

## 268. Werner Franke: Polymethinfarbstoffe aus heterocyclischen Brenztraubensäure-Derivaten (I)

[Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Dr. C. Schleussner-Fotowerke GmbH., Frankfurt a. M.]

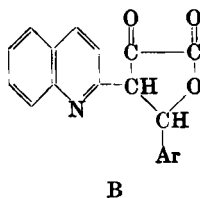
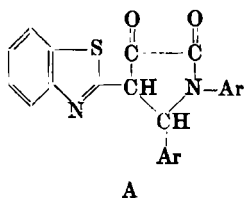
(Eingegangen am 5. Mai 1956)

Heterocyclisch substituierte Brenztraubensäureester werden als Ausgangsprodukte für Farbstoffsynthesen verwendet. Sie reagieren mit 2-Methen- $\omega$ -aldehyd-anilen von Cyclaminen zu nicht quaternierten und in der chromophoren Kette durch  $-CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  substituierten Trimethincyaninen.

Die beschriebenen Farbstoffe sensibilisieren photographische Halogensilber-Emulsionen.

2-Brenztraubensäureester fünfgliedriger Cyclamine wurden erstmals 1938 von W. Borsche und W. Doeller<sup>1)</sup> dargestellt und einer Reihe interessanter Umwandlungen unterworfen.

Maßgebend für die Reaktionsfähigkeit dieser Verbindungen sind die Methylengruppen und die dazu benachbarte Carbonylgruppe des Brenztraubensäureesters. Trotzdem bestehen, wie auch schon Borsche und Mitarbb. gefunden haben, erhebliche Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit der Brenztraubensäure-Derivate. So reagieren Benzoxazolyl-(2)-brenztraubensäureester und Benzthiazolyl-(2)-brenztraubensäureester mit aromatischen Aldehyden nur bei Gegenwart von primären Aminen; sie bilden Ketolactame (Ketopyrrolidone) (A). Die entsprechenden Chinaldin- und Lepidin-Derivate dagegen setzen sich auch mit aromatischen Aldehyden allein um; sie bilden über die Aldol-Stufe unter Alkoholaustritt gesättigte Lactone (B)<sup>2)</sup>.



Da auch für die Synthese von Cyaninfarbstoffen<sup>3)</sup> Verbindungen Verwendung finden, die reaktionsfähige Methylengruppen an einem Heteroring tragen, Verbindungen also, die den von Borsche untersuchten durchaus struktur-analog sind, war es von besonderem Interesse, Stoffe dieser Art auf die Verwendungsmöglichkeit für die Synthese von Cyaninfarbstoffen zu untersuchen.

In der Tat wurde nun auch gefunden, daß sich auf diesem Wege Farbstoffe aufbauen lassen, die durch besondere Brillanz, Beständigkeit, gute Ausbeute und Kristallisierfreudigkeit ausgezeichnet sind. Diese Farbstoffe wurden her-

<sup>1)</sup> Liebigs Ann. Chem. 537, 39 [1939].

<sup>2)</sup> W. Borsche u. R. Manteuffel, Liebigs Ann. Chem. 526, 22 [1936]; W. Borsche u. L. Buetschli, ebenda 529, 266 [1937].

<sup>3)</sup> L. G. S. Brooker, XIVth Intern. Congr. of pure and appl. Chem., Zürich 1955, Experientia [Basel] suppl. II.

gestellt durch Umsetzung von heterocyclisch substituierten Brenztraubensäureestern<sup>4)</sup> mit geeigneten funktionellen Derivaten heterocyclischer Oxoverbindungen.

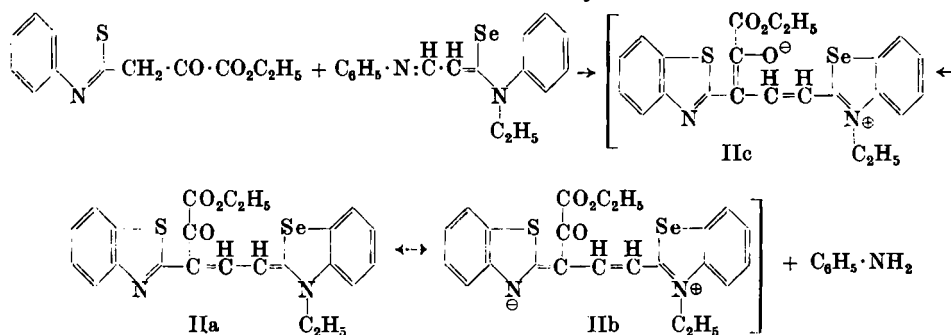
Weitere Polymethinfarbstoffe aus heterocyclischen Brenztraubensäure-Derivaten erhält man, wenn man statt der Brenztraubensäureester die daraus leicht zugänglichen Säureoxime verwendet.

Die aus den Säureoximen durch Decarboxylierung und Wasserabspaltung erhältlichen Cyanmethyl-Verbindungen sind ebenfalls geeignete Ausgangsprodukte für neue Polymethinfarbstoffe.

Über diese Synthesen wird zu einem späteren Zeitpunkt berichtet werden.

### Farbstoffe aus heterocyclisch substituierten Brenztraubensäureestern

Werden 2-Methen- $\omega$ -aldehyde von Cyclaminen in der besonders reaktionsfähigen Form des Anils mit heterocyclisch substituierten Brenztraubensäureestern umgesetzt, so bilden sich Farbstoffe nach dem Schema:



Die intensive Farbe dieser Verbindungen dürfte auf Mesomerieerscheinungen ( $\text{IIc} \leftrightarrow \text{IIa} \leftrightarrow \text{IIb}$ ) zurückzuführen sein, wie sie auch bei anderen Cyaninfarbstoffen bekannt sind.

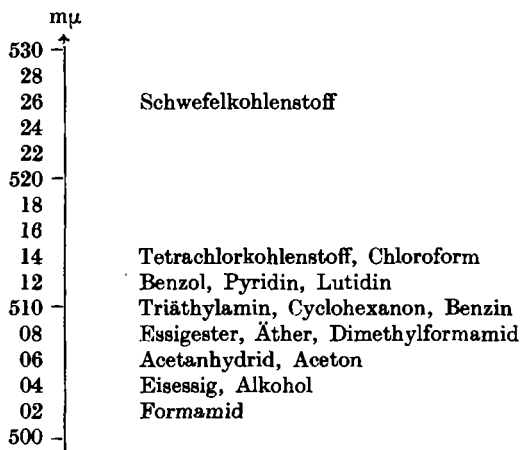
Bei Zusatz von Eisenchloridlösung zeigt sich keine Farbreaktion, wie es bei A und B von W. Borsche beobachtet wurde. Beim Lösen der Farbstoffe in alkoholischer Kalilauge bleibt die Farbe erhalten. Zusatz von Essigsäure bewirkt weder Farbumschlag noch Ausfällung. Versuche zur Bildung des 2,4-Dinitro-phenylhydrazons, des Pikrats und des Anils blieben ohne greifbares Ergebnis. Die Farbstoffe lassen sich bei schonender Einwirkung von Alkylierungsmitteln wie Halogenalkyle, Dialkylsulfate und Arylsulfonsäureester leicht quaternieren (z. B. mit Diäthylsulfat in alkoholischer Lösung 2 Stdn. bei  $70^\circ \text{C}$ ). Dabei vertieft sich die Farbe und das Absorptionsmaximum wird nach dem langwelligen Gebiet verschoben (z. B. Farbstoff **III** unquaterniert:  $\lambda_{\text{max}}$  500  $\text{m}\mu$ , quaterniert:  $\lambda_{\text{max}}$  551  $\text{m}\mu$ ).

Die Farbstoffe können katalytisch mit Raney-Nickel und Wasserstoff zu farblosen Verbindungen reduziert werden. Nimmt man die Reduktion mit Zink und Eisessig vor, so schlägt in der Kälte die Farbe der orangen Lösung nach tief Rotviolett um, wobei sich das Absorptionsmaximum um etwa 50  $\text{m}\mu$  nach dem langwelligen Gebiet des Spektrums verschiebt.

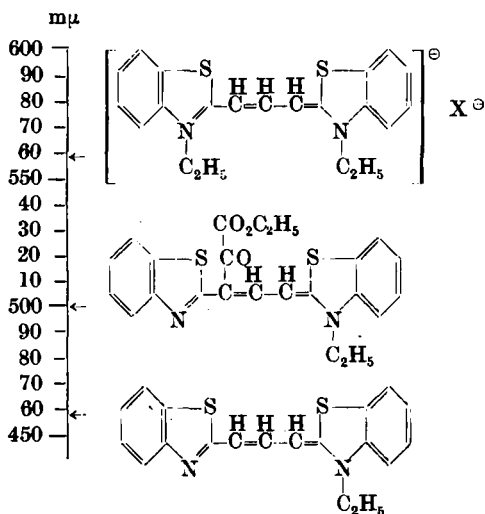
<sup>4)</sup> Die nicht substituierte Methylgruppe der zur Darstellung der heterocyclisch substituierten Brenztraubensäureester verwendeten Cyclamine reagiert unter diesen Bedingungen nicht.

Die Farbstoffe zeigen eine scharfe Absorptionsbande im Sichtbaren. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln lösen sie sich schon in der Kälte, wobei mit dem Wachsen der Polarität der Lösungsmittel im allgemeinen auch eine Verschiebung der Absorptionsmaxima nach dem kurzwelligen Gebiet eintritt.

Lage des Absorptionsmaximums in Abhängigkeit vom Lösungsmittel (Farbstoff I, Tafel I)



Die folgende Gegenüberstellung des aus Benzthiazolyl-(2)-brenztraubensäureester hergestellten Farbstoffes mit den entsprechenden bekannten nicht kettensubstituierten Farbstoffen in der quaternierten<sup>5)</sup> und der aus dieser erhältlichen<sup>6)</sup> nicht quaternierten Form, zeigt den bathochromen Einfluß des  $-\text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ -Kettensubstituenten.



<sup>5)</sup> J. Goetze u. H. Socher, Beih. Z. Ver. deutsch. Chemiker Nr. 40 (1940) S. 14; vergl. A. van Dormael u. J. Nys, Bull. Soc. chim. belges 57, 554 [1948]; F. Hamer, J. chem. Soc. [London] 1940, 799; Amer. Pat. 2393743 (L. G. S. Brooker u. R. H. Sprague); C. A. 40, 3475<sup>9</sup> [1946]. <sup>6)</sup> L. G. S. Brooker, J. Amer. chem. Soc. 62, 1117 [1940].

Tafel 1 zeigt die dargestellten Farbstoffe:

Tafel I. Dargestellte Farbstoffe

		$\lambda_{\max}^*)$ n Methanol	Kristallfarbe	Schmp. <sup>c</sup>
I		504 m $\mu$	rot mit blauem Metallglanz	198
II		505 m $\mu$	dunkelrot mit grün-blauem Metallglanz	171–173
III		500 m $\mu$	dunkelrot mit blauem Metallglanz	197
IV		508 m $\mu$	dunkelrot mit grünem Metallglanz	206
V		509 m $\mu$	dunkelrot mit blauem Metallglanz	252–254
VI		511 m $\mu$	dunkelrot mit blauem Metallglanz	264–266
VII		520 m $\mu$	rot mit blauem Metallglanz	289–291

) Gemessen mit Zeiss Opton Spektralphotometer mit Monochromator M 4.

## Fortsetzung der Tafel 1

		$\lambda_{\max}$ in Methanol	Kristallfarbe	Schmp.°
VIII		512 m $\mu$	rot mit grünem Metallglanz	212–214
IX		517 m $\mu$	rot mit blauem Metallglanz	177–179
X		504 m $\mu$	rot mit grünem Metallglanz	248–251
XI		509 m $\mu$	rot mit grünem Metallglanz	246–248

## Beschreibung der Versuche\*)

I: 2.80 g (0.01 Mol) Anil des 3-Äthyl-2-formylmethylen-benzthiazolins und 2.68 g (0.01 Mol) Benzselenazolyl-(2)-brenztraubensäure-äthylester wurden in je 40 ccm Pyridin unter Zusatz von 4 ccm Acetanhydrid gelöst und dann zusammengegeben. Die Lösung färbte sich intensiv orange und lief beim Schütteln rotorange mit leichtem Violettstich von der Gefäßwand ab. Das Reaktionsgemisch wurde noch 3 Min. unter Rückfluß gekocht und nach dem Erkalten der Farbstoff durch Zusatz von Wasser ausgefällt; aus Methanol rote Nadeln mit blauem Metallglanz. Die Lösungsfarbe in Methanol ist orange,  $\lambda_{\max}$  504 m $\mu$ . Bei Zugabe von Salzsäure zur alkohol. Lösung schlägt die Farbe nach Gelb um. Wird diese Lösung kurze Zeit erwärmt, so wird sie rot durch die Bildung eines ätherunlöslichen Farbstoffs, der ein Absorptionsmaximum bei etwa 560 m $\mu$  zeigt. Wasser, kalte Natronlauge und konz. Schwefelsäure lösen den Farbstoff nicht. Ausb. 4.3 g (ca. 89% d. Th.).

$C_{23}H_{20}O_3N_2SSe$  (483.4) Ber. C 57.14 H 4.17 N 5.80  
Gef. C 57.18, 57.22 H 4.29, 4.29 N 5.85, 5.83

II: 0.25 g (0.001 Mol) Benzthiazolyl-(2)-brenztraubensäure-äthylester und 0.33 g (0.001 Mol) Anil des 3-Äthyl-2-formylmethylen-benzselenazolins wurden in 15 ccm Pyridin unter Zusatz von 0.3 ccm Acetanhydrid gelöst und 10 Min. zum

\*) Angaben über Absorptionsmaximum, Kristallfarbe und Schmp. der dargestellten Verbindungen siehe Tafel 1.

Sieden erhitzt. Die intensiv orange Reaktionslösung wurde nach dem Abkühlen mit Wasser versetzt und der abgeschiedene dunkelrote Farbstoff abgesaugt. Er kristallisierte aus Methanol oder Äther mit einer Ausbeute von 0.25 g (ca. 58% d. Th.).

$C_{23}H_{20}O_3N_2S_2$  (483.4) Ber. C 57.14 H 4.17 N 5.80 Gef. C 57.39 H 4.23 N 5.99

III: 2.49 g (0.01 Mol) Benzthiazolyl-(2)-brenztraubensäure-äthylester und 2.80 g (0.01 Mol) Anil des 3-Äthyl-2-formylmethylen-benzthiazolins wurden in 80 ccm Pyridin unter Zusatz von 5 ccm Acetanhydrid 10 Min. zum Sieden erhitzt. Der Farbstoff fiel bei Zusatz von Wasser zu der erkalteten Reaktionslösung aus. Aus Äther und dann Methanol umkristallisiert, Ausb. 3.41 g (ca. 75% d. Th.).

$C_{23}H_{20}O_3N_2S_2$  (436.6) Ber. C 63.28 H 4.62 N 6.42 S 14.69

Gef. C 63.39 H 4.95 N 6.52 S 14.63, 14.73

IV: 2.68 g (0.01 Mol) Benzselenazolyl-(2)-brenztraubensäure-äthylester und 3.30 g (0.01 Mol) Anil des 3-Äthyl-2-formylmethylen-benzselenazolins wurden wie bei II umgesetzt. Ausb. 3.72 g (ca. 70% d. Th.).

$C_{23}H_{20}O_3N_2Se_2$  (530.3) Ber. C 52.08 H 3.80 N 5.28

Gef. C 51.68, 52.34 H 3.82, 3.91 N 5.29, 5.15

V: 2.49 g (0.01 Mol) Benzthiazolyl-(2)-brenztraubensäure-äthylester und 3.80 g (0.01 Mol) Anil des 3-Äthyl-2-formylmethylen-4.5-diphenyl-thiazolins wurden, wie bei II beschrieben, umgesetzt. Ausb. 2.90 g (ca. 53% d. Th.).

$C_{31}H_{26}O_3N_2S_2$  (538.7) Ber. N 5.20 Gef. N 5.29

VI: An Stelle des Benzthiazolyl-(2)-brenztraubensäure-äthylesters wurden 2.68 g (0.01 Mol) Benzselenazolyl-(2)-brenztraubensäure-äthylester, wie bei V beschrieben, umgesetzt. Ausb. 3.21 g (ca. 55% d. Th.).

$C_{31}H_{26}O_3N_2S_2$  (585.6) Ber. C 63.58 H 4.48 N 4.78 Gef. C 63.71 H 4.63 N 4.99

VII: 2.99 g (0.01 Mol)  $\beta$ -Naphthothiazolyl-(2)-brenztraubensäure-äthylester und 3.80 g (0.01 Mol) Anil des 3-Äthyl-2-formylmethylen-4.5-diphenyl-thiazolins wurden in Pyridin unter Zusatz von Acetanhydrid nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren umgesetzt. Ausb. 1.95 g (ca. 33% d. Th.).

$C_{35}H_{28}O_3N_2S_2$  (588.7) Ber. C 71.41 H 4.79 N 4.76 Gef. C 71.79 H 5.37 N 4.80

VIII: An Stelle des 3-Äthyl-2-formylmethylen-4.5-diphenyl-thiazolin-anils wurde das Anil des 3-Äthyl-2-formylmethylen-benzthiazolins (2.80 g) umgesetzt, wie bei VII beschrieben. Ausb. 2.82 g (ca. 58% d. Th.).

$C_{27}H_{22}O_3N_2S_2$  (486.6) Ber. C 66.65 H 4.56 Gef. C 66.15, 65.90 H 4.50, 4.40

IX: Aus  $\beta$ -Naphthothiazolyl-(2)-brenztraubensäure-äthylester (2.99 g = 0.01 Mol) und dem Anil des 3-Äthyl-2-formylmethylen-benzselenazolins (3.27 g = 0.01 Mol) unter den vorstehend beschriebenen Bedingungen. Ausb. 3.80 g (ca. 71% d. Th.).

$C_{27}H_{22}O_3N_2S_2$  (535.5) Ber. C 60.79 H 4.16 N 5.25

Gef. C 60.78 H 4.23 N 5.46, 5.11

X: [5.6-Dimethyl-benzthiazolyl-(2)]-brenztraubensäure-äthylester (2.77 g = 0.01 Mol) reagierten mit dem Anil des 3-Äthyl-2-formylmethylen-benzthiazolins (2.8 g = 0.01 Mol) zu einem roten Farbstoff, der beim Umkristallisieren aus Äther und Methanol rote Kristalle mit grünem Metallglanz bildete. Ausb. 2.58 g (56% d. Th.).

$C_{23}H_{24}O_3N_2S_2$  (464.6) Ber. C 64.64 H 5.21 Gef. C 64.89 H 5.57

XI: Wurde das in Beispiel X verwendete Anil durch das Anil der entsprechenden Benzselenazol-Komponente ersetzt (3.27 g = 0.01 Mol), so bildeten sich rote Kristalle mit grünem Metallglanz. Ausb. 3.67 g (ca. 72% d. Th.).

$C_{25}H_{24}O_3N_2S_2$  (511.5) Ber. C 58.71 H 4.77 N 5.48

Gef. C 58.31, 58.41 H 4.71, 4.73 N 5.71, 5.53