

mit einer C=C-Doppelbindung denkbar, da diese möglicherweise energetisch begünstigter ist als der Zerfall in die entsprechenden Ketone.

Tatsächlich fanden wir ja auch nur Methylketone. Die Entstehung von ungesättigten sauerstoffhaltigen Ringverbindungen wurde bereits von A. R. UBBELOHDE⁸⁾ in Betracht gezogen.

Darüber hinaus sind wiederholt Hydrofuran- oder Hydropyranderivate als Zwischenprodukte der Oxydation nachgewiesen worden^{8,9)}. Wenn diese auch aus Hydroperoxyden entstanden sein können, so zeugt doch ihre Anwesenheit von der prinzipiellen Möglichkeit des Ringschlusses.

Auf Grund dieser Erörterungen wäre es denkbar, daß als Resultat des Peroxyd-radikalzerfallen nicht nur die Bildung von Aldehyden erfolgt, sondern ebenfalls Ketone, vielleicht auch Epoxyde und ungesättigte Ringverbindungen entstehen.

Unsrer Mitarbeiterin, Chemotechnikerin K. FRENZEL, möchten wir an dieser Stelle für die Hilfe bei der Ausführung der Analysen unseren Dank aussprechen.

⁸⁾ Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **152**, 378 [1935].

⁹⁾ H. C. BAILEY und R. G. W. NORRISH, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **212**, 311 [1952].

JOHANNES BRUNKEN und ERNST-JOACHIM POPPE¹⁾

Cyaninfarbstoffe aus 2-Methyl-4-[azulenyl-(1)]-thiazol

Aus der Abteilung Forschung und Entwicklung Photo des VEB Filmfabrik Agfa Wolfen
(Eingegangen am 30. Juni 1960)

Herrn Prof. Dr. W. Treibs zum 70. Geburtstag in Verehrung gewidmet

Umsetzung von Azulen mit Dimethylchloracetamid unter den Bedingungen der Vilsmeier-Reaktion führt zum 1-Chloracetyl-azulen, das durch Reaktion mit Thioacetamid in 2-Methyl-4-[azulenyl-(1)]-thiazol übergeführt werden kann. In bekannter Weise lassen sich daraus Trimethin-, Mero- und Rhoda-cyanine darstellen. Sie besitzen schlechte Sensibilisierungseigenschaften für photographische Halogensilberemulsionen.

Azulen-1-aldehyde lassen sich in sehr guter Ausbeute nach W. TREIBS, J. HIEBSCH und H.-J. NEUPERT²⁾ aus Azulenen und Dialkylformamiden durch Vilsmeier-Reaktion darstellen. Bei Verwendung von Dialkylamiden höherer Carbonsäuren werden auf die gleiche Weise Azulen-1-ketone erhalten³⁾, allerdings in geringerer Ausbeute.

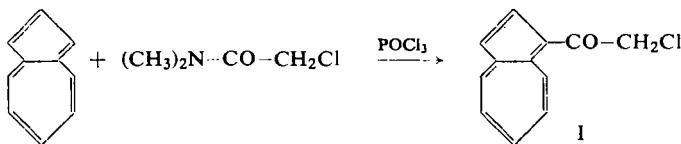
Für unsere Untersuchungen über den Einfluß eines Azulenylsubstituenten auf die Eigenschaften von Cyaninfarbstoffen wählten wir als zu substituierenden Heterocyclus das Thiazol, da erfahrungsgemäß Cyaninfarbstoffe mit Thiazolringen an beiden Enden der Polymethinkette gute optische Sensibilisatoren sind.

¹⁾ Aus der Dissertat. Univ. Leipzig 1959.

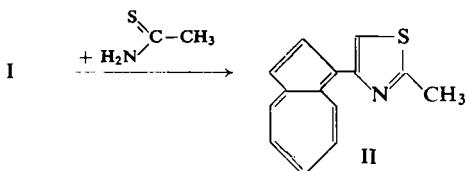
²⁾ Naturwissenschaften **44**, 352 [1957] und Chem. Ber. **92**, 141 [1959].

³⁾ K. HAFNER und C. BERNHARD, Angew. Chem. **69**, 533 [1957].

Für die Darstellung des 2-Methyl-4-[azulenyl-(1)]-thiazols benutzten wir die Thiazol-synthese nach HANTZSCH. Das dazu benötigte 1-Chloracetyl-azulen wurde aus Azulen durch Umsetzung mit *N,N*-Dimethyl-chloracetamid unter den Bedingungen der Vilsmeier-Reaktion in Gegenwart von Phosphoroxychlorid erhalten.

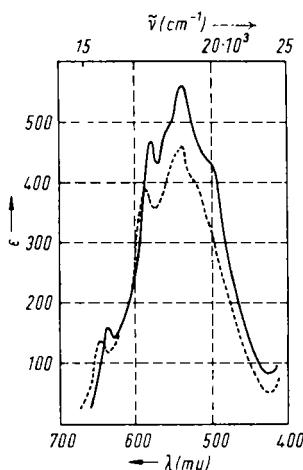


Die Ausbeute an 1-Chloracetyl-azulen (I) war mäßig. Aus I wurde mit Thioacetamid in der Schmelze 2-Methyl-4-[azulenyl-(1)]-thiazol (II) in guter Ausbeute dargestellt.



Das Azulen für die Synthese von I wurde nach einer modifizierten ZIEGLER-HAFNER-Synthese⁴⁾ in etwa 30–40-proz. Ausbeute erhalten. Wir verwendeten hierbei als basisches Lösungsmittel zur Cyclisierung des Fulvens zum Azulen das billige und unschädliche Triäthanolamin statt des von HAFNER benutzten cancerogenen Benzidins.

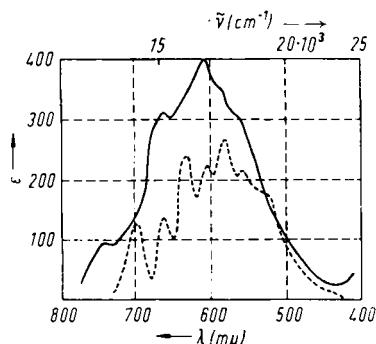
Abbildung 1
Absorptionsspektren in Cyclohexan
von Azulen-1-aldehyd (-----)
und von 1-Chloracetyl-azulen (I) (—)



1-Chloracetyl-azulen (I) besitzt in der Chloracetylgruppe eine enolisierbare Keto-methylengruppe. Carbonylgruppen, die in Konjugation zum Azulenring stehen,

⁴⁾ K. ZIEGLER und K. HAFNER, Dtsch. Bundes-Pat. 942326, C. 1958, 1983; vgl. auch K. HAFNER, Liebigs Ann. Chem. **606**, 79 [1957].

kehren die sogen. „Plattnersche Regel“ um⁵⁾. Auch I schließt sich dieser Umkehrung an, sein Spektrum in Cyclohexan ist dem des Azulen-1-aldehyds sehr ähnlich (Abbild. 1). Zu bemerken ist, daß die längerwelligen Maxima bei I stärker als bei Azulen-1-aldehyd hypsochrom verschoben sind, was vielleicht auf einen Einfluß der enolisierbaren Ketomethylengruppe in I zurückgeführt werden kann. Das 2-Methyl-4-[azulenyl-(1)]-thiazol (II), ein grünlichblaues, zähflüssiges Öl, erscheint in Lösung rein blau; es bildet infolge seiner Basizität mit verdünnten Mineralsäuren, z. B. mit HClO_4 , Salze, deren wäßrige Lösungen blauviolett erscheinen. Umsetzung von II mit Alkylierungsmitteln ergibt quartäre Salze, deren Lösungen ebenfalls blauviolett sind. Das Spektrum von II, aufgenommen in Cyclohexan (Abbild. 2), ist gegenüber dem des Azulens sehr verflacht. Das Hauptmaximum von II ist gegenüber dem des Azulens um 28 m μ bathochrom verschoben, was der „Plattnerschen Regel“ für Alkyl- oder Arylsubstituenten in 1-(bzw. 3)-Stellung entspricht (vgl. Tab. 1).



Abbild. 2
Absorptionsspektren in Cyclohexan
von Azulen (-----) und von
2-Methyl-4-[azulenyl-(1)]-thiazol (II) (—)

Tab. 1. Absorptionsmaxima der Azulene I und II im Vergleich zu einigen bekannten Azulenen. Die weniger stark ausgeprägten Banden sind in Klammern gesetzt

	Abs.-Max. in Cyclohexan (in m μ)
Azulen ⁵⁾	580, (604), 633, (660), 697
Azulen-1-aldehyd ²⁾	542, 588, 647
1-Acetyl-azulen ⁵⁾	545, 593, (622), 652
1-Chloracetyl-azulen	540, 580, 640
1-Methyl-azulen ⁵⁾	611, (635), 669, (703), 742
1-Phenyl-azulen ⁵⁾	606, 663, 737
2-Methyl-4-[azulenyl-(1)]-thiazol	608, 663, 742

Das 2-Methyl-4-[azulenyl-(1)]-thiazol wurde mit *p*-Toluolsulfinsäure-äthylester quartärisiert und nach bekannten Methoden⁶⁾ zu Farbstoffen der Trimethin-, Mero- und Rhoda-cyaninreihe umgesetzt. Die Farbstoffe erwiesen sich als schlechte optische Sensibilisatoren für photographische Halogensilberemulsionen im Vergleich zu entsprechenden azulenfreien Cyaninfarbstoffen. Der Austausch eines Wasserstoff-

⁵⁾ Vgl. W. TREIBS, W. KIRCHHOF und W. ZIEGENBEIN, Fortschr. chem. Forsch. 3, 334 [1956], sowie K. HAFNER, Angew. Chem. 70, 419 [1958].

⁶⁾ Vgl. hierzu J. GOTZE und H. SOCHER, Beih. Z. Ver. dtsch. Chemiker, A (Angew. Chem.) Nr. 40 [1940], und P. KAINRATH, Angew. Chem. 60, 36 [1948].

atoms am Thiazolring durch Azulen bewirkt also eine Schwächung der Sensibilisierungsintensität von Cyaninfarbstoffen.

Wir möchten an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. W. TREIBS für sein großes Interesse danken, das er dieser Arbeit entgegenbrachte. Die Spektren wurden von Herrn Dipl.-Chem. M. SCHOLZ mit dem Universal-Spektrophotometer Carl Zeiss, Jena, im Organisch-Chemischen Institut der Universität Leipzig aufgenommen. Die Analysen wurden teils mikroanalytisch im Organisch-Chemischen Institut der Universität Leipzig durch Herrn R. MARTIN, teils halbmikroanalytisch im VEB Filmfabrik Agfa Wolfen durch Herrn F. LÖFFLER ausgeführt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE*

Azulen (mit G. GLÖCKNER): 50 g *1-Cyclopentadienyliden-5-N-methylanilino-pentadien-(2,4)*, dargestellt nach K. HAFNER⁴, werden in einem 1-l-Rundkolben mit 500 g Triäthanolamin vermischt und unter Einleiten eines lebhaften sauerstofffreien N₂-Stromes in einem Metallbad schnell auf 280–300° erhitzt. Das im Kühler und in der Vorlage auskristallisierende Azulen wird in 500 ccm Benzin gelöst, die tiefblaue Lösung mit 1 n HCl und Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und über eine kurze Kolonne bis fast zur Trockne eingeengt. Die Kristalle werden durch Überleiten von Luft vom restlichen Lösungsmittel befreit. 9.5 g (35% d. Th.), Schmp. 91–92°. Durch einmalige Umkristallisation aus Benzin wird ein Produkt vom Schmp. 95–97° erhalten.

1-Chloracetyl-azulen (I): 6.4 g *Azulen*, gelöst in 75 ccm *N,N-Dimethyl-chloracetamid*, werden mit 20 ccm frisch destilliertem POCl₃ auf 100° erwärmt. Die Mischung färbt sich olivgrün. Die Temperatur steigt unter Aufsieden auf 135°. Man verdünnt die noch warme braune Mischung mit 3 l Wasser, filtriert ab und kocht den schwarzen, klebrigen Rückstand mehrmals mit Methanol aus. Die vereinigten Filtrate werden mit Natronlauge alkalisch gestellt, mehrmals mit Äther extrahiert, die vereinigten Auszüge mit Wasser gewaschen, über K₂CO₃ getrocknet und zur Trockne eingeengt. Aus wenig Methanol: Ausb. 2.34 g (22.9% d. Th.), Schmp. 70–75°. Die Umsetzung kann auch durch mehrtägige Einwirkung bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Ausb. 2.55 g (25% d. Th.), Schmp. 70–75°. Durch chromatographische Reinigung an Al₂O₃ (n. BROCKMANN) in Cyclohexan wird *I* in rotbraunen Blättchen vom Schmp. 85.5–86° erhalten. *I* ruft auf der Haut starken Juckreiz hervor.

C₁₂H₉ClO (204.6) Ber. C 70.42 H 4.44 Gef. C 70.51 H 4.64

2-Methyl-4-[azulenyl-(1)]-thiazol (II): 2.05 g *I* und 0.8 g *Thioacetamid* werden unter Rühren 15 Min. im Ölbad auf 120° erhitzt. Die anfangs rote Schmelze wird bald violett. Die nach Erkalten feste Masse wird mit Methanol ausgekocht. Man macht das blauviolette Filtrat mit NaOH alkalisch und nimmt die freie Thiazolbase in Äther auf. Der blaue Äther-extrakt wird mit Wasser gewaschen, über K₂CO₃ getrocknet und zur Trockne eingeengt. Nach Aufnehmen in wenig Cyclohexan wird der blaugrüne Rückstand an Al₂O₃ chromatographiert. Beim Einengen des Eluats werden 1.4 g (62.2% d. Th.) eines grünlichblauen Öles erhalten, welches nicht kristallisiert. Überführung des Produktes in das Pikrat und chromatographische Zerlegung des Pikrates an Al₂O₃ mittels Benzols ergibt ein grünlichblaues Öl, welches bei Raumtemperatur nicht kristallisiert.

Pikrat, grünliche Nadeln (aus Methanol), Schmp. 128.5–130.5° (Zers.).

C₁₄H₁₁NS·C₆H₃N₃O₇ (454.4) Ber. N 12.33 Gef. N 12.38

Styphnat, braune Nadeln (aus Methanol), Schmp. 190–191° (Zers.).

C₁₄H₁₁NS·C₆H₃N₃O₈ (470.4) Ber. N 11.91 Gef. N 11.75

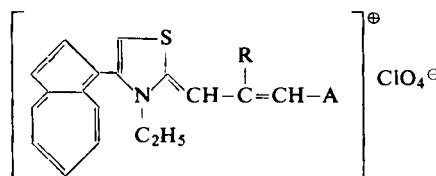
* Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Durch vorsichtiges Erhitzen von II mit der gleichen Gewichtsmenge *p*-Toluolsulfinsäure-äthylester erhält man das entspr. quartäre *p*-Toluolsulfonat. Die violette Mischung erstarrt beim Abkühlen glasig. Es wurde auf die Reindarstellung des schwach hygroskopischen Produktes verzichtet und das Rohprodukt sofort zu Farbstoffen weiterverarbeitet.

Trimethincyanine

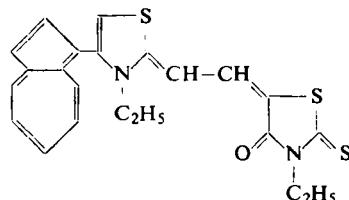
Die Farbstoffe der Tab. 2 wurden nach folgendem Schema dargestellt: 0.002 Mol 2-Methyl-3-äthyl-4-[azulenyl-(1)]-thiazolium-*p*-toluolsulfonat, gelöst in 10 ccm Acetanhydrid, werden mit 0.002 Mol eines β -Acetanilino-vinylcyclammoniumsalzes bzw. eines β -Alkyl- β -alkylmercapto-vinylcyclammoniumsalzes und 1.5 ccm Triäthylamin versetzt und kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Nach Erkalten wird mit Methanol verdünnt und der Farbstoff durch 20-proz. NaClO_4 -Lösung ausgefällt. Die Kristalle werden nach gutem Kühlen abgesaugt, mit Äther/Äthanol (3:1) gewaschen und mehrmals aus Methanol umkristallisiert.

Tab. 2. Trimethincyanine



A	R	Schmp. (°C) (Zers.)	Abs.-Max. in Äthanol (in μ)	Sensibili- sierungs- Maximum (in μ)	N Ber.	N Gef.
3-Äthyl-benzthiazolyl-(2)-	H	221—223	555	590, 710	5.18	4.98
3-Äthyl-5-methoxy-benz- thiazolyl-(2)-	H	225—228	564	610, 730	4.91	5.01
3-Äthyl-4,5-benzo-benz- thiazolyl-(2)-	H	235—238	574	630, 750	4.74	4.97
3-Äthyl-5-methyl-benz- thiazolyl-(2)-	H	218—221	560	595, 710		
3-Äthyl-5-methyl-benz- thiazolyl-(2)-	CH ₃	210—212	544	580	4.92	4.68
3-Äthyl-5-methyl-benz- thiazolyl-(2)-	C ₂ H ₅	209—211	552	580, 630	4.80	4.61
3-Äthyl-benzselenazolyl-(2)-	H	208—211	558	610, 735		
3-Äthyl-5-methoxy-benz- selenazolyl-(2)-	H	206—209	567	625, 755		

Merocyanin



Die Lösung von 0.008 Mol 2-Methyl-3-äthyl-4-[azulenyl-(1)]-thiazolium-*p*-toluolsulfonat und 0.008 Mol *N*-Äthyl-5-äthoxymethylen-rhodanin, dargestellt nach E. B. KNOTT⁷⁾, in

⁷⁾ J. chem. Soc. [London] 1954, 1482.

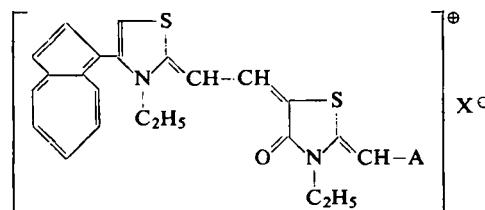
15 ccm Äthanol wird mit 3 ccm Triäthylamin 20 Min. auf dem Dampfbad zum Sieden erhitzt. Nach Erkalten werden die Kristalle abgesaugt, mit Äther/Äthanol (3:1) gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 199° (Zers.). Abs.-Max. (in Äthanol) 542 m μ .



Rhodacyaninfarbstoffe

0.001 Mol *Merocyanin* und 0.002 Mol *p*-Toluolsulfonsäure-äthylester werden 30 Min. im Ölbad auf 120° erhitzt. Nach Abkühlen wird in 10 ccm Acetanhydrid gelöst, mit 0.001 Mol eines *2-Methylcyclammoniumsalzes* und 1 ccm Triäthylamin versetzt und die Mischung 30 Min. auf 120° erhitzt. Die Kondensationslösung wird nach Erkalten mit Methanol verdünnt und der Farbstoff durch 20-proz. NaClO_4 - (bzw. KJ-)Lösung gefällt. Nach gutem Kühlen wird abgesaugt, mit Äther/Äthanol (3:1) gewaschen und aus Methanol umkristallisiert.

Tab. 3. Rhodacyaninfarbstoffe



A	X	Schmp. (°C) (Zers.)	Abs.-Max. in Äthanol (in m μ)	Sensibili- sierungs- Maximum (in m μ)
3-Äthyl-benzthiazolyl-(2)-	ClO_4	223 – 224	620	650
3-Äthyl-5-methoxy-benzthiazolyl-(2)-	ClO_4	230 – 232	625	655
3-Äthyl-6,7-benzo-benzthiazolyl-(2)-	ClO_4	234 – 238	630	660
3-Äthyl-benzselenazolyl-(2)	J	220 – 224	628	660