten entsteht. Verwendet man statt Keten Diketen, so entstehen Diketone<sup>13)</sup>, über deren Verwendung zu Farbstoff-synthesen vorläufig nichts bekannt wurde.

Die Ketone können zwar selbst mit einer weiteren Molekel eines Quaternärsalzes in Reaktion gebracht werden<sup>14)</sup>, doch ist die Ausbeute an Farbstoff hierbei meist sehr gering und dieser überdies noch durch alle möglichen Nebenprodukte verunreinigt. Die Reinigung ist dann häufig nur durch Chromatographie möglich, wozu sich nach hiesigen Erfahrungen besonders Brockmannsches Aluminiumoxyd als Adsorbens und methanol-freies Aceton als Lösungs- und Elutionsmittel bewährt. Die Farbstoffbildung erfolgt unter Wasserabsplaltung, weswegen man als Lösungsmittel Säureanhydride verwendet. Bei 2-Benzoyl-methylen-Verbindungen bewährt sich auch Nitrobenzol.

Diese Ketone aber können ihrerseits als Ausgangsmaterial für andere Zwischenprodukte dienen, die weit besser für die Farbstoffherstellung geeignet sind. Bei der Einwirkung von Phosphor-pentasulfid entstehen Thioketone (VII), deren Thioketo-Gruppe mit Alkylierungsmitteln alkylierbar ist<sup>15)</sup>. Die entstandenen Thio-äther (VIII) wurden bereits früher durch Umsetzung von Quaternärsalzen mit reaktionsfähiger Methyl-Gruppe und Thioäthern der tautomeren Form von Thiosäureaniliden (IX) gewonnen<sup>16)</sup>. In Pyridin reagieren sie mit einer weiteren Molekel eines geeigneten Quaternärsalzes unter Mercaptan-Abspaltung zu mesosubstituierten Trimethincyaninen<sup>15,16)</sup>.

Ferner entstehen bei der Behandlung der Ketone mit Phosphor-xyhalogeniden Halogen-Derivate (X)<sup>17)</sup>, die gleichfalls zur Farbstoffherstellung herangezogen wurden<sup>17)</sup>. Über diese Halogen-Derivate führt ein weiterer Weg zur Herstellung der oben erwähnten Thioäther (VIII), der wohl in den meisten Fällen vorzuziehen sein wird. Man setzt hierzu die Halogen-Verbindung (X) mit

Alkyl- oder Arylmercaptanen um<sup>18)</sup>. Dieses Verfahren hat auch Bedeutung für die Herstellung von Trimethincyaninen, die in Meso-Stellung mit Aryl-Resten substituiert sind, und ist in diesem Fall



sicher auch mit Vorteil für die Herstellung symmetrischer Farbstoffe zu benutzen. Die Herstellung solcher Verbindungen durch Umsetzung des Thiobenzanilid-S-äthyläthers mit Quaternärsalzen gelingt nicht.

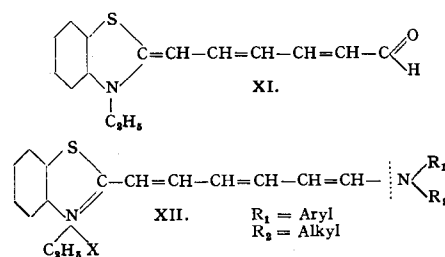
In jüngster Zeit wurden sogar die den Thioäthern IV und VIII entsprechenden Selenoäther zur Darstellung von Carbo-cyaninen herangezogen<sup>19)</sup>. Damit soll wohl aber nur eine Patent-lücke geschlossen werden.

Die durch Trimethincyanine erzielbare Sensibilisierung ist natürlich sehr verschieden. Ihr Bereich hängt vor allem von der Natur der Heterocyklen ab. Oxazole und Imidazole bewirken eine Farbenempfindlichkeit gegen den gelben und grünen Teil des Spektrums mit einem meist recht steilen Abfall gegen die längeren Wellenlängen. Thiazol-, Selenazol- und Chinolin-Farbstoffe sensibilisieren für Orange bis Hochrot. Indolenine halten etwa die Mitte zwischen beiden Gruppen. Über die Wirkung von Kern- und Ketensubstituenten ist schon an anderer Stelle<sup>4)</sup> das Wichtigste mitgeteilt worden. Unsymmetrische Farbstoffe liegen mit ihrer Sensibilisierung in der Mitte zwischen den beiden symmetrischen Carbo-cyaninen. Von wesentlichem Einfluß auf die Güte der Sensibilisierung ist aber der Substituent am Stickstoff der beiden Ringsysteme. Im allgemeinen verdienen die N-äthyl-substituierten Farbstoffe den Vorzug vor anders substituierten. Es hat aber nicht an Vorschlägen für andere Substituenten gefehlt. Neben höheren Alkyl-Resten, bei denen übrigens rasch die Wasserlöslichkeit und vor allem auch die Adsorptionsfestigkeit am Halogensilber-Korn sinkt, und Aryl sind dies hauptsächlich sauerstoff-haltige aliphatische Reste. Beispiele hierfür sind  $\beta$ -Aethoxy-äthyl- und  $\beta$ -Carbäthoxy-äthyl-<sup>20)</sup>, aber auch deren Verseifungsprodukte mit freien Carboxyl-Gruppen<sup>21)</sup>. In anderen Fällen hat man wie im 3,4-Trimethylenbenzoxazoljodid unter Ausbildung eines neuen Sechsrings eine Kohlenstoff-Brücke vom Stickstoff-Atom zum übernächsten Kohlenstoff-Atom eines angegliederten Benzol-Ringes gebildet<sup>22)</sup>. Ob hiermit auch wirklich immer besondere Vorteile erzielt wurden, bleibe dahingestellt.

Von den Salzen ist das Bromid oder Jodid, bei allzu leicht löslichen Farbstoffen, aus Gründen der besseren Isolierung, das Perchlorat am besten geeignet. Das Anion ist zwar ohne wesentlichen Einfluß auf den Bereich der Sensibilisierung, besitzt aber für ihre Güte beträchtliche Bedeutung. Es bedingt offenbar eine mehr oder minder starke Adsorption an das Halogensilber. Der Zeitpunkt der Zugabe der Farbstofflösung zur Emulsion ist gleichfalls von Einfluß. Obwohl natürlich eine Zugabe zur fertigen Emulsion aus technischen Gründen am bequemsten ist, wird oft eine wesentlich höhere Farbenempfindlichkeit erzielt, wenn der Farbstoff schon vor der Nachbehandlung zugegeben wird. In diesem Fall darf die Emulsion natürlich keinem Licht ausgesetzt werden, für das dieser Sensibilisator wirksam ist.

## 2. Polymethin-Farbstoffe mit längerer Kette.

Zur Herstellung von Heptamethin-Farbstoffen wurden mit Erfolg Pentamethin- $\omega$ -aldehyde herangezogen (XI)<sup>23)</sup>. Diese Aldehyde sind aus den Zwischenprodukten (XII) durch Hydrolyse mit wäß-



riger Kaliumcarbonat-Lösung erhältlich<sup>24)</sup>. Als Ausgangsmaterial zur Bereitung dieser Verbindungen dient das 1-[(N-Phenyl-N-methyl)-amino]-5-[(N-phenyl-N-methyl)-imino]-pentadien-[ $\Delta^{1,2,3,4}$ ]

<sup>11)</sup> D. R. P. 730852.

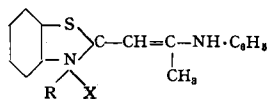
<sup>12)</sup> D. R. P. 670505.

<sup>13)</sup> D. R. P. 729849. It. Pat. 391576.

<sup>14)</sup> Engl. Pat. 466246.

<sup>15)</sup> Franz. Pat. 868837 u. 877225.

<sup>16)</sup> D. R. P. 637113. Neuerdings (D. R. P. ang. I 57409 Kl. 22e und I 61719 Kl. 57b) werden die durch Umsetzung von Quaternärsalzen mit reaktiver Methylgruppe und Verbindungen der Formel IX erhältlichen Zwischenverbindungen im Sinne der folgenden Formel beschrieben.



Die zwei Stufen der Farbstoffherstellung verlaufen danach also gerade umgekehrt. Bei der ersten Stufe wird unter Mercaptan-Abspaltung diese Verbindung gebildet, während die als zweite Stufe verlaufende Carbo-cyanin-Bildung unter Abspaltung von Anilin verläuft. Möglicherweise verlaufen beide Reaktionen nebeneinander.

<sup>17)</sup> Amer. Pat. 2231659.

<sup>18)</sup> D. R. P. 738496.

<sup>19)</sup> Franz. Pat. 881040.

<sup>20)</sup> Franz. Pat. 847660.

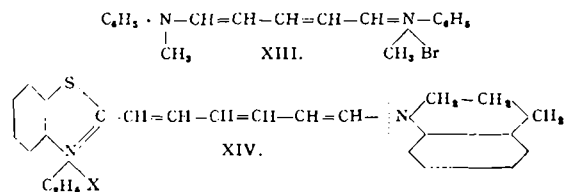
<sup>21)</sup> Amer. Pat. 2213995.

<sup>22)</sup> Franz. Pat. 870563 u. D. R. P. 725303. Vgl. D. R. P. 741071.

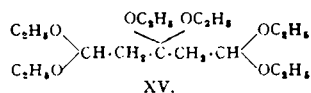
<sup>23)</sup> Franz. Pat. 825829.

<sup>24)</sup> D. R. P. 737468.

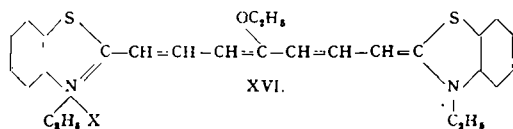
-bromid (XIII)<sup>25)</sup>, das mit einer Molekel eines Quaternärsalzes mit reaktionsfähiger Methyl-Gruppe in Alkohol unter Zusatz eines basischen Kondensationsmittels, wie Triäthylamin, umgesetzt wird. Es wird je ein Mol N-Methyl-anilin und Säure abgespalten. Hierbei dürfte wohl immer auch schon symmetrischer Farbstoff mit entstehen. Wie zur Herstellung der gewöhnlichen  $\omega$ -Aldehyde sind auch hier Tetrahydrochinolyl-Zwischenverbindungen (XIV) gut geeignet<sup>24)</sup>.



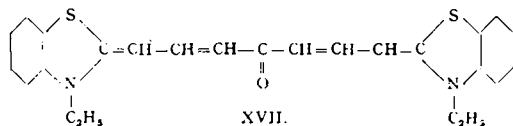
In Mesostellung der Heptamethin-Kette mit Alkoxy substituierte Farbstoffe (XVI) sind nach einem interessanten Verfahren hergestellt worden. Durch Acetalisierung von  $\gamma$ -Pyrone mit Orthoameisensäuretriäthylester entsteht das Diformylaceton-hexaäthylacetal (XV)<sup>26)</sup>, das mit den üblichen Quaternärsalzen in Pyridin



unter Farbstoffbildung (XVI) reagiert, wobei 5 Mol Alkohol abgespalten werden<sup>27)</sup>.



Auch durch Umsetzung von  $\omega$ -Aldehyden mit Acetondicarbonsäure in Essigsäureanhydrid werden Heptamethin-Farbstoffe erhalten (XVII)<sup>28)</sup>. Wird

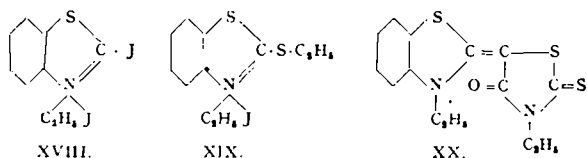


der  $\omega$ -Aldehyd durch einen Pentamethin- $\omega$ -aldehyd ersetzt, so gelangt man sogar zu einem Pentadecamethin-Farbstoff. Wie aus der Formel ersichtlich, besitzen diese Farbstoffe kein quaternäres Stickstoff-Atom und stellen eigentlich eine eigene Klasse dar. Ihr Sensibilisierungsbereich<sup>29)</sup> liegt ausnahmslos im sichtbaren Bereich des Spektrums, meist im gelben und grünen Teil, und nur bei dem oben erwähnten Pentadecamethin-Farbstoff im Hochrot. Dies dürfte auf das Fehlen der durchgängigen Konjugation der C=C-Doppelbindungen zurückzuführen sein. Ihr Sensibilisierungsvermögen soll sehr selektiv sein und sich durch große Beständigkeit gegen andere Emulsionszusätze, wie Bromsalze, auszeichnen<sup>29)</sup>.

### 3. Merocyanine.

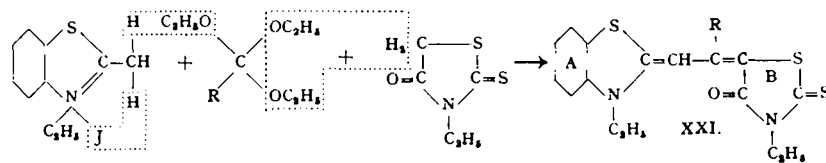
Wie bereits erwähnt, unterscheiden sich die Merocyanine von den übrigen Cyaninen durch zwei Umstände. Entweder fehlt die Methin-Kette ganz (XX), oder sie besitzt eine gerade Anzahl von Gliedern (XXI). Das quaternäre Stickstoff-Atom fehlt ebenfalls.

Farbstoffe mit direkter Verknüpfung der beiden Ringe ohne Methin-Kette<sup>30)</sup> sind nach den gleichen Verfahren wie Pseudocyanine dargestellt worden, wobei man nur an Stelle des Quaternärsalzes mit reaktiver Methyl-Gruppe eine beliebige Verbindung mit einer reaktionsfähigen Methylene-Gruppe treten läßt. Man geht von einem 2-Jod-cycloammonium-Salz (XVIII) oder einem 2-Alkyl oder Aryl-mercaptopcycloammonium-Salz (XIX) aus und kocht dieses in alkoholischer Lösung mit der molekularen Menge einer Verbindung mit reaktionsfähiger Methylene-Gruppe unter Zusatz eines basischen Kondensationsmittels<sup>30)</sup>. Als solches ist Triäthylamin, aber auch Kaliumhydroxyd geeignet. Für die Praxis dürften diese Farbstoffe (XX) von geringerer Bedeutung sein.

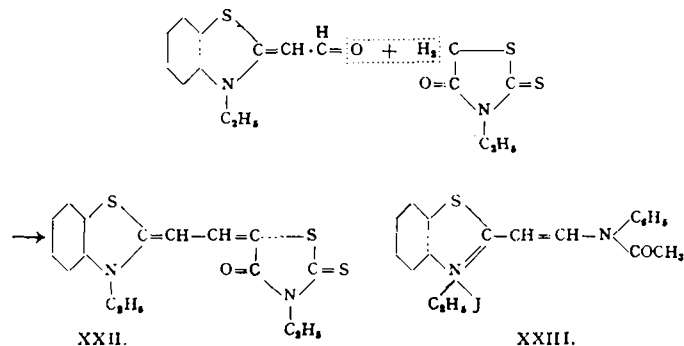


<sup>25)</sup> D. R. P. 695 981.  
<sup>26)</sup> Willstätter u. Pummerer, Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 1470 [1905].  
<sup>27)</sup> Franz, Pat. 864 267.  
<sup>28)</sup> D. R. P. 741 645.  
<sup>29)</sup> D. R. P. ang. J 57 333 Kl. 57 b.  
<sup>30)</sup> Amer. Pat. 2 185 182.

Die größte Bedeutung haben die Merocyanine mit einer zweigliedrigen Methin-Kette. Sie sind hierin den Trimethincyaninen zu vergleichen, mit denen sie auch die größte Ähnlichkeit besitzen. Zu ihrer Herstellung geht man einerseits von den üblichen aus der Cyanin-Chemie bekannten Quaternärsalzen, andererseits von beliebigen Verbindungen mit einer reaktionsfähigen Methylene-Gruppe aus, wobei es gleichgültig erscheint, ob diese in einer offenen Kette enthalten oder Teil eines Ringsystems ist. Zwei grundsätzlich verschiedene Wege stehen zur Verfügung. Nach Kendall wird ein Mol des Quaternärsalzes mit einem der Verbindung mit reaktionsfähiger Methylene-Gruppe in Alkohol gelöst oder suspendiert, ein säurebindendes Mittel wie Triäthylamin zugesetzt und nach Zugabe von überschüssigem Orthoester unter Rückfluß gekocht<sup>31)</sup>. Die Bildung des Farbstoffs XXI erfolgt meist recht



rasch, und zur Isolierung läßt man die gegebenenfalls eingeeengte Lösung kristallisieren. Der zweite Weg (XXII) verläuft übersichtlicher. Er bedient sich ebenfalls der Verbindungen mit reaktionsfähiger Methylene-Gruppe. Statt des Quaternärsalzes wird



jedoch ein  $\omega$ -Aldehyd<sup>32)</sup> oder ein Derivat desselben benutzt. Besonders vorteilhaft soll die Verwendung der Semicarbazone sein<sup>33)</sup>. Vielfach benutzt man Verbindungen, die als Zwischenprodukte zur Herstellung von  $\omega$ -Aldehyden Bedeutung besitzen und mit deren Hilfe früher auch unsymmetrische Carbocyanine dargestellt wurden. Vor allem sind dies die Umsetzungsprodukte von 2-Methyl-cycloammonium-Salzen mit Diphenylformamidin (XXIII) oder deren Acetyl-Derivate<sup>34)</sup>. Bei Verwendung der freien Aldehyde wird Acetanhydrid, in letzterem Fall jedoch ein säurebindendes Kondensationsmittel angewandt.

Es ist klar, daß dieses 2. Verfahren nur zur Darstellung von Farbstoffen mit unsubstituierter Methin-Kette geeignet ist, wogegen nach dem Kendallschen Orthoester-Verfahren auch substituierte Farbstoffe (Formel XXI; R = Alkyl) darstellbar sind. In diesem Fall ersetzt man den Orthoameisensäuretriäthylester durch seine Homologen, wie Orthoessigester (R = CH<sub>3</sub>). Die Ausbeuten sind allerdings bei Verwendung höherer Orthoester viel geringer.

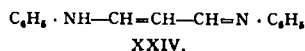
Ersetzt man die  $\omega$ -Aldehyde durch die entsprechenden Ketone (2-Acyl-methylen-Verbindungen) (V), so kann man auch ohne Anwendung von Orthoestern zu in der Methin-Kette substituierten Farbstoffen gelangen<sup>35)</sup>. Statt der Ketone können auch hier deren Derivate, wie z. B. die mit Phosphor-oxyhalogeniden erhaltenen Verbindungen (X) eingesetzt werden<sup>17)</sup>.

Nach Kendall sind in der Methin-Kette alkyl-substituierte Farbstoffe (Formel XII; R = Alkyl) auch darstellbar, wenn man den Orthoester durch das zugehörige Säureanhydrid ersetzt<sup>36)</sup>. In diesem Fall arbeitet man in Pyridin als Lösungsmittel.

<sup>31)</sup> Engl. Pat. 519 895.  
<sup>32)</sup> Engl. Pat. 493 455 u. 466 244.  
<sup>33)</sup> D. R. P. 725 291.  
<sup>34)</sup> D. R. P. 733 088; vgl. Engl. Pat. 450 958.  
<sup>35)</sup> Engl. Pat. 466 097.  
<sup>36)</sup> Engl. Pat. 534 958.

Nach den in den Patentschriften angegebenen Formeln müßten die nach diesen beiden Verfahren darstellbaren Farbstoffe bei Auswahl der entsprechenden Ausgangsmaterialien identisch sein. Z. B. müßte der Farbstoff XXII einerseits aus 2-Methylbenzthiazoläthyljodid, N-Allyl-rhodanin und Ortho-ameisensäuretriäthylester, andererseits auch aus 2-[( $\beta$ -(Acetanilido-)-vinyl]-benzthiazoläthyljodid (XXIII) und N-Allyl-rhodanin darstellbar sein. Tatsächlich werden jedoch nach hiesigen Erfahrungen zwei verschiedene, wenn auch ähnliche Farbstoffe erhalten. Unterschiede wurden in der Kristallform und im Absorptionsspektrum der Lösungen festgestellt. Auch das Sensibilisierungsspektrum zeigt Unterschiede. Es wäre zu untersuchen, ob nicht der räumliche Bau der beiden Farbstoffe im Sinne einer cis-trans-Isomerie verschieden ist.

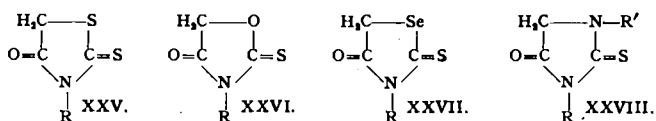
Zur Darstellung von Merocyaninen mit vier Kohlenstoff-Atomen in der Methin-Brücke werden die Zwischenverbindungen aus dem Vinyl-Homologen des Diphenylformamidins, dem  $\alpha$ -Phenylamino- $\gamma$ -phenylimino-propen (XXIV), und Quaternärsalzen ver-



wendet<sup>37)</sup>. Diese Farbstoffe bieten wenig Besonderheiten. Wie zu erwarten ist ihr Sensibilisierungsbereich gegen die längeren Wellen hin verschoben.

Abschließend kann gesagt werden, daß alle Verfahren, nach denen unsymmetrische Cyanine hergestellt werden können, auch für die Darstellung der Merocyanine geeignet sind.

Es sind heute bereits Merocyanine verschiedenster Art beschrieben worden. Verwandt werden die meisten aus der Cyaninchemie bekannten Ringsysteme, vor allem Thiazol-, Oxazol- und Chinolin-Derivate. Als zweiten Baustein hat man u. a. Barbitursäure und Thiobarbitursäure<sup>38)</sup>, Rhodanine (XXV)<sup>39)</sup>, Thiooxazolidione (XXVI)<sup>40)</sup>, Thioselenazolidione (XXVII)<sup>41)</sup>, Pyrazolone<sup>42)</sup>, Hydantoine<sup>43)</sup> und Thiohydantoine (XXVIII)<sup>44)</sup> vorgeschlagen.



Unter diesen Farbstoffen scheinen vor allem die Derivate des Rhodanins Bedeutung zu besitzen, einerseits wohl wegen der leichten Zugänglichkeit, andererseits wegen ihres günstigen Verhaltens auf Halogensilber-Emulsionen. Der Hauptpunkt für ihre Bedeutung liegt aber in ihrer Fähigkeit, als Ausgangsmaterial für die Darstellung von anderen Farbstoffen (s. Merocyanine höherer Ordnung) zu dienen. Dieses Verhalten teilen sie mit allen anderen Merocyaninen, die eine Thio-keto-Gruppe besitzen, also den Thiohydantoinen, Thiooxazolidionen usw.

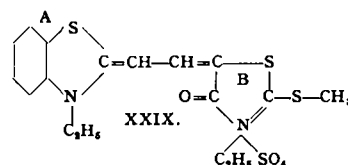
Über das Sensibilisierungsvermögen dieser Farbstoffe wäre zu sagen, daß man unter ihnen Vertreter für alle Wellenbereiche findet. Der Einfluß des einen Heteroringes wirkt sich ebenso aus wie bei den Carbocyaninen, also beim Übergang von Oxazol- zu Chinolin-Derivaten im Sinne einer Verschiebung gegen die längeren Wellenlängen. Für den zweiten Baustein, der aus der Verbindung mit reaktionsfähiger Methylen-Gruppe stammt, gelten ähnliche Grundsätze. Die Unterschiede sind z. T. recht beträchtlich. Man kann aus 2-Methylbenzthiazol und Pyrazolonen Blau-Sensibilisatoren, mit Thiooxazolidionen orthochromatische und mit Rhodaninen Orange- bis Rot-Sensibilisatoren erhalten. Durch Kernsubstitution kann eine weitere feinere Nuancierung erzielt werden. Hingegen ist die Alkyl-Substitution der Methin-Kette von geringem Einfluß.

Im allgemeinen sind zur Erzielung einer optimalen Sensibilisierung nur recht geringe Mengen erforderlich, meist 10–15 mg/l Emulsion. Dies ist wichtig, da die meisten Farbstoffe in den gebräuchlichen Mitteln ziemlich schwer löslich sind. Bei den Carbocyaninen ist es möglich, bei zu geringer Löslichkeit ein anderes Salz, z. B. das Chlorid statt des Bromids oder Jodids, darzustellen, das genügend löslich ist. Diese Möglichkeit fehlt bei den nicht mehr basischen Merocyaninen natürlich völlig. Derartige Farbstoffe scheiden eben für die weitere Anwendbarkeit aus. Hervorzuheben ist, daß die Farbstoffe den Schleier der Emulsion meist nicht steigern und daß sie gegen andere Emulsionszusätze beständig sind. Hierin sind sie vielen Trimethineyaninen deutlich überlegen.

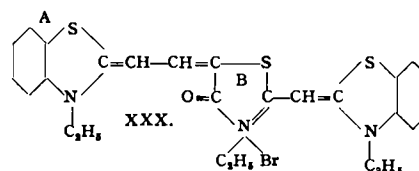
#### 4. Merocyanine höherer Ordnung

In dieser neuesten Klasse von Sensibilisierungsfarbstoffen sind zwar bis heute verhältnismäßig wenige Vertreter beschrieben worden, doch ist gerade hier bei Verwendung der bekannten Ausgangsmaterialien die größte Mannigfaltigkeit denkbar. Das Interesse der Industrie dürfte sich daher auch immer mehr diesen Sensibilisatoren zuwenden.

Der wichtigste Weg zu derartigen Farbstoffen geht von den einfachen Merocyaninen aus, die in dem Ringsystem B (vgl. Formel XXIX) eine Thio-keto-Gruppe enthalten. Werden derartige Verbindungen mit Alkylierungsmitteln, wie Dimethylsulfat oder p-Toluol-sulfonsäurealkylestern, erhitzt, so entstehen unter Methylierung die Thioäther der tautomeren Form unter gleichzeitiger Ausbildung eines quaternären Stickstoff-Atoms<sup>44)</sup>. Es werden Farbstoffe (XXXIX) erhalten, die in Wasser leicht löslich sind und



z. T. nicht sehr beständig zu sein scheinen. Über ihre Verwendung zur Sensibilisierung von Halogensilber-Emulsionen ist bisher nichts bekannt geworden. Wird ein Mol dieser Thioäther mit einem Mol einer Cycloammonium-Verbindung mit reaktionsfähiger Methyl-Gruppe in Pyridin gekocht, so tritt unter Abspaltung von Alkylmercaptan Kupplung ein, wobei eine neue Methin-Brücke mit einem Kohlenstoff-Atom entsteht (XXX)<sup>45)</sup>. Die entstandenen



Farbstoffe lassen sich aus der Lösung in üblicher Weise aus-salzen, wobei je nach der gewünschten Löslichkeit ein entsprechendes Anion gewählt wird.

Besonders geeignet scheinen Farbstoffe zu sein, deren Ringsystem B sich von Rhodaninen<sup>46)</sup> und Thiohydantoinen<sup>47)</sup> ableitet. Die ersteren werden mit einem Trivialnamen als Rhodacyanine bezeichnet. Unter ihnen befinden sich besonders viele Vertreter, die der Emulsion eine sehr hohe Empfindlichkeit im roten Teil des Spektrums bei gleichzeitig stark ausgeprägtem Minimum im Grünen verleihen. Hand in Hand damit soll eine gute Verträglichkeit mit diffusionsfesten Farbbildnern gehen, was ihre Verwendung zur Sensibilisierung von Farbfilmern erklärt<sup>48)</sup>. Für diesen Zweck wurden nach der Literatur früher Benzthiocarbocyanine, die mit Dialkylamino-Gruppen substituiert sind, verwendet<sup>49)</sup>. Diese Farbstoffe hatten aber für die Praxis beträchtliche Nachteile, da sie in der Emulsion leicht Schleier hervorrufen.

Es ist nur verständlich, daß diese Umsetzungsfähigkeit nicht nur auf Merocyanine mit einer Zweier-Methin-Kette beschränkt ist, sondern daß auch alle anderen Farbstoffe hierzu befähigt sind, sofern sie nur eine Thio-keto-Gruppe in Nachbarschaft eines quaternierbaren Stickstoff-Atoms besitzen.

Die Sensibilisierungsbanden dieser Farbstoffe sind im Vergleich zu den als Ausgangsmaterial dienenden einfachen Merocyaninen nach den längeren Wellen hin verschoben. Diese Verschiebung hängt quantitativ von der Natur des neu hinzugekommenen Heteroringes ab; die bekannten Ringsysteme wirken in üblicher Weise. Von erheblichem Interesse ist die Tatsache, daß eine Vertauschung der beiden äußeren Ringe A und C (XXXI und XXXII), wenn diese, wie das meist der Fall ist, verschieden sind, große Veränderungen zur Folge hat. Der farbvertiefende Effekt ist bedeutend größer, wenn das Ringsystem mit der stärker bathochromen Wirkung an der längeren Methin-Kette hängt (XXXI). Das übrige Verhalten eines solchen Farbstoffpaares (XXXI und XXXII) ist indessen ziemlich gleich. Vor allem scheint auch die Intensität

<sup>37)</sup> Engl. Pat. 450958.

<sup>38)</sup> Amer. Pat. 2170807.

<sup>39)</sup> Vgl. z. B. Engl. Pat. 450958.

<sup>40)</sup> D. R. P. ang. K150251 Kl. 57b.

<sup>41)</sup> Franz. Pat. 866809.

<sup>42)</sup> Vgl. z. B. Engl. Pat. 519895.

<sup>43)</sup> Vgl. Engl. Pat. 450958 u. D. R. P. ang. K 146940 Kl. 57b.

<sup>44)</sup> Engl. Pat. 505839.

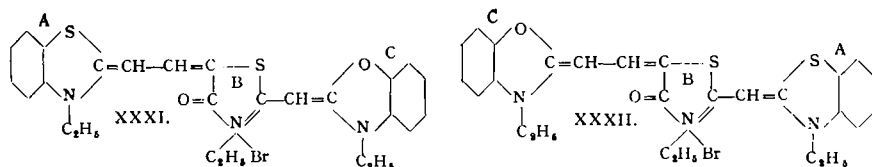
<sup>45)</sup> Engl. Pat. 509927, s. a. Engl. Pat. 487051.

<sup>46)</sup> Engl. Pat. 509927.

<sup>47)</sup> Franz. Pat. 873840.

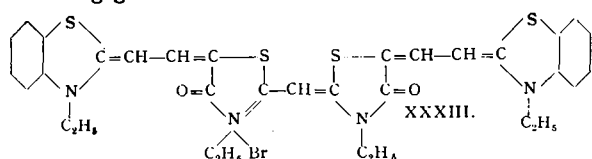
<sup>48)</sup> Ital. Pat. 378810, vgl. D. R. P. ang. J67524 Kl. 57b.

<sup>49)</sup> Franz. Pat. 824324 u. 822436.

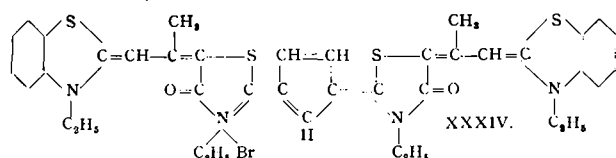


der Sensibilisierung nicht allzu verschieden zu sein. Da die systematische Herstellung verschiedener Farbstoffe aus den 3 Komponenten durch Variation der Ringe A und C geringe Schwierigkeiten bereitet, besteht hier vielleicht Hoffnung, durch Darstellung und Untersuchung eines umfangreichen Materials Einblick in die Umstände, die ein photographisch günstiges Verhalten bedingen, zu gewinnen.

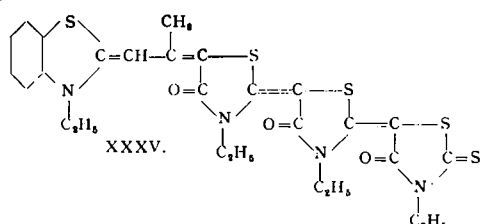
Neben diesen Rhodacyaninen und ähnlichen Farbstoffen sind besonders von Kendall noch zahlreiche andere Sensibilisatoren beschrieben worden. Statt die Zwischenprodukte der Formel XXIX mit Cycloammonium-Salzen umzusetzen, kann man 2 Molekeln dieser Verbindungen mit einem Mol Malonsäure in Pyridin kondensieren<sup>59)</sup>. Für die erhaltenen Farbstoffe wird Formel XXXIII angegeben.



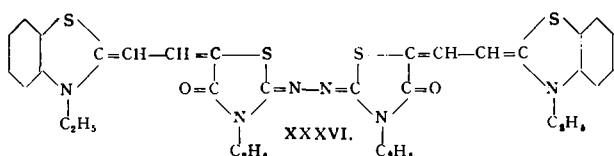
An die Stelle der Malonsäure vermögen auch Cyclopentadien und Inden zu treten (XXXIV)<sup>51)</sup>. Die Zwischenprodukte XXIX können aber auch nochmals mit Verbindungen mit reaktionsfähigen Methylene-Gruppen umgesetzt werden. Besitzen die letzteren ebenfalls eine Thioketo-Gruppe in Nachbarschaft eines quaternisierbaren Ring-Stickstoffs, so kann man den gleichen Vorgang wiederholen<sup>52)</sup>. Derartige Farbstoffe sollen z. B. Formel XXXV entsprechen.



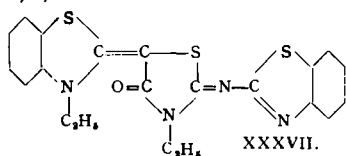
Ein anderer Typus von Merocyaninen höherer Ordnung entsteht durch Verknüpfung zweier Molekeln einfacher Merocyanine mittels Stickstoff-Brücken<sup>53)</sup>. Auch zu ihrer Herstellung benutzt man die bewährten Thioäther nach Formel XXIX und setzt sie in Pyridin mit amino-gruppen-haltigen Verbindungen um. Verwendet man Diamine wie z. B. Hydrazin, so erhält man symmetrische Verbindungen (XXXVI). Mit Monoaminen, z. B. 2-Amino-



benzthiazol, werden dagegen unsymmetrische Verbindungen erhalten (XXXVII)<sup>53)</sup>.



benzthiazol, werden dagegen unsymmetrische Verbindungen erhalten (XXXVII)<sup>53)</sup>.



Die angegebenen Formeln und Reaktionsfolgen scheinen vorläufig noch recht spekulativen Charakter zu tragen. Bei den komplizierten Bildungsverhältnissen und der Fülle der denkbaren Nebenreaktionen scheint es sehr ge-

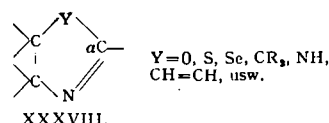
wagt, bloß auf Grund der Synthese Strukturformeln aufzustellen. Dies um so mehr, als bei der großen Molekülgröße auch eine Elementaranalyse nur geringe Bedeutung besitzt. Im allgemeinen entstehen sogar bei der Herstellung symmetrischer Trimethincyanine, auch bei Verwendung reiner Ausgangsmaterialien, mehrere chromatographisch trennbare Farbstoffe nebeneinander. Unter diesen

Umständen ist kaum zu erwarten, daß diese wesentlich komplizierteren Reaktionen einseitig zu Verbindungen mit den bekanntgegebenen Formeln führen.

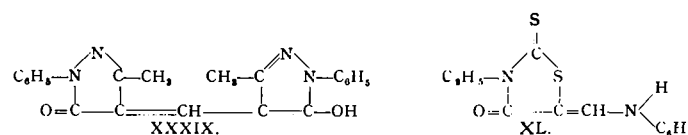
Von diesen Farbstoffen scheint ein beträchtlicher Teil orthochromatisch zu sensibilisieren. Über ihr sonstiges photographisches Verhalten ist bisher wenig bekannt geworden. Sie geben aber ein anschauliches Beispiel der Möglichkeiten, die für einen weiteren Ausbau der Chemie der Cyanin-Farbstoffe auch heute noch bestehen.

## 5. Andere neuere Gruppen von Polymethin-Farbstoffen

Alle bisher besprochenen Gruppen von Sensibilisierungsfarbstoffen enthielten in ihrer Molekel wenigstens einen Bestandteil der allgemeinen Formel XXXVIII:

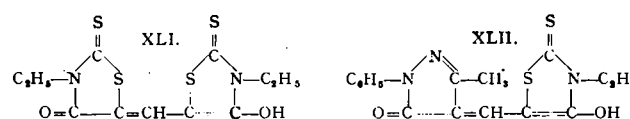


Die Ansatzstelle der Methin-Brücke war hierbei stets in  $\alpha$ - oder ausnahmsweise in  $\gamma$ -Stellung (Lepidin) zum Stickstoff-Atom zu suchen. Eine völlig neue Gruppe entsteht, wenn man diese Ringsysteme durch heterocyclische Ringe mit reaktionsfähigen Methylene-Gruppen ersetzt. Der erste Farbstoff dieses Typs ist schon seinerzeit von Claisen<sup>54)</sup> durch Kondensation zweier Molekeln 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-[5] mit Orthoameisen-



säureester (XXXIX) dargestellt worden. Es ist klar, daß statt Pyrazolonen andere Verbindungen mit reaktiven Methylene-Gruppen verwendet werden können. Die Farbstoffe werden als Oxonole bezeichnet.

Eine fruchtbare Darstellungsmethode bedient sich auch hier wieder der Zwischenverbindungen mit Diphenylformamidin, die sehr einfach durch Kondensation von 1 Mol Diphenylformamidin mit der Verbindung mit reaktionsfähiger Methylene-Gruppe erhalten werden (XL). Durch Kochen von einem Mol dieser Zwischenverbindung mit einem Mol einer zweiten Verbindung mit reaktionsfähiger Methylene-Gruppe in Pyridin unter Zusatz einer starken Base wie Piperidin oder Triäthylamin entstehen die Farbstoffe<sup>54)</sup>. Da diese in Anbetracht ihrer enolisierbaren Keto-Gruppe sauer reagieren, erhält man direkt die Salze mit den verwendeten Basen. Es sind symmetrische (XLI) und unsymmetrische (XLII) Oxonole beschrieben worden. Ein besonders günstiges Ausgangsmaterial scheinen auch hier Rhodanine zu sein<sup>55)</sup>.



Aus den Diphenylformamidin-Zwischenprodukten der Formel XL und primären oder sekundären nichtaromatischen Aminen erhält man gleichfalls Farbstoffe, die im Gegensatz zu den Oxonolen als Hemioxonole bezeichnet werden<sup>55)</sup>. Bei diesen Farbstoffen ist das heterocyclische Ringsystem direkt durch die Methin-Kette an das Stickstoff-Atom des Amins gebunden (XLI). Bei den meisten Vertretern dieser Klasse wurde das Diphenylformamidin durch sein Vinyl-Homologes das  $\alpha$ -Phenylamino- $\gamma$ -phenylimino-propen (XXIV) oder gar das nächst höhere Glied dieser Reihe, das  $\alpha$ -Phenylamino- $\epsilon$ -phenylimino-pentadien, ersetzt und so Farbstoffe mit entsprechend längerer Methin-Brücke gewonnen.

<sup>59)</sup> Engl. Pat. 487051 u. 489335.

<sup>51)</sup> Engl. Pat. 487051.

<sup>52)</sup> Engl. Pat. 489335.

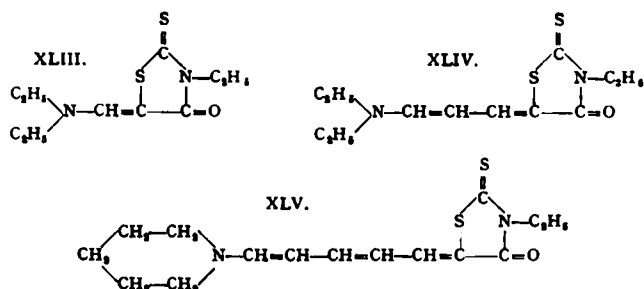
<sup>53)</sup> Liebigs Ann. Chem. 297, 37 [1897].

<sup>54)</sup> Amer. Pat. 2241238.

<sup>55)</sup> Engl. Pat. 517769 u. D.R.P. ang. K152266 Kl. 57b.

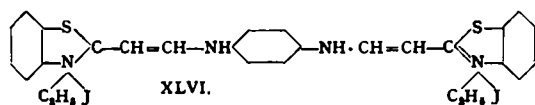


Hierdurch wurde eine Verschiebung der Sensibilisierung in brauchbare Bereiche erzielt. Als Amine wurden z. B. Diäthylamin oder Piperidin vorgeschlagen. Es seien die Formeln zweier typischer Vertreter wiedergegeben (XLIV und XLV).

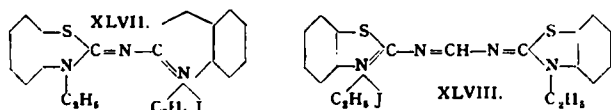


Diese Farbstoffe sollen gegen saure Emulsionszusätze bemerkenswert stabil sein. Ihr Sensibilisierungsbereich liegt meist im gelben und grünen Teil des Spektrums, und nur in wenigen Fällen ist eine Wirkung im kurzwelligen Rot festzustellen.

Gleichfalls recht beständig gegen saure Emulsionen sind auch Farbstoffe, die aus  $\omega$ -Aldehyden und aromatischen Polyaminen entstehen<sup>64)</sup>. Für einen typischen Vertreter wurde Formel XLVI angegeben.



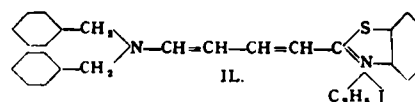
Aber auch ein Ersatz eines oder mehrerer Glieder der Methinkette durch Stickstoffatome ist möglich. Z. B. erhält man aus 2-Amino-benzthiazol-äthyljodid und 2-Methyl-mercapto-chinolin-äthyljodid oder 2-Jodchinolin-äthyljodid einen Farbstoff (XLVII)<sup>65)</sup>.



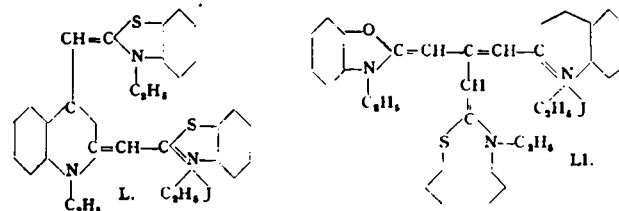
Aus 2-Aminocycloammoniumsalz und Orthoestern oder Diphenylformamidin entstehen den Trimethincyaninen nahestehende Farbstoffe (XLVIII)<sup>66)</sup>.

Als Hemicyanine werden Farbstoffe bezeichnet, die aus XXIII oder vinylenhomologen Zwischenverbindungen und sekundären Aminen entstehen<sup>67)</sup>. Ein Beispiel bildet Farbstoff IL. Hierzu sind auch die Zwischenprodukte nach Formel XIV und ähnliche Verbindungen zu zählen. Besonders hervorgehoben wurden Derivate des 2-Methyldihydroindols<sup>68)</sup>.

<sup>64)</sup> Schweiz. Pat. 217515.  
<sup>65)</sup> Engl. Pat. 447038.  
<sup>66)</sup> D. R. P. 744664.  
<sup>67)</sup> Ital. Pat. 380756.



Zuletzt sei auf eine sehr abwandlungsfähige Gruppe verschiedener dreikerniger Farbstoffe hingewiesen. 2,4-Dijodchinolin-äthyljodid setzt sich mit 2 Mol eines Cycloammoniumsalzes zu Farbstoffen der Formel L um<sup>69)</sup>. Die Farbstoffe haben einen  $\psi$ - und einen Iso-cyanin-Teil. Dreikernige Farbstoffe etwas anderer Konstitution sind die Neocyanine. Zu den schon längere Zeit bekannten einfacheren Vertretern sind neuerdings auch Neocyanine mit drei verschiedenen Ringsystemen getreten (LI)<sup>61)</sup>. Zu ihrer Darstellung setzt man unsymmetrische mesoalkylsubstituierte Trimethincyanine mit 2-Methylmercapto-cycloammoniumsalzen um. Sie sensibilisieren für Hochrot.



Es ist sehr auffallend, daß seit den Tagen des Erythrosins kein wirksamer Sensibilisator bekannt wurde, der einer anderen Farbstoffklasse als den Cyaninen angehört. Dies legt die Vermutung nahe, daß ein wesentliches Konstitutionsmerkmal aller Cyanine die Grundbedingung für eine intensive Sensibilisierung sein könnte. Bei der Betrachtung der Formeln der verschiedenen Gruppen von Cyaninen schälen sich eigentlich nur zwei Merkmale heraus. Es sind dies mindestens ein heterocyclisch gebundenes Stickstoff-Atom und mindestens eine Doppelbindung, die einen Teil der Brücke vom Heterocyclus zum zweiten Baustein, der in den meisten Fällen ebenfalls heterocyclischer Natur ist, bildet. Welche Erfordernisse noch hinzutreten müssen, um den Farbstoff photographisch brauchbar zu machen, läßt sich heute noch längst nicht sagen. Es ist das Ziel der weiteren Forschung, dies an Hand eines umfangreichen Materials zu ermitteln, wobei sicherlich dem Physikochemiker das erste Wort gebührt. Dann wird es möglich sein, gute Sensibilisierungsfarbstoffe ohne zeitraubende und mühsame Darstellung vieler Farbstoffe aufzufinden.

Die vorstehenden Ausführungen sollen keine erschöpfende Übersicht aller einschlägigen Patente der letzten Jahre geben; sie sollen aber zeigen, daß in der Cyanin-Chemie mit Erfolg neue Wege beschritten wurden. Es wurden einerseits neue Wege zur Synthese der schon früher bekannten Gruppen, wie der Trimethincyanine, ausgebaut, andererseits aber auch ganz neue Gruppen, wie die Merocyanine, als wirksame Sensibilisierungsfarbstoffe erprobt. Nicht zuletzt verdanken wir diesen jüngsten Fortschritten die hohe Güte verschiedener photographischer Produkte. Die neuesten Farbfilme und Farbbilder legen hierfür ein eindeutiges Zeugnis ab.

<sup>69)</sup> Amer. Pat. 2108845.  
<sup>61)</sup> Engl. Pat. 527627.

Eingeg. 17. August 1944. [A 20].

## Untersuchungen über den Vitamin C-Gehalt des Maulbeerlaubes

Von Dr. WILHELM KESTING, Wuppertal-Barmen. Aus der Versuchs- und Forschungsanstalt für Wein- und Gartenbau, Geisenheim a. Rh.<sup>1)</sup>

Im Rahmen von Untersuchungen über den Einfluß der Qualitäten des Maulbeerlaubes auf die Entwicklung und die Erzeugnisse (Kokons, Seide) der Seidenraupen wurden systematische Untersuchungen über den Ascorbinsäure-Gehalt verschiedener Maulbeertypen durchgeführt.

Um einen umfassenden Überblick über die Schwankungen des Vitamin-Gehaltes der Maulbeere zu bekommen, wurden morphologisch möglichst stark voneinander abweichende Typen der weißen Maulbeere (*Morus alba*) untersucht: Extremvarianten mit großen, ganzrandigen Blättern, ferner Varianten für welche kleine Blattgrößen und starke Heterophyllie charakteristisch sind und schließlich solche die sich durch starken Glanz der Blattfläche und mäßige Heterophyllie auszeichnen. Zum Vergleich wurde auch das Laub der schwarzen Maulbeere (*Morus nigra*) untersucht.

Der Ascorbinsäure-Gehalt wurde in der üblichen Weise durch

Titration mit Dichlorphenolindophenol bestimmt. Zur Ermittlung des günstigsten Verfahrens zur Herstellung des Ascorbinsäure-Extraktes wurden verschiedene in der Literatur vorgeschlagene Verfahren ausprobiert. Es wurde gefunden, daß sich eine 10%ige Trichloressigsäure-Lösung und eine 2,5%ige Schwefelsäure gleich gut eignen.

Weniger gut fanden wir die von M. Ott<sup>2)</sup> zum Extrahieren vorgeschlagene Orthophosphorsäure für unser Material geeignet. Damit erhielten wir bei Wiederholungen keine gut übereinstimmenden Resultate. Vermutlich wird mit dieser Säure der Zellinhalt des Maulbeerlaubes nicht genügend freigelegt, wenigstens nicht in so kurzer Zeit wie bei Verwendung der eben erwähnten Säuren. Kaltextraktion mit Metaphosphorsäure konnten wir an unserem Material nicht ausprobieren, weil uns diese Säure aus zeitbedingten Gründen nicht zur Verfügung stand. Wegen Materialmangels mußten wir auch auf den Versuch verzichten, die etwa vorhandene Dehydroascorbinsäure mit zu erfassen, sowie etwa vorhandene, nicht aus Ascorbinsäure bestehende reduzierende Substanz gesondert zu bestimmen.

<sup>1)</sup> Chemisches Laboratorium der Abteilung Seldenbau, Vorstand Dr. W. von Rhein (1944).

<sup>2)</sup> Diese Ztschr. 54, 170 [1941].