

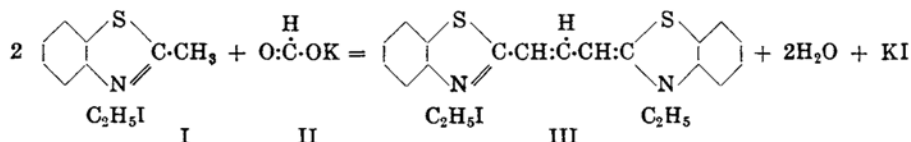
ÜBER CYANINFARBSTOFFE. VIII. EINE NEUE SYNTHESE
VON 8-METHYL-TRIMETHINTHIOCYANIN-DERIVATEN
UND ÜBER DIE REAKTIONSFÄHIGKEIT DER
8-METHYLGRUPPE.

Von Terutaro OGATA.

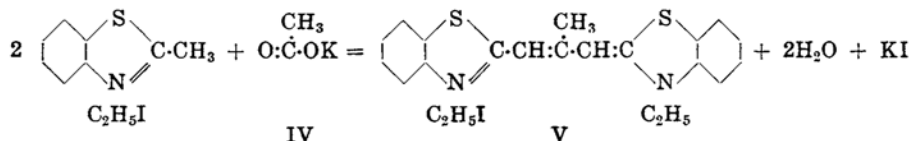
Eingegangen am 14. November 1935. Ausgegeben am 28. März 1936.

Zur Darstellung der für die Photographie wertvollen 8-Methylthiocyanin-Derivate, beim mittelständigen C-Atom der Trimethinkette durch CH_3 -substituiert, sind in letzter Zeit 2 Verfahren ausgearbeitet worden. Hamer⁽¹⁾ hat durch Einwirkung des Orthoessigsäureäthylesters auf einer Lösung von μ -Methylbenzothiazoläthyljodid (I) in Pyridin oder Essigsäureanhydrid 8-Methylfarbstoffe erhalten. Kürzlich haben dann Brooker und White⁽²⁾ nach interessanten Versuchen die quartären Salze der μ -Methylbenzothiazol-Derivate durch Erhitzen mit Pyridin bei Gegenwart von Triäthylamin in 8-Methylfarbstoffe überzuführen vermocht.

Vor einigen Jahren habe ich aus Jodäthylat (I) durch Einwirkung von K-formiat (II) in Gegenwart von Essigsäureanhydrid 20% iger Ausbeute Trimethinthiocyanin (III) erhalten.



Bald danach habe ich durch Anwendung von K-acetat (IV) statt des K-formiats, als Quelle des zentralen Äthylnradikals des Farbstoffmoleküls, einen kupferroten Farbstoff gewonnen (man konnte hierbei Bildung von 8-Methylthiocyanin (V) erwarten). Die Reaktion kann in folgender Gleichung ausgedrückt werden:

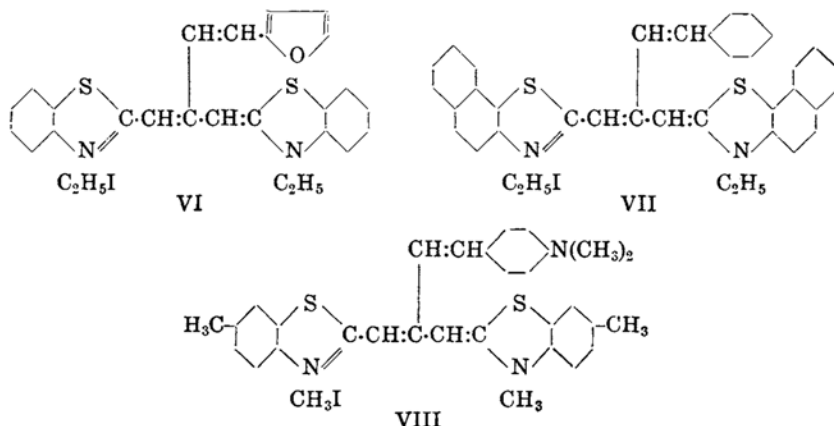


Der oben erwähnte 8-Methylfarbstoff (V) hat mit dem Trimethinthiocyanin (III) charakteristische Eigenschaften gemeinsam, nur ist er wesentlich wirksamer, vor allem gegen Aldehyd, mit dem er kondensiert wird. Unter

(1) F. M. Hamer, *J. Chem. Soc.*, **1928**, 160.

(2) L. G. S. Brooker und F. L. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **57** (1935), 547.

Einwirkung eines Aldehyds (z.B. des Furfurols) auf dem 8-Methylfarbstoff in Gegenwart von Piperidin entstand ein Furfur-vinylfarbstoff (VI), der analytisch bestimmt wurde.



Versuche, aus dem 1,1',4,4',8-Pentamethyl-trimethinthiocyanin (3)⁽³⁾ und dem 1,1'-Diäthyl-8-methyl-dibenzo-trimethinthiocyanin (4)⁽³⁾ mittels eines Aldehyds (z.B. des Benzaldehyds oder des *p*-Dimethylaminobenzaldehyds) Vinylfarbstoffe (z.B. VII, VIII) darzustellen, waren auch erfolgreich. Die neuen Vinylfarbstoffe sind gut wirkende Sensibilisatoren für photographische Emulsionen (nach der Orientalischen Photographischen Industriellen Akt.-Ges., Tokio). Spektroskopisch ist eine erhebliche Verschiebung des Absorptionsbandes nach dem Gebiet der längeren Wellen hin bemerkenswert.

Beschreibung der Versuche.

Trimethinthiocyanin aus μ -Methylbenzothiazoläthyljodid und K-formiat. (1) 1,1'-Diäthyl-trimethinthiocyaninjodid (III) wird aus 0.6 g. μ -Methyl-benzothiazoläthyljodid (I) und 0.6 g. K-formiat (II) in Gegenwart von 1 c.c. Essigsäureanhydrid durch 30 Minuten langes Erhitzen bei 150° dargestellt. Das Rohprodukt wurde mit Äther und dann mit Wasser gewaschen. Aus Methylalkohol kristallisiert es in hellblauen Säulen vom Schmp. 269° (unter Zersetzung), der mit einem nach der Dianil-Methode⁽⁴⁾ gewonnenen Präparat durch den Misch-schmp. festgestellt wurde. Abs.-max. 560 m μ , Sens.-max. 590 m μ . (Gef.: I, 26.11; S, 12.53. Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{S}_2$: I, 25.78; S, 13.03%.)

8-Methylfarbstoffe aus Alkyljodiden und K-acetat. (2) 1,1'-Diäthyl-8-methyl-trimethinthiocyaninjodid (V). Ein Gemisch von 0.6 g. (2 Mol) μ -Methylbenzothiazoläthyljodid (I), 0.1 g. (1 Mol) K-acetat und 0.4 c.c. Essigsäureanhydrid wurde 60 Minuten lang bei 165° erhitzt. Durch Waschen zuerst mit Äther, dann mit Wasser und Alkohol konnte der Farbstoff fast rein erhalten werden. Das Rohprodukt (0.21 g.) wird aus 60 c.c. Methylalkohol umkristallisiert und er gibt kupferrote Kristalle (doch manchmal stahlblaue

(3) Siehe die Beschreibung der Versuche.

(4) T. Ogata, *Proc. Imp. Acad. Japan*, **9** (1933), 604.

Nadeln), die bei 286° schmelzen (Zers.); Ausbeute 0.15 g. (30%). Abs.-max. 540 m μ , Sens.-max. 580 m μ . (Gef.: I, 25.45; S, 12.50. Ber. für C₂₂H₂N₂IS₂: I, 25.07; S, 12.67%.)

(3) 1,1',4,4',8-Pentamethyl-trimethinthiocyaninjodid bildete sich durch halbstündiges Erhitzen (bei 165°) einer Lösung von 0.3 g. 2,5-Dimethylbenzothiazolmethyljodid und 0.05 g. K-acetat in 0.2 c.c. Essigsäureanhydrid. Stahlblaue Kristalle aus Methylalkohol. Schmp. 279° (Zers.); Ausbeute 20%. Abs.-max. 540 m μ , Sens.-max. 580 m μ . (Gef.: I, 25.09; S, 12.27. Ber. für C₂₂H₂₃N₂IS₂: I, 25.07; S, 12.67%.)

(4) 1,1'-Diäthyl-8-methyl-3,4,3',4'-dibenzo-trimethinthiocyaninjodid wird aus μ -Methyl- β -naphtothiazoläthyljodid und K-acetat wie Farbstoff (2) hergestellt. Grün glänzende Nadelchen aus Methylalkohol. Schmp. 293° (Zers.); Ausbeute 7%. Abs.-max. 590 m μ , Sens.-max. 600 m μ . (Gef.: I, 20.65; S, 10.34. Ber. für C₃₀H₂₇N₂IS₂: I, 20.93; S, 10.58%.)

Einwirkung von Aldehyden auf 8-Methylfarbstoffe. (5) 1,1'-Diäthyl-8-furfur-vinyl-trimethinthiocyaninjodid (VI) wird aus 0.25 g. 8-Methyl-trimethincyanin (2), 0.5 c.c. Furfurol und 2 c.c. Alkohol in Gegenwart von 15 Tropfen Piperidin durch etwa 30 Minuten langes Erhitzen bei 90° dargestellt. Die rote Farbe der Lösung schlägt dann in violett um. Das Rohprodukt wird nach dem Erkalten abgesaugt. Schöne, grün glänzende Kristalle aus Methylalkohol. Schmp. 277° (Zers.); Ausbeute 0.09 g. Abs.-max. 560 m μ . (Gef.: I, 22.85. Ber. für C₂₇H₂₅ON₂IS₂: I, 22.99%.)

(6) 1,1'-Diäthyl-8-phenyl-vinyl-trimethinthiocyaninjodid. 0.25 g. 8-Methyltrimethinthiocyanin (2) wurde mit 0.1 c.c. Benzaldehyd in 1 c.c. Alkohol und 5 Tropfen Piperidin 15 Minuten lang bei 90° erwärmt. Nach dem Waschen mit Alkohol wurde der Rückstand aus Methylalkohol umkristallisiert. Stahlblaue Kristalle vom Schmp. 266° (Zers.); Ausbeute 0.17 g. Abs.-max. 560 m μ , Sens.-max. 600 m μ . (Gef.: I, 21.26; S, 10.76. Ber. für C₂₅H₂₇N₂IS₂: I, 21.36; S, 10.80%.)

(7) 1,1'-Diäthyl-8-phenyl-vinyl-3,4,3',4'-dibenzo-trimethinthiocyaninjodid (VII) wurde aus 0.18 g. 8-Methylfarbstoff (4) durch 3/4 stündiges Erhitzen bei 90° mit 0.06 c.c. Benzaldehyd in 1 c.c. Alkohol und 8 Tropfen Piperidin gewonnen. Grün glänzende Kristalle aus Methylalkohol. Schmp. 265° (Zers.); Ausbeute 0.12 g. Abs.-max. 610 m μ . (Gef.: I, 18.58; S, 8.91. Ber. für C₃₇H₃₁N₂IS₂: I, 18.28; S, 9.24%.)

(8) 1,1'-Diäthyl-8-*p*-dimethylaminophenyl-vinyl-trimethinthiocyaninjodid. 0.5 g. 8-Methyl-trimethinthiocyanin (2) wurde mit 0.2 g. *p*-Dimethylaminobenzaldehyd in 3 c.c. Alkohol und 15 Tropfen Piperidin 25 Minuten lang bei 90° erhitzt. Grüne glänzende Kristalle. Schmp. 252° (Zers.); Ausbeute 0.22 g. Abs.-max. 560 m μ , Sens.-max. 600 m μ . (Gef.: I, 20.05; S, 9.76. Ber. für C₃₁H₂₈N₃IS₂: I, 19.92; S, 10.07%.)

(9) 1,1',4,4'-Tetramethyl-8-*p*-dimethylaminophenyl-vinyl-trimethinthiocyaninjodid (VIII) wurde aus 0.2 g. 8-Methylfarbstoff (3) und 0.08 g. *p*-Dimethylaminobenzaldehyd wie Farbstoff (8) dargestellt. Man reinigte es durch Umkristallisation aus Methylalkohol (750 c.c. per 1 g.). Grüne Kristalle vom Schmp. 292° (Zers.); Ausbeute 0.07 g. Abs.-max. 570 m μ . (Gef.: I, 20.23; S, 9.75. Ber. für C₃₁H₃₂N₃IS₂: I, 19.92; S, 10.07%.)

(10) 1,1'-Diäthyl-8-*p*-dimethylaminophenyl-vinyl-3,4,3',4'-dibenzotrimethinthiocyaninjodid entsteht aus 0.3 g. Farbstoff (4) und 0.1 g. *p*-Dimethylaminobenzaldehyd auf ähnliche Weise wie Farbstoff (9). Grüne, metallisch glänzende Kristalle. Schmp. 288°; Ausbeute 0.1 g. Abs.-max. 610 m μ . (Gef.: I, 17.17; S, 8.74. Ber. für C₃₉H₃₆N₃IS₂: I, 17.22; S, 8.60%.)

*R. Majima-Laboratorium der Forschungsanstalt
für Physik und Chemie, Tokio.*