

WALTER RIED und ROLF BENDER<sup>1)</sup>

# KONDENSATIONSREAKTIONEN VON *meso*-METHYL-SUBSTITUIERTEN TRIMETHINCYANINFARBSTOFFEN MIT AROMATISCHEN UND HETEROCYCLISCHEN ALDEHYDEN

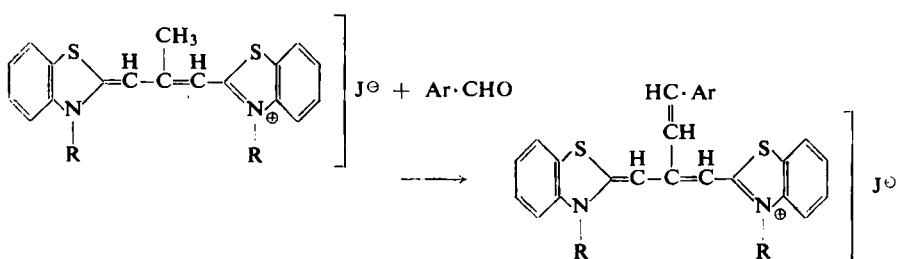
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 8. August 1957)

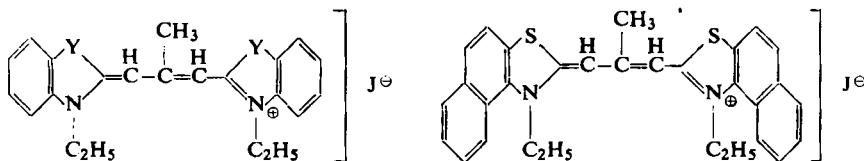
Trimethincyanine mit reaktiver *meso*-ständiger Methylgruppe werden mit aromatischen und heterocyclischen Aldehyden zu neuen Farbstoffen kondensiert. Über die Veränderung der optischen Eigenschaften gegenüber den Grundfarbstoffen wird berichtet.

Im Rahmen von Untersuchungen über Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bei Carbocyaninen interessierte uns der Einfluß von Substituenten in *meso*-Stellung auf die optischen Eigenschaften dieser Verbindungen:

Verschiedene Autoren<sup>2)</sup> kondensierten bereits *ms*-Methyl-carbocyanine an der reaktionsfähigen *meso*-Methylgruppe mit aromatischen Aldehyden und erhielten substituierte Styrylfarbstoffe folgender Konstitution.



Die *meso*-Methylcarbocyanine I–IV wurden mit verschiedenen aromatischen und heterocyclischen Aldehyden nach folgenden drei Methoden umgesetzt:



- I. *ms*-Methyl-3,3'-diethyl-thiocarbocyanin-jodid (Y = S)
- II. *ms*-Methyl-3,3'-diethyl-selenocarbocyanin-jodid (Y = Se)
- III. *ms*-Methyl-3,3'-diethyl-oxacarbocyanin-jodid (Y = O)

- IV. *ms*-Methyl-3,3'-diethyl-4,5;4',5'-dibenzo-thiocarbocyanin-jodid

<sup>1)</sup> R. BENDER, Teil der Diplomarb. und Dissertat. Univ. Frankfurt a. M. 1954, 1957.

<sup>2)</sup> T. OGATA, Bull. chem. Soc. Japan 11, 262 [1936]; C. 1936 II, 1832; H.-J. NITZSCHKE, L. BUSCH, H. WITZEL und H. GANSAU, Chem. Ber. 85, 487 [1952]; W. FRANKE, Dissertat. Frankfurt a. M., 1953.

A. Umsetzung der *meso*-Methylverbindung mit dem entsprechenden Aldehyd in absolut. Methanol unter Zusatz von Piperidin oder Triäthylamin als Kondensationsmittel.

B. Kondensation des Aldehyds mit der *meso*-Methylverbindung unter Zusatz von Piperidin im Einschlußrohr bei 90–100°. Bei festen Aldehyden erfolgt Zugabe einiger ccm absol. Methanols.

C. Kurzes Zusammenschmelzen des *meso*-Methylfarbstoffs mit dem Aldehyd bei 150–180°.

Die Absorptionsmaxima sämtlicher Kondensationsprodukte sind gegenüber denen der Ausgangsstoffe ins Gebiet größerer Wellenlänge verschoben. Ein Vergleich der von uns hergestellten Farbstoffe ergibt, daß der Ersatz der *meso*-Styrylgruppe durch eine etwa gleich große heterocyclische Gruppe keinen Einfluß auf die Lage des Absorptionsmaximums hat.

Der Firma DR. C. SCHLEUSSNER-FOTOWERKE GMBH., Frankfurt a. M., danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die dargestellten Farbstoffe wurden chromatographisch mit Hilfe von Aluminiumoxyd nach BROCKMANN gereinigt. Als Lösungsmittel bewährte sich Aceton.

Die verwendeten flüssigen Aldehyde wurden vor der Umsetzung frisch destilliert. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf reine Produkte nach mehrmaligem Umkristallisieren. Die Siede- und Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die Absorptionsspektren wurden, in Alkohol gelöst (Verd. 1:100000), mit dem Zeiß-Ikon-Spektralphotometer gemessen.

*ms-Methyl-3,3'-diäthyl-thiocarbocyanin-jodid* (*I*) wurde nach F. M. HAMER<sup>3)</sup> aus *2-Methyl-benzthiazol-jodäthylat* und *Orthoessigsäure-triäthylester* in trockenem Pyridin unter Zusatz von Piperidin gewonnen. Ausb. 60 % d. Th.; Schmp. 280–290°.  $\lambda_{\text{max}}$  543 m $\mu$ .

*ms-Methyl-3,3'-diäthyl-selenocarbocyanin-jodid* (*II*) wurde nach L. G. S. BROOKER und F. L. WHITE<sup>4)</sup> aus *2-Methyl-benzselenazol-äthyl-p-toluolsulfonat* und *Orthoessigester* in trockenem Pyridin unter Zusatz von Piperidin hergestellt. Ausb. 20 % d. Th.; Schmp. 290°.  $\lambda_{\text{max}}$  552 m $\mu$ .

*ms-Methyl-3,3'-diäthyl-oxacarbocyanin-jodid* (*III*) wurde nach BROOKER und WHITE<sup>4)</sup> aus *2-Methyl-benzoxazol-jodäthylat* und *Orthoessigester* in trockenem Pyridin unter Zusatz von Triäthylamin dargestellt. Ausb. 10 % d. Th.; Schmp. 274°.  $\lambda_{\text{max}}$  488 m $\mu$ .

*ms-Methyl-3,3'-diäthyl-4,5';4',5'-dibenzo-thiocarbocyanin-jodid* (*IV*) wurde aus *2-Methyl-[naphtho-1',2':4,5-thiazol]-äthyl-p-toluolsulfonat* und *Orthoessigester* in Pyridin unter Zusatz von Piperidin hergestellt; die Überführung in das Jodäthylat erfolgte mit heißer KJ-Lösung. Ausb. 15 % d. Th.; Schmp. 240°.  $\lambda_{\text{max}}$  575 m $\mu$ .

#### Allgemeine Darstellungsmethode für die in der Tabelle aufgeführten Farbstoffe

Etwa 100 mg der jeweiligen *meso*-Methylverbindung (*I*–*IV*) wurden mit einem sehr großen Überschuß von Aldehyd nach den Methoden A, B und C umgesetzt. Durch Zugabe von Äther wurde der Farbstoff aus der Reaktionslösung ausgefällt. Nach der chromatographischen Reinigung wurden die Kristalle des Farbstoffs aus Alkohol erhalten.

<sup>3)</sup> J. chem. Soc. [London] 1928, 3160.    <sup>4)</sup> J. Amer. chem. Soc. 57, 547 [1935].

## Übersicht über die dargestellten

<i>meso</i> -Methylverb.	Aldehyd	Darst.-Methode	Dargestellte Farbstoffe (3,3'-Diäthyl-.... carbocyanin-jodide)	Aussehen *)
I	6-Methyl-pyridin-aldehyd-(2)	A	-ms-[6-methyl-pyridyl-(2-vinyl)-thio-	dunkelgrün
I	Pyridin-aldehyd-(2)	A	-ms-[pyridyl-(2-vinyl)-thio-	dunkelgrün
I	Pyridin-aldehyd-(4)	A	-ms-[pyridyl-(4-vinyl)-thio-	dunkelgrün
I	<i>o</i> -Chlor-benzaldehyd	B	-ms-[ <i>o</i> -chlor-styryl]-thio-	grün, metallisch glänzend
II	Pyridin-aldehyd-(2)	A	-ms-[pyridyl-(2-vinyl)-seleno-	grün, metallisch glänzend
II	<i>p</i> -Dimethylamino-benzaldehyd	A	-ms-[ <i>p</i> -dimethylamino-styryl]-seleno-	dunkelgrün
II	Pyridin-aldehyd-(4)	A	-ms-[pyridyl-(4-vinyl)-seleno-	dunkelgrün
II	Benzaldehyd	A	-ms-styryl-seleno-	grünes Pulver
II	<i>o</i> -Chlor-benzaldehyd	B	-ms-[ <i>o</i> -chlor-styryl]-seleno-	olivgrün
II	Furfurol	A	-ms-[furyl-(2-vinyl)-seleno-	olivgrün
II	Anisaldehyd	A	-ms-[ <i>p</i> -methoxy-styryl]-seleno-	grün
II	<i>p</i> -Tolylaldehyd	B	-ms-[ <i>p</i> -methyl-styryl]-seleno-	dunkelgrün
II	Terephthalodialdehyd	B	-ms-[ <i>p</i> -formyl-styryl]-seleno-	grünes Pulver
III	Pyridin-aldehyd-(4)	B	-ms-[pyridyl-(4-vinyl)-oxa-	grünes Pulver
III	Pyridin-aldehyd-(2)	B	-ms-[pyridyl-(2-vinyl)-oxa-	hellgrün
IV	<i>o</i> -Chlor-benzaldehyd	B	-ms-[ <i>o</i> -chlor-styryl]-4,5;4',5'-dibenzo-thio-	gelb, metallisch glänzend
IV	Furfurol	B	-ms-[furyl-(2-vinyl)-4,5;4',5'-dibenzo-thio-	grün
IV	Anisaldehyd	B	-ms-[ <i>p</i> -methoxy-styryl]-4,5;4',5'-dibenzo-thio-	grün
IV	Thiophen-aldehyd-(2)	B	-ms-[thienyl-(2-vinyl)-4,5;4',5'-dibenzo-thio-	olivgrün
IV	<i>p</i> -Tolylaldehyd	B	-ms-[ <i>p</i> -methyl-styryl]-4,5;4',5'-dibenzo-thio-	dunkelgrün
IV	Pyridin-aldehyd-(4)	B	-ms-[pyridyl-(4-vinyl)-4,5;4',5'-dibenzo-thio-	dunkelgrün
IV	Pyridin-aldehyd-(2)	B	-ms-[pyridyl-(2-vinyl)-4,5;4',5'-dibenzo-thio-	gelb, metallisch glänzend

\*) Alle Farbstoffe sind kristallin.

*meso*-substituierten Carbocyanine

Schmp. °C	$\lambda_{\text{max}}(\text{m}\mu)$ in Methanol	Ausb. (% d. Th.)	Summenformel Mol.-Gew.	Ber. C	Gef. C	Ber. H	Gef. H
243	560	35	$\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{S}_2\text{J}$ (609.7)	57.14	57.53	4.63	4.73
237	560	24	$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{S}_2\text{J}$ (595.6)	56.47	56.58	4.40	4.51
248	560	50	$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{S}_2\text{J}$ (595.6)	56.47	56.04	4.40	4.77
270	560	6	$\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{ClS}_2\text{J}$ (629.0)	55.37	55.29	4.17	4.13
263	570	24	$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{Se}_2\text{J}$ (689.4)	48.78	48.76	3.80	3.94
271	570	16	$\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{N}_3\text{Se}_2\text{J}$ (731.4)	50.90	50.88	4.41	4.45
271	570	13	$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{Se}_2\text{J}$ (689.4)	48.78	48.64	3.80	3.85
254	570	38	$\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{Se}_2\text{J}$ (688.4)	50.59	50.49	3.95	3.99
271	570	23	$\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{ClSe}_2\text{J}$ (722.8)	48.18	48.26	3.63	3.95
251	570	28	$\text{C}_{27}\text{H}_{15}\text{ON}_2\text{Se}_2\text{J}$ (678.3)	47.80	47.55	3.71	3.73
267	570	29	$\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{ON}_2\text{Se}_2\text{J}$ (718.4)	50.15	50.35	4.07	4.05
283	570	30	$\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{Se}_2\text{J}$ (702.4)	51.30	51.50	4.16	4.22
183	570	14	$\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{ON}_2\text{Se}_2\text{J}$ (716.4)	50.29	50.23	3.80	3.82
187	520	17	$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_3\text{J}$ (563.4)	59.68	59.80	4.65	4.53
184	520	38	$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_3\text{J}$ (563.4)	59.68	59.71	4.65	4.59
293	600	29	$\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{ClS}_2\text{J}$ (729.1)	60.95	60.78	4.18	4.49
274	600	49	$\text{C}_{35}\text{H}_{29}\text{ON}_2\text{S}_2\text{J}$ (684.6)	61.40	61.10	4.27	4.24
283	600	48	$\text{C}_{38}\text{H}_{33}\text{ON}_2\text{S}_2\text{J}$ (724.7)	62.97	62.79	4.59	4.61
270	600	17	$\text{C}_{35}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{S}_2\text{J}$ (700.7)	59.99	59.93	4.17	4.51
284	600	12	$\text{C}_{38}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{S}_2\text{J}$ (708.7)	64.40	64.28	4.69	4.73
257	600	13	$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{S}_2\text{J}$ (695.7)	62.15	62.11	4.35	4.41
253	600	39	$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{S}_2\text{J}$ (695.7)	62.15	62.14	4.35	4.51