

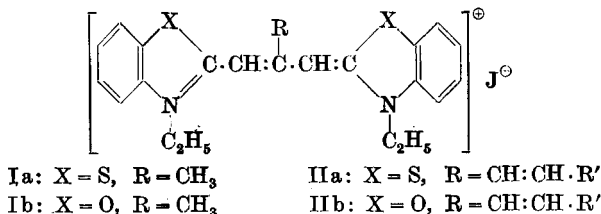
88. Hans-Jürgen Nitzschke, Leo Busch, Horst Witzel und Helmut Gansau: Notiz über die Kondensation von Mesomethylthiazolpurpur und Mesomethylloxazolgelb mit aromatischen Aldehyden

[Aus dem Organisch-chemischen Institut und dem Institut für Angewandte Photochemie der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg]

(Eingegangen am 6. Februar 1952*)

9-Methyl-3,3'-diäthyl-benzthiocarbocyanin-jodid („Mesomethylthiazolpurpur“) und 9-Methyl-3,3'-diäthyl-benzoxocarbocyanin-jodid („Mesomethylloxazolgelb“) werden in 9-Stellung mit verschiedenen aromatischen Aldehyden zu substituierten 9-Styryl-Verbindungen kondensiert. Über die optischen Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen wird berichtet.

T. Ogata¹⁾ hat 9-Methyl-3,3'-diäthyl-benzthiocarbocyanin-jodid („Mesomethylthiazolpurpur“, Ia)²⁾ an der besonders reaktionsfähigen Methylgruppe in 9-Stellung mit Benzaldehyd, *p*-Dimethylamino-benzaldehyd und Furfurol kondensiert. In Erweiterung dieser Reaktion wurden unter verbesserten Versuchsbedingungen von uns weitere aromatische Aldehyde mit Ia umgesetzt, um Ausgangsmaterialien für bestimmte Polymethinfarbstoffe zu erhalten, ferner wurde die entsprechende Benzoxazolverbindung, das 9-Methyl-3,3'-diäthyl-benzoxocarbocyanin-jodid („Mesomethylloxazolgelb“, Ib) mit aromatischen Aldehyden und Furfurol kondensiert. Die entstandenen Verbindungen vom Typ II wurden auf ihre Lichtabsorption und auf ihr photographisches Sensibilisierungsvermögen untersucht.



Alle mit Ia gewonnenen Kondensationsprodukte haben ihr Absorptionsmaximum bei $5600 \pm 10 \text{ \AA}$ (in Alkohol); in Pyridin-Lösung absorbieren die mit Phenolaldehyden gewonnenen Farbstoffe übereinstimmend maximal bei 5680 \AA . Die Kondensationsprodukte aus Ib zeigen mit Ausnahme von 2 Vertretern ihr Absorptionsmaximum bei 5215 \AA , gegenüber Ib (Absorptionsmaximum bei 4885 \AA) demnach um 550 \AA nach längeren Wellenlängen verschoben. Die beiden Ausnahmen sind die 9-[*p*-Dimethylamino-styryl]- und die 9-[β -(α -Furyl)-vinyl]-Verbindung, die beide übereinstimmend maximal bei 5250 \AA absorbieren, also um 365 \AA mehr zum Langwelligen hin als die Ausgangsverbindung Ib. Alle aus Ia dargestellten Farbstoffe haben ihr Sensi-

*) Neufassung eines bei der Redaktion am 9. August 1951 eingegangenen Manuskripts.
Die Redaktion.

¹⁾ Bull. chem. Soc. Japan **11**, 262 [1936] (C. 1936 II, 1832).

²⁾ F. Hamer, Journ. chem. Soc. London **1928**, 3160 (C. 1929 I, 897).

bilisierungsmaximum bei etwa 6000 Å, die aus Ib gewonnenen bei 5800 Å. Die mit Terephthalaldehyd und *p*-Nitro-benzaldehyd dargestellten Verbindungen sind, wie zu erwarten, Desensibilisatoren³⁾.

Hrn. Prof. Dr. H. Scheibler und Hrn. Prof. Dr. A. Narath danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert; die angegebenen Ausbeuten sind Reinstausbeuten nach mehrfachem Umkristallisieren. Die Absorptionsspektren wurden mit dem König-Martens-Spektralphotometer gemessen, die Absorptionsmaxima, wenn nicht anders angegeben, in alkohol. Lösung (1 : 40000). Die spektrale Empfindlichkeit der sensibilisierten Diapositivplatten wurde mit dem Hilger-Spektralapparat untersucht. Die Kondensationsprodukte scheiden sich meist direkt kristallisiert aus.

2-Methyl-benzthiazol⁴⁾: Sdp.₁₈ 118°; Ausb. 51.7% d. Theorie.

Das Jodäthylat⁵⁾ wird am besten im Rohr bei 100° gewonnen (Ausb. 88.5% d. Th.); es bildet aus Methanol weiße, grobe Kristalle vom Schmp. 196°.

9-Methyl-3.3'-diäthyl-benzthiocarbocyanin-jodid (Ia) wurde nach Ogata¹⁾ aus rohem 2-Methyl-benzthiazol-jodäthylat, wasserfreiem Kaliumacetat und Acetanhydrid in 18.1-proz. Ausb. gewonnen, nach T. Kimura²⁾ mit Orthoessigester statt Kaliumacetat in 79-proz. Ausbeute. Schmp. 285°; Absorptionsmaximum (im folgenden: A.M.) 5430 Å, Sensibilisierungsmaximum (S.M.) etwa 5800 Å.

3.3'-Diäthyl-9-styryl-benzthiocarbocyanin-jodid (IIa; R' = C₆H₅)¹⁾: Beim 1/2stdg. Erhitzen von Ia und Benzaldehyd im Einschlußrohr (80–90°) wurden mit 30.6-proz. Ausbeute grüne Kristalle (aus Methanol) vom Schmp. 267° erhalten; A.M. 5600 Å, S.M. etwa 6000 Å.

[C₂₉H₂₇N₂S₂]J (594.6) Ber. N 4.71 Gef. N 4.83

3.3'-Diäthyl-9-[*p*-dimethylamino-styryl]-benzthiocarbocyanin-jodid (IIa; R' = *p*-(CH₃)₂N·C₆H₄)¹⁾: In analoger Weise wie vorstehend, aber mit *p*-Dimethylamino-benzaldehyd und bei 2stdg. Erhitzen im Einschlußrohr wurden grüne Kristalle (aus Methanol) vom Schmp. 251–252° erhalten; Ausb. 39.7% d. Theorie. A.M. 5600 Å; S.M. etwa 6000 Å.

3.3'-Diäthyl-9-[β-(α -furyl)-vinyl]-benzthiocarbocyanin-jodid (IIa; R' = Furyl)¹⁾ entstand bei der analogen Darstellung im Rohr mit Furfurol mit 13.8% Ausbeute; Schmp. 276°. A.M. 5600 Å; S.M. etwa 6000 Å.

3.3'-Diäthyl-9-[*p*-chlor-styryl]-benzthiocarbocyanin-jodid (IIa; R' = *p*-Cl·C₆H₄): Aus 250 mg Ia, 300 mg *p*-Chlor-benzaldehyd, 3 ccm Methanol und einigen Tropfen Piperidin wurden nach 1stdg. Erhitzen im Einschlußrohr auf 80–90° 120 mg (38.6% d. Th.) Farbstoff erhalten, der aus Methanol in grünen, stark verfilzten Nadeln kristallisierte; Schmp. 274–275°. A.M. 5600 Å; S.M. etwa 6000 Å.

[C₂₉H₂₆N₂ClS₂]J (629.0) Ber. C 55.37 H 4.17 N 4.45 S 10.19

Gef. C 55.10 H 4.10 N 4.63 S 10.30

Mit dem entsprechenden Versuchsansatz wurden aus *m*-Chlor-benzaldehyd 140 mg (45% d. Th.) 3.3'-Diäthyl-9-[*m*-chlor-styryl]-benzthiocarbocyanin-jodid (IIa; R' = *m*-Cl·C₆H₄) erhalten. Stahlblaue Tafeln (aus Methanol) vom Schmp. 259°. A.M. 5600 Å; S.M. etwa 6000 Å.

[C₂₉H₂₆N₂ClS₂]J (629.0) Ber. N 4.45 Gef. N 4.46

3.3'-Diäthyl-9-[*p*-methyl-styryl]-benzthiocarbocyanin-jodid (IIa; R' = *p*-CH₃·C₆H₄) wurde wie die *p*-Chlor-Verbindung gewonnen, jedoch unter Anwendung von

³⁾ Vergl. M. Blau u. H. Wambacher, Ztschr. wiss. Phot. 34, 262 [1935].

⁴⁾ Vergl. A. J. Kiprianow, S. P. Ssytnik u. N. J. Grigorjewa, C. 1936 II, 1540.

⁵⁾ Vergl. W. H. Mills, Journ. chem. Soc. London 121, 460 [1922].

⁶⁾ Proc. Imp. Acad. Tokyo 13, 261 [1937] (C. 1937 II, 4187).

p-Tolylaldehyd. Stahlblaue Nadeln aus Methanol, die beim Stehen i. Vak. grün werden. Schmp. 255°; Ausb. 115 mg (38.3% d.Th.). A.M. 5600 Å; S.M. etwa 6000 Å.

[C₃₀H₂₉N₂S₂]J (608.6) Ber. N 4.61 J 20.85 Gef. N 4.73 J 20.62

3.3'-Diäthyl-9-[*p*-methoxy-styryl]-benzthiocarbocyanin-jodid (IIa; R' = *p*-CH₃O·C₆H₄): Die Darstellung erfolgte in gleicher Weise wie vorstehend aus 250 mg Ia u. 0.3 ccm Anisaldehyd. Stahlblaue Nadeln (aus Methanol), die i. Vak. bald grün werden. Schmp. 244°; Ausb. 110 mg (35.6% d.Th.). A.M. 5600 Å; S.M. etwa 6000 Å.

[C₃₀H₂₉ON₂S₂]J (624.6) Ber. C 57.69 H 4.68 N 4.49 J 20.32 S 10.27
Gef. C 57.42 H 4.62 N 4.60 J 20.20 S 10.37

3.3'-Diäthyl-9-[*p*-oxy-styryl]-benzthiocarbocyanin-jodid (IIa; R' = *p*-HO·C₆H₄): 250 mg Ia, 350 mg *p*-Oxy-benzaldehyd wurden mit wenig Methanol und Piperidin 2 Stdn. auf 80° im Einschlußrohr erhitzt. Aus Methanol grüne Kristalle, die sich in basischen Lösungsmitteln mit kornblumenblauer Farbe lösen; Schmp. 219°. Ausb. 125 mg (41.4% d.Th.); A.M. 5600 Å (alkohol. Lösung 1:40000), 5680 Å (Pyridin-Lösung, 1:15000), S.M. etwa 6000 Å.

[C₂₉H₂₇ON₂S₂]J (610.6) Ber. C 57.04 H 4.46 N 4.57 Gef. C 56.89 H 4.47 N 4.57

3.3'-Diäthyl-9-[3.4-dioxy-styryl]-benzthiocarbocyanin-jodid (IIa; R' = *m*-*p*-(HO)₂C₆H₃): Die Verbindung entstand wie die vorstehende Verbindung aus 250 mg Ia und 280 mg Protocatechualdehyd; da das Kondensationsprodukt nicht auskristallisierte, wurde mit Äther gefällt. Grüne Nadeln aus Methanol, die in basischen Lösungsmitteln mit blauer Farbe löslich sind und bei 185° schmelzen; Ausb. 50 mg (16.1% d.Th.). A.M. 5600 Å (alkohol. Lösung 1:40000), 5680 Å (Pyridin-Lösung, 1:15000); S.M. etwa 6000 Å.

3.3'-Diäthyl-9-[3-methoxy-4-oxy-styryl]-benzthiocarbocyanin-jodid (IIa; R' = *m*-CH₃O·*p*-HO·C₆H₄): Entsteht aus 300 mg Vanillin und 250 mg Ia wie die *p*-Oxy-Verbindung; man fällt mit Äther. Aus Methanol grüne Kristalle, die mit blauer Farbe in Pyridin löslich sind. Schmp. 192°; Ausb. 70 mg (22.2% d.Th.). A.M. 5600 Å (alkohol. Lösung 1:40000), 5680 Å (Pyridin-Lösung, 1:15000); S.M. etwa 6000 Å.

[C₃₀H₂₉O₂N₂S₂]J (640.6) Ber. C 56.24 H 4.56 N 4.37 J 19.81 S 10.01
Gef. C 55.99 H 4.53 N 4.39 J 20.01 S 10.00

3.3'-Diäthyl-9-[*p*-nitro-styryl]-benzthiocarbocyanin-jodid (IIa; R' = *p*-O₂N·C₆H₄) erhielt man in gleicher Weise aus 250 mg Ia und 300 mg *p*-Nitro-benzaldehyd; die Farbe der Lösung wurde im Verlauf der Kondensation infolge der Bildung eines tiefgefärbten, in Äther löslichen Nebenproduktes dunkelrot. Aus Methanol dunkelgrüne Kristalle vom Schmp. 287°; Ausb. 100 mg (31.7% d.Th.). A.M. 5600 Å; wirkt ausgesprochen desensibilisierend, es ist nur ein ganz schwacher Resteffekt vorhanden.

[C₂₉H₂₆O₂N₂S₂]J (639.6) Ber. C 54.45 H 4.10 N 6.57 J 19.84 S 10.02
Gef. C 54.49 H 4.15 N 6.70 J 20.00 S 10.13

3.3'-Diäthyl-9-[*p*-formyl-styryl]-benzthiocarbocyanin-jodid (IIa; R' = (*p*)-OHC·C₆H₄): Entsteht aus 300 mg Terephthalaldehyd und 250 mg Ia durch 2stdg. Erhitzen mit wenig Methanol und Piperidin auf 70–80° im Rohr. Aus Methanol blaugrüne Kristalle vom Schmp. 271°; Ausb. 90 mg (29.2% d.Th.). A.M. 5600 Å; wirkt desensibilisierend.

[C₃₀H₂₇ON₂S₂]J (622.6) Ber. C 57.87 H 4.37 N 4.50 J 20.39
Gef. C 57.83 H 4.19 N 4.63 J 20.49

3.3'-Diäthyl-9-[β-(β-naphthyl)-vinyl]-benzthiocarbocyanin-jodid (IIa; R' = β-C₁₀H₇): Darstellung aus 320 mg β-Naphthaldehyd und 250 mg Ia wie bei der vorstehenden Verbindung. Aus Methanol grüne Kristalle vom Schmp. 221°; Ausb. 80 mg (25.1% d.Th.). A.M. 5600 Å; S.M. etwa 6000 Å.

9-Methyl-3.3'-diäthyl-benzoxocarbocyanin-jodid (Ib) wurde dargestellt nach G. L. Brooker⁷⁾; Schmp. 274°. A.M. 4885 Å; S.M. etwa 5100 Å.

⁷⁾ G. L. Brooker u. F. L. White, Journ. Amer. chem. Soc. 57, 547 [1935].

3.3'-Diäthyl-9-styryl-benzoxocarbocyanin-jodid (IIb; $R' = C_6H_5$): Entsteht aus 120 mg Ib, 80 mg Benzaldehyd, 1 ccm Methanol und 5 Tropfen Piperidin bei 3stdg. Erhitzen im Rohr auf 80–90° und Fällen mit Äther. Aus Methanol glänzende, grüne Kristalle (Säulen) vom Schmp. 262°; Ausb. 30 mg (22% d.Th.). A.M. 5215 Å; S.M. etwa 5800 Å.

$[C_{29}H_{27}O_3N_2]J$ (562.4) Ber. J 22.56 Gef. J 23.01

3.3'-Diäthyl-9-[*m*-chlor-styryl]-benzoxocarbocyanin-jodid (IIb; $R' = m\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$): Darstellung in gleicher Weise aus 120 mg Ib und 80 mg *m*-Chlor-benzaldehyd (2 Stdn. bei 90°). Glänzende, grüne Blättchen aus Methanol vom Schmp. 255°; Ausb. 9 mg (6% d.Th.). A.M. 5215 Å; S.M. etwa 5800 Å.

3.3'-Diäthyl-9-[*p*-chlor-styryl]-benzoxocarbocyanin-jodid (IIb; $R' = p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$) entsteht wie die *m*-Chlor-Verbindung. Aus Methanol violette Nadeln vom Schmp. 267°; Ausb. 30 mg (20% d.Th.). A.M. 5215 Å; S.M. etwa 5800 Å.

$[C_{29}H_{26}O_2N_2Cl]J$ (596.9) Ber. N 4.69 Gef. N 4.83

3.3'-Diäthyl-9-[*p*-methyl-styryl]-benzoxocarbocyanin-jodid (IIb, $R' = p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$) wurde dargestellt aus *p*-Tolylaldehyd mit demselben Ansatz wie die *m*-Chlor-Verbindung. Aus Methanol grüne, glänzende Nadeln vom Schmp. 242°; Ausb. 6 mg (4.1% d.Th.). A.M. 5215 Å; S.M. etwa 5800 Å.

3.3'-Diäthyl-9-[*p*-oxy-styryl]-benzoxocarbocyanin-jodid (IIb; $R' = p\text{-HO-C}_6\text{H}_4$): Entstand in gleicher Weise aus *p*-Oxy-benzaldehyd und Ib. Feine, purpurfarbene Nadeln aus Methanol vom Schmp. 238°; Ausb. 10 mg (7% d.Th.). A.M. 5215 Å; S.M. etwa 5800 Å.

$[C_{29}H_{27}O_3N_2]J$ (578.4) Ber. N 4.84 Gef. N 4.92

3.3'-Diäthyl-9-[*p*-methoxy-styryl]-benzoxocarbocyanin-jodid (IIb; $R' = p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$) wurde aus Anisaldehyd und Ib in analoger Weise erhalten. Violettrote, feine Nadeln aus Methanol vom Schmp. 237°; Ausb. 12 mg (8% d.Th.). A.M. 5215 Å; S.M. etwa 5800 Å.

3.3'-Diäthyl-9-[3-methoxy-4-oxy-styryl]-benzoxocarbocyanin-jodid (IIb; $R' = m\text{-CH}_3\text{O-}p\text{-HO-C}_6\text{H}_3$): Aus Vanillin und Ib entstehen unter den gleichen Bedingungen grüne Kristallaggregate (aus Methanol) vom Schmp. 215°; Ausb. 20 mg (13% d.Th.). A.M. 5215 Å; S.M. etwa 5800 Å.

$[C_{30}H_{29}O_4N_2]J$ (608.4) Ber. N 4.65 Gef. N 4.73

3.3'-Diäthyl-9-[*p*-formyl-styryl]-benzoxocarbocyanin-jodid (IIb; $R' = p\text{-OHC-C}_6\text{H}_4$): Aus 60 mg Terephthalaldehyd und 120 mg Ib bildete sich ein Farbstoff, der mit Äther vom überschüss. Aldehyd und Piperidin befreit wurde; er kristallisierte nicht und wurde in ölgiger Form für die optischen Untersuchungen verwendet. A.M. 5215 Å; wirkt desensibilisierend.

3.3'-Diäthyl-9-[*p*-nitro-styryl]-benzoxocarbocyanin-jodid (IIb; $R' = p\text{-O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4$): 120 mg Ib lieferten mit 90 mg *p*-Nitro-benzaldehyd ein nicht kristallisierendes Öl. A.M. 5215 Å; wirkt desensibilisierend.

3.3'-Diäthyl-9-[*p*-dimethylamino-styryl]-benzoxocarbocyanin-jodid (IIb; $R' = p\text{-(CH}_3)_2\text{N-C}_6\text{H}_4$) wurde gewonnen aus 150 mg *p*-Dimethylamino-benzaldehyd und 120 mg Ib. Aus Methanol violette, feine Nadeln vom Schmp. 184°; Ausb. 13 mg (8.5% d.Th.). A.M. 5250 Å; S.M. etwa 5800 Å.

$[C_{31}H_{32}O_3N_2]J$ (605.4) Ber. N 6.94 Gef. N 6.98

3.3'-Diäthyl-9-[β-(α-furyl)-vinyl]-benzoxocarbocyanin-jodid (IIb; $R' = \text{Furyl}$): Aus 120 mg Ib und 80 mg Furfurol erhielt man rote Nadeln (aus Methanol) vom Schmp. 185°; Ausb. 15 mg (10% d.Th.). A.M. 5250 Å; S.M. 5800 Å.

$[C_{27}H_{25}O_3N_2]J$ (552.4) Ber. N 5.07 Gef. N 5.18