

Über Cyaninfarbstoffsynthesen. IV.¹⁾ Cyaninfarbstoffe mit dem 1,3-Oxathioliumring als Endglied

HIROYOSHI YAMAGUCHI

Forschungslaboratorium der Konishiroku Photoindustrie AG.²⁾

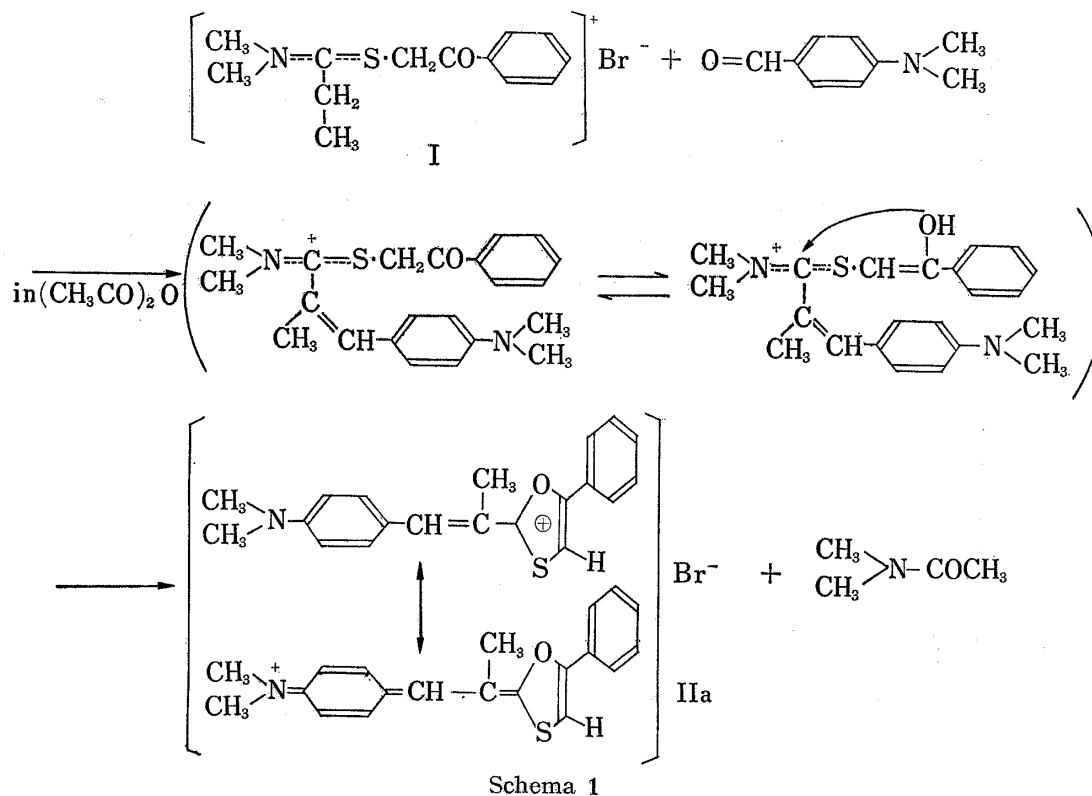
(Eingegangen am 21. August 1967)

Die Synthese einiger Cyanine mit dem 1,3-Oxathioliumring als Endglied wurde beschrieben. Der Bildungsmechanismus dieser Farbstoffe wurde kurz erörtert.

Über die Herstellung von Farbstoffen durch Erwärmen von zwei Komponenten wie z.B. N,N-Dialkylthiosäureamid-S-phenacylsalzen und aromatischen Aldehyden in Acetanhydrid wurde bereits kurz berichtet.³⁾ In einer weiteren Mitteilung wurde ein Farbstoff aus Salicylaldehyd und einem N,N-Dimethylthiopropionamid-S-phenacylsalz beschrieben.⁴⁾ Konstitution und Entstehungsmechanismus des neuen Produktes wurden diskutiert. An dieser Stelle wird nun über Farbstoffe, die mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd, *p*-Hydroxybenzaldehyd und 1,1,3,3-Tetramethoxypropan entstehen, berichtet.

i) Der Farbstoff aus I und *p*-Dimethylaminobenzaldehyd

Bei der Umsetzung von I mit Salicylaldehyd erfolgt eine einfache Kondensation des Aldehydcarbonyls mit der CH₂-Gruppe im Äthylrest des Salzes I.⁴⁾ Die Reaktion mit *p*-



1) Serie III: *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **16**, 997 (1968).

2) Standort: 6838 Hino, Hino-Shi, Tokyo.

3) H. Yamaguchi, Serie II, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **16**, 448 (1968).

4) H. Yamaguchi, Serie III, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **16**, 997 (1968).

Dimethylaminobenzaldehyd ist jedoch komplizierter. Das Reaktionsprodukt fällt in goldglänzenden Tafeln vom Zersetzungspunkt 202—205° aus. Es löst sich in Methanol mit violetter Farbe und weist ein Absorptionsmaximum bei 580 m μ auf. Da der Farbstoff in Lösung unbeständig ist, konnte er bisher noch nicht umkristallisiert werden. Wird das Rohprodukt von der Reaktionslösung abfiltriert und mit Äthanol und Äther gewaschen, so ergibt die Analyse die empirische Formel C₂₀H₂₀ONSBr. Da nur noch ein Stickstoffatom vorhanden ist, muß eine Dimethylaminogruppe abgespalten worden sein. Im Infrarot (IR)-

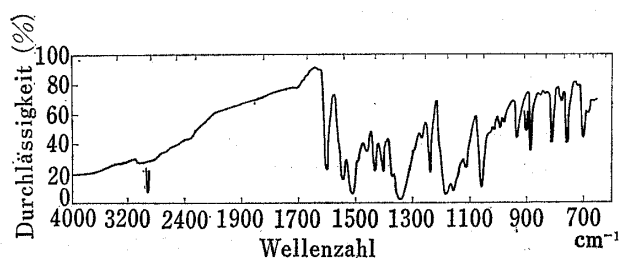


Abbildung 1. Infrarot Spektrum von IIa (KBr)

Spektrum (Abbildung 1) ist keine Carbonylbande zu erkennen. Im nuklearmagnetischen Resonanz (NMR)-Spektrum fehlen die charakteristischen Signale der Äthylgruppe. Diese Befunde, zusammen mit den Ergebnissen der Mitteilung III,⁴⁾ lassen darauf schließen, daß ein neuartiger Cyaninfarbstoff IIa mit dem 1,3-Oxathioliumring als Endglied vorliegt.

Das Formelschema 1 gibt die vermutliche Entstehungsweise von IIa wieder.

Die Annahme der Struktur IIa wird auch durch das NMR-Spektrum gestützt. Im Methylbereich sind zwei scharfe Singletts bei 7.24 τ (3H) und 6.42 τ (6H) zu erkennen. Behandelt man IIa mit Eisessig, so erhält man ein Umwandlungsprodukt IIb, das in violetten Nadeln kristallisiert und sich bei 170—172° zersetzt. In methanolischer Lösung erscheint ein Absorptionsmaximum bei 580 m μ , das mit dem von IIa völlig identisch ist. Läßt man weiterhin I in Propionsäureanhydrid statt Acetanhydrid mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd reagieren, so erhält man die goldglänzenden Tafeln einer dritten Substanz IIc. Diese Befunde konnten durch die NMR-Spektren erklärt werden. Im Spektrum von IIa sind neben den Banden des aromatischen Bereichs zwei Singletts bei 6.42 τ (6H) und 7.24 τ (3H) zu erkennen. Die Substanz IIb weist noch ein zusätzliches Singlett bei 7.72 τ (3H) auf (Abbildung 2). Bei IIc fehlt letzteres Signal. Stattdessen erscheinen die gekoppelten Banden der Äthylgruppe bei 7.44 τ (2H) (Quartett) und 8.73 τ (3H) (Triplet) ($J=7$ Hz) (Abbildung 3). Aus alledem folgt, daß die drei Farbstoffe IIa, IIb und IIc denselben Grundkörper haben, jedoch kristallisieren IIb und IIc mit je einem Molekül Essigsäure bzw. Propionsäure. Dem entsprechen auch die Trocknungsverluste von 13.3% bei IIb und 15.7% bei IIc bei zweistündigen Erhitzen auf 140° bei 2 mmHg über KOH. Die Elementaranalysen unterstützen diese Befunde ebenfalls.

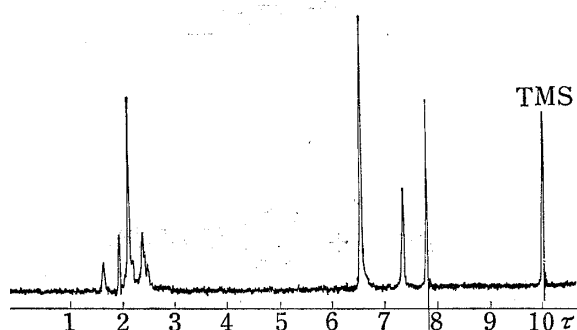


Abbildung 2. NMR-Spektrum von IIb (CF₃COOH)

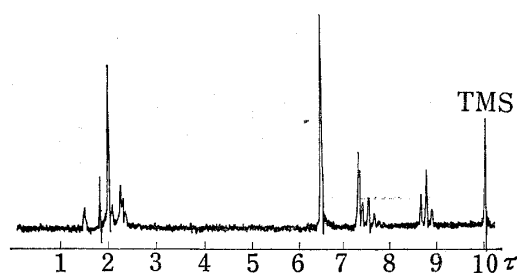
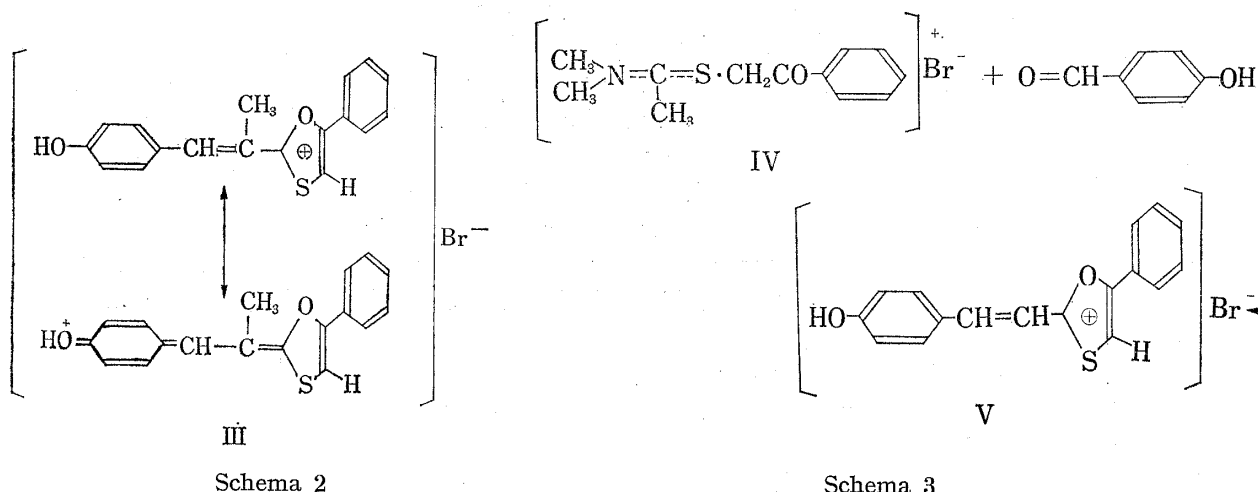


Abbildung 3. NMR-Spektrum von IIc (CF₃COOH)

Der Farbstoff aus I und *p*-Hydroxybenzaldehyd

Unter Berücksichtigung der oben geschilderten Ergebnisse, kann für den aus I und *p*-roxybenzaldehyd erhaltenen Farbstoff die Struktur III vorgeschlagen werden.

IR- und NMR-Spektrum unterstützen diese Annahme. In Lösung ist III äußerst unbeständig und konnte daher noch nicht umkristallisiert werden. Das Produkt kristallisiert

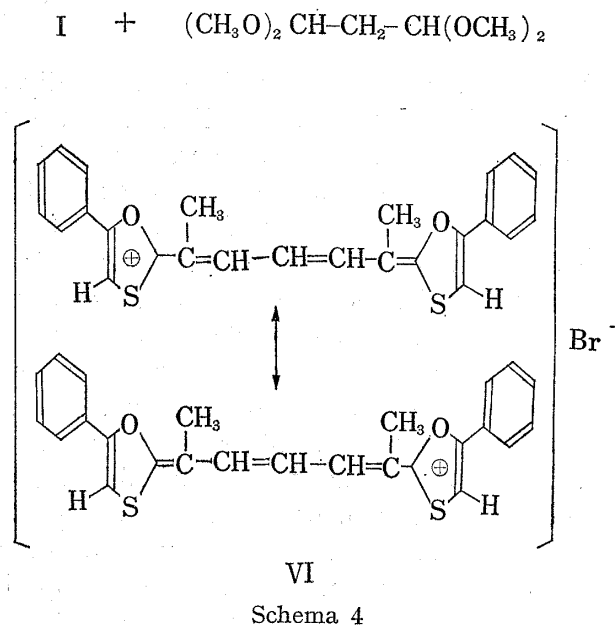


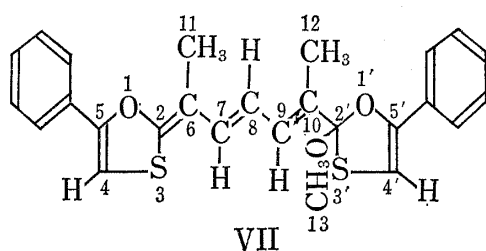
nicht mit Lösungsmittel, denn die Umsetzung in Propionsäureanhydrid führt ebenfalls zu III. Setzt man bei der Kondensation statt I das Salz IV⁹⁾ ein, so erhält man einen ähnlichen roten Farbstoff, in dessen NMR-Spektrum kein Signal im Methylbereich zu erkennen ist. Es handelt sich dabei wohl um die zu III analoge Verbindung V (Schema 3).

iii) Der Farbstoff aus I und 1,1,3,3-Tetramethoxypropan

Über den grünen Farbstoff VI, den man durch Kondensation von I mit 1,1,3,3-Tetramethoxypropan in Acetanhydrid erhält, wurde bereits kurz berichtet.⁹⁾ Die Reaktion erfolgt nach demselben Prinzip wie bei *p*-Dimethylamino- bzw. *p*-Hydroxybenzaldehyd. Demnach kommt VI die Konstitution eines symmetrischen Pentamethinfarbstoffes zu.

Wegen der Unbeständigkeit seiner Lösungen, konnte der Farbstoff VI noch nicht völlig rein dargestellt werden. Aus diesem Grund sind auch die Analysenwerte bis jetzt nicht ganz befriedigend. Versuche, das NMR-Spektrum von VI aufzunehmen, scheiterten, da die Substanz in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist. Ein Anhaltspunkt für die Konstitution von VI ergab sich jedoch durch Überführung des Farbstoffes in ein Derivat. Versetzt man eine Suspension von VI in Methanol tropfenweise mit wässriger Na₂CO₃-Lösung, so schlägt die Farbe der Lösung sofort nach gelb um und ockergelbe Kristalle von VII scheidet sich ab. VII ist in den meisten organischen Lösungsmitteln gut löslich und kann leicht aus Acetonitril umkristallisiert werden. Das Produkt ist lichtempfindlich und verfärbt sich bei der Einwirkung von Sonnenlicht an der Oberfläche allmählich grün. Wenn man der Lösung von VII eine Säure, zB. wässrige HBr-Lösung zusetzt, so schlägt die Farbe sofort nach himmelblau um, und aus der Lösung scheidet sich grüne Kristalle ab. Das IR-Spektrum zeigt, daß es sich dabei wieder um VI handelt. Die Analyse von VII ergibt ein Atomverhältnis von C₂₆H₂₄O₃S₂. Unter Berücksichtigung dieser Tatsachen kommt für VII am ehesten die folgende Struktur in Frage.





ist zweifellos den C_{13} -Methylprotonen zuzuordnen. Zwei Singletts bei 3.85τ bzw. 3.95τ entsprechen dem C_4 - bzw. $C_{4'}$ -Proton. Das C_7 -Proton erscheint infolge der Kupplung mit dem C_8 -Proton als Dublett ($J=15 \text{ Hz}$) bei 2.96τ . Aus der Kupplungskonstanten von $J=15 \text{ Hz}$ wird geschlossen, daß die Protonen an C_7 und C_8 in Transstellung zueinander stehen. Das C_9 -Proton bildet zwei Quartette bei 3.22τ ($J=1.0 \text{ Hz}$) und 3.40τ ($J=1.0 \text{ Hz}$), da es außer mit dem C_8 -Proton noch mit den C_{12} -Methylprotonen koppelt. Das C_8 -Proton koppelt mit dem C_9 - ($J=11 \text{ Hz}$) und dem C_7 -Proton ($J=15 \text{ Hz}$), so daß ihm vier Signale bei 3.65τ , 3.83τ , 3.92τ und 4.01τ zukommen. Das zweite Signal bei 3.83τ ist wegen der Überlappung mit dem des C_4 - (oder $C_{4'}$ -) Protons nicht deutlich erkennbar.

Das NMR-Spektrum von VII unterstützt diese Annahme (Abbildung 4.). Das den drei Methylprotonen an C_{11} zuzuordnende Signal erscheint bei 8.22τ als scharfes Singlett. Die C_{12} -Methylprotonen hingegen bilden wegen der Kupplung mit dem C_9 -Proton ein Dublett bei 8.06τ ($J=1.0 \text{ Hz}$). Ein weiteres scharfes Signal im Methylbereich bei 6.54τ

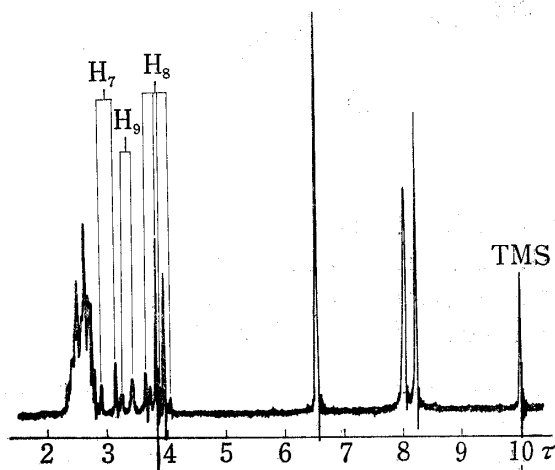


Abbildung 4. NMR-Spektrum von VII (CDCl_3)

Diskussion

Es wurden Herstellung und chemische Eigenschaften von neuartigen Cyaninfarbstoffen, die den 1,3-Oxathioliumring als Endglied enthalten, beschrieben. Man kann die Bildungsweise dieser Farbstoffe als Kondensation der fraglichen Aldehyde bzw. Acetale mit der am zentralen Kohlenstoffatom von I stehenden CH_2 -Gruppe mit anschließendem Ringschluß auffassen. T. Mukaiyama und Mitarbeiter⁵⁾ haben bereits über den Angriff von nukleophilen Reagenzien am zentralen Kohlenstoffatom beim N,N-Dimethylthiobenzamidjodid berichtet. Die von uns gefundene Farbstoffsynthese kann als eine innermolekulare Variante dieses Reaktionstyps angesehen werden. Die Dimethylaminogruppe von I wird dabei leicht abgespalten und der 1,3-Oxathioliumring aufgebaut. Bei diesem Ring, der als cyclisches Carbo-oxo-sulfoniumsalz betrachtet werden kann, sollte das zwischen dem Schwefel- und Sauerstoffatom liegende Kohlenstoffatom nukleophilen Angriffen leicht zugänglich sein. Es reagiert z.B. mit methanolischer Alkalilauge, wobei das Methanolat anion nach Art einer Pseudobasenreaktion in das Molekül eintritt. Solche Derivate konnten bei den aus I und Salicylaldehyd bzw. 1,1,3,3-Tetramethoxypropan erhältlichen Farbstoffen in kristalliner Form gewonnen werden. Die Methoxygruppe in diesen Verbindungen kann als Teil eines Monothio-ortho-säureesters betrachtet werden. Sie ist dementsprechend säurelabil, so daß Einwirkung von Säure leicht das 1,3-Oxathioliumsystem zurückbildet. Verbindungen mit dem einfachen 1,3-Oxathioliumring sind bisher noch nicht beschrieben worden. Verwandte Farbstoffe mit dem 1,3-Benzoxathioliumring hingegen, wurden schon von Wizinger und Dürr⁶⁾ hergestellt. Sie berichten, daß diese Stoffe, ähnlich wie die von uns gefundenen, unbeständig sind und sich in Lösung rasch zersetzen.

5) T. Mukaiyama, T. Yamaguchi, und H. Nohira, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 2107 (1965).

6) R. Wizinger und D. Dürr, *Helv. Chim. Acta*, **46**, 2167 (1963).

Experimentelles⁷⁾

Farbstoff IIa—Eine ausführliche Beschreibung der Versuche findet sich schon in Mitteilung II.⁹⁾
Analyse: Gef. C, 59.84; H, 5.40; N, 4.18. Ber. für C₂₀H₂₀ONSBr: C, 59.70; H, 5.01; N, 3.48.

Farbstoff IIb—Eine ausführliche Beschreibung der Versuche findet sich schon in Mitteilung II.⁹⁾
Analyse: Gef. C, 57.73; H, 5.39; N, 3.26; S, 7.10. Ber. für C₂₀H₂₀NOSBr·CH₃COOH: C, 57.14; H, 5.23; N, 3.03; S, 6.93. IR (KBr) ν_{\max} cm⁻¹: 1710 (C=O), 1605, 1519, 1362, 1200, 1167, 1056.

Farbstoff IIc—3.2 g (0.01 Mol) I und 1.5 g (0.01 Mol) *p*-Dimethylaminobenzaldehyd wurden in 20 ml Propionsäureanhydrid gelöst und auf dem Wasserbad auf 85–90° erwärmt. Die Lösung färbte sich sofort violett und nach kurzer Zeit schieden sich goldglänzende Kristalle aus der Lösung ab. Nach 10 Min. wurde abgekühlt und filtriert. Die Ausbeute an goldglänzenden, roten Tafeln betrug 1.4 g Schmp. 180–183° (Zersetzung). *Analyse:* Gef. C, 58.45; H, 5.78. Ber. für C₂₀H₂₀NOSBr·C₂H₅COOH: C, 57.98; H, 5.50. IR (KBr) ν_{\max} cm⁻¹: 1717 (C=O), 1607, 1515, 1332, 1185, 1150, 1064.

Trocknungsverlust von IIb und IIc—215.3 mg IIb wurden zwei Stunden bei 140° und 2 mmHg über KOH getrocknet. Der Gewichtsverlust betrug nach dem Abkühlen 28.6 mg, entsprechend 13.3%. Der berechnete Gehalt an CH₃COOH in IIb beträgt 13.0%. In gleicher Weise wurden 188.6 mg der Substanz IIc getrocknet. Der Verlust betrug 29.6 mg entsprechend 15.7%. Ber. 15.5%. Nach dem Erhitzen stimmten die IR-Spektren von IIb und IIc vollkommen mit dem von IIa überein.

Farbstoff III—Eine ausführliche Beschreibung der Versuche findet sich schon in Mitteilung II.⁹⁾
Analyse: Gef. C, 57.05; H, 4.32; N, 0.00; S, 8.95. Ber. für C₁₈H₁₅O₂SBr: C, 57.60; H, 4.03; N, 0.00; S, 8.54. IR (KBr) ν_{\max} cm⁻¹: 2970 (H–O⁺=), 1604, 1549, 1507, 1362, 1300, 1171, 1068, 846 (arom. C–H), 743 (arom. C–H). NMR (CF₃COOH): 1.56–2.87 τ (arom.), 7.28 τ (CH₃).

Farbstoff V—3.02 g (0.01 Mol) IV³⁾ und 1.22 g (0.01 Mol) *p*-Hydroxybenzaldehyd wurden in 10 ml Acetanhydrid gelöst und unter Rühren auf 90° erhitzt. Die Reaktionslösung färbte sich dunkelrot, und nach kurzer Zeit schieden sich rote Kristalle ab. Nach 10 Min wurde abgekühlt und filtriert, das Rohprodukt mit Aceton und Äther gewaschen und dann getrocknet. Ausbeute: 6.7%. Schmp. 230–232° (Zersetzung). Der Farbstoff ist in Methanol leicht und in Aceton schwer löslich. *Analyse:* Gef. C, 55.90; H, 3.79; N, 0.00; S, 9.41. Ber. für C₁₇H₁₃O₂SBr: C, 56.52; H, 3.63; N, 0.00; S, 8.88. IR (KBr) ν_{\max} cm⁻¹: 2960 (H–O⁺=), 1575, 1555, 1514, 1444, 1284, 1165, 839 (arom. C–H), 757 (arom. C–H).

Farbstoff VI—Eine ausführliche Beschreibung der Versuche findet sich schon in Mitteilung II.⁹⁾
Analyse: Gef. C, 58.58; H, 4.54; N, 0.00; S, 12.56. Ber. für C₂₅H₂₁O₂S₂Br: C, 60.34; H, 4.26; N, 0.00; S, 12.89. IR (IR) ν_{\max} cm⁻¹: 1568, 1410, 1360, 1205, 1135, 1050, 700.

VII aus dem Farbstoff (VI)—1.7 g VI wurden bei Raumtemperatur in 150 ml Methanol suspendiert und unter Rühren tropfenweise mit 1 M Na₂CO₃-Lösung versetzt. Zunächst löste sich alles, wobei die Farbe nach gelb umschlug; beim Stehen schieden sich dann ockergelbe Kristalle ab. Zur Reinigung wurde das Produkt aus Acetonitril umkristallisiert. λ_{\max} (MeOH): 362 m μ . *Analyse:* Gef. C, 69.53; H, 6.06; S, 14.43; O, 10.70. Ber. für C₂₆H₂₄O₃S₂: C, 69.61; H, 5.39; S, 14.30; O, 10.72.

Farbstoff (VI) aus VII—68 mg VII wurden in 2 ml CHCl₃ gelöst und tropfenweise mit 47-proz. HBr-Lösung versetzt. Die Farbe der Lösung schlug sofort nach blau um, und grüne Kristalle schieden sich ab. Nach dem Absaugen wurde mit Methanol und Äther gewaschen. Ausbeute: 55 mg Schmp. 197–199° (Zersetzung). Das IR-Spektrum stimmt vollkommen mit dem von VI überein.

Anerkennung Herren Prof. Dr. E. Ochiai und Dr. Y. Kawazoe danke ich für die Förderung dieser Arbeit. Mein Dank gilt ferner den Herren Dr. K. Murofushi und Dr. K. Koda für ihre Unterstützung.

7) Die Schmelzpunkte wurden mit einem Yanagimoto-Mikroschmelzpunktmessungsapparat bestimmt. Sie sind nicht korrigiert. Die IR-Spektren wurden mit einem Nihon-Bunko-Spektrophotometer, Modell DS-301, aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian A-60 A mit Si(CH₃)₄ als innerem Standard aufgenommen.