

l'-Phenyl-[(benzo-1'''.2''':7.8)-(pyrazolo-4'.5':2.3)-chinoxalin] (Vc): a) 0.1 g Vb werden wie beschrieben i. Vak. decarboxyliert. Man erhält ein gelbes Sublimat, das nach dem Umkristallisieren aus Eisessig mit Wasser gelbe Stäbchen vom Schmp. 154° (Zers.) bildet. Konz. Schwefelsäure löst mit roter Farbe. Ausb. 40 mg (ca. 50 % d. Th.).

C₁₉H₁₂N₄ (296.3) Ber. N 18.91 Gef. N 18.59

b) 0.2 g 7.8-*Benzo-chinoxalin-aldehyd-(2)-phenylhydrazon* (VII) werden mit 0.2 ccm *Phenylhydrazin*, 2 ccm *n* HCl und 0.6 ccm 50-proz. Essigsäure in 10 ccm Dioxan und 10 ccm Propanol 80 Stdn. auf dem Ultrarotstrahler zum Sieden erhitzt. Beim langsamen Abkühlen scheidet sich als erste Fraktion in geringer Menge ein feinkristallines, gelbes Produkt ab, das mit konz. Schwefelsäure eine rote Farbreaktion gibt. Aus Eisessig/Wasser gelbe Stäbchen vom Schmp. 154°. Der Misch-Schmp. mit der nach a) gewonnenen Substanz zeigt keine Depression. Aus dem Filtrat kann unumgesetztes Ausgangsmaterial, erkennbar an der Blaugrünfärbung mit konz. Schwefelsäure, zurückgewonnen werden.

l-Phenyl-flavazol (XIc): 0.5 g *Chinoxalin-aldehyd-(2)-phenylhydrazon* (XII) werden mit 0.5 ccm *Phenylhydrazin*, 5 ccm *n* HCl und 0.5 ccm Eisessig in 50 ccm 60-proz. Propanol 24 Stdn. auf dem Ultrarotstrahler erhitzt. Nach längerem Stehenlassen im Eisschrank erhält man gelbe Nadeln vom Schmp. 145–146° (Zers.), die nach zweimaligem Umkristallisieren aus 50-proz. Essigsäure bei 152° schmelzen. Ausb. 0.35 g (70 % d. Th.).

C₁₅H₁₀N₄ (246.3) Ber. C 73.14 H 4.09 Gef. C 73.18 H 4.14

OTTO NEUNHOEFFER und ALBRECHT KEILER

Ein Beitrag zur Theorie der optischen Sensibilisierung von photographischen Emulsionen

Aus dem Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin

(Eingegangen am 15. Oktober 1957)

Theoretische Überlegungen führten zu der Auffassung, daß zwischen dem Sensibilisierungsvermögen von Farbstoffen und dem Grad ihrer Fähigkeit, im angeregten Zustand als Elektronenacceptoren zu wirken, ein Zusammenhang bestehen müsse. Systematische Untersuchungen bei substituierten *N*-Phenylbenzimidazol-trimethincyaninen scheinen diese Annahme zu bestätigen. Halogensubstitution wirkt auf Grund eines alternierenden Effektes.

Bei optisch sensibilisierten photographischen Emulsionen befindet sich auf den Silberhalogenidkörnern eine monomolekulare Farbstoffschicht, und zwar in der Regel derart, daß die blättchenförmigen Farbstoffmoleküle mit einer der längeren Kanten am Silberhalogenid fixiert sind. Der Sensibilisierungseffekt erfolgt im Absorptionsgebiet dieser Grenzschicht; die Energie der absorbierten Quanten muß auf das Silberhalogenid übergehen können. Für den Mechanismus der Energieübertragung zwischen dem Sensibilisator und dem Silberhalogenid gibt es grundsätzlich

zwei Möglichkeiten. 1. Übertragung von Feldenergie durch Resonanz zwischen den Elektronensystemen des Farbstoffs und denen des Silberhalogenids, 2. korpuskulare Energieübertragung durch Übergang von Ladungsträgern in einem Potentialfeld. Hierbei kann entweder der Farbstoff oder das Silberhalogenid Elektronen abspalten, die dann den Energietransport vermitteln. Die Übertragung von Feldenergie ist unwahrscheinlich, da sie bisher nur bei weitgehend übereinstimmenden Elektronensystemen beobachtet wurde und man kaum annehmen kann, daß zwischen denjenigen der Farbstoffmoleküle und entsprechender Bezirke des Silberhalogenids eine ausreichende Übereinstimmung besteht. Wir haben unsere Problemstellung daher eingeschränkt auf den Versuch des Nachweises der Quelle und des Weges der die Energieübertragung vermittelnden Elektronen¹⁾.

Eine Abspaltung von Elektronen aus dem Farbstoff ist aus energetischen Gründen verhältnismäßig unwahrscheinlich, da die Energie der absorbierten Quanten hierfür nicht ausreicht. Sie ließe sich nur durch die Annahme von Stellen starken positiven Potentials im Silberbromid aufrecht erhalten, wofür begründete Anhaltspunkte bis jetzt nicht vorhanden sind. Auf diese Tatsache hat beispielsweise in neuerer Zeit auch MOTT¹⁾ hingewiesen, nachdem früher von GURNEY und MOTT¹⁾ eine Abspaltung von Elektronen aus dem Farbstoff für durchaus möglich gehalten wurde. Daher ist es wahrscheinlich, daß die Elektronenquelle im Silberhalogenid zu suchen ist.

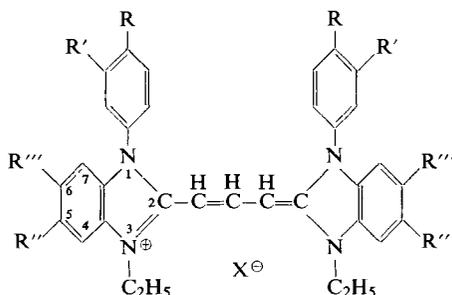
Nach allgemeiner Anschauung ist der Primärvorgang bei der Belichtung des nicht optisch sensibilisierten Silberhalogenids im Gebiet der Eigenabsorption die Abspaltung eines Elektrons von einem Bromion und dessen Übergang zu einem in der Regel nicht benachbarten Silberion. Man erleichtert die Abspaltung und den Übergang heute in der Regel durch den Einbau von Sulfid- und Goldionen. Falls die optische Sensibilisierung keine grundsätzliche Änderung des Gesamtprozesses bei der Bildung des latenten Bildes herbeiführt, muß der Sensibilisierungsfarbstoff demnach im angeregten Zustand die Abspaltung der Elektronen aus dem Silberhalogenid und deren Weiterleitung bewirken. O. NEUNHOEFFER und H. ULRICH²⁾ haben gezeigt, daß geeignet gebaute fluoreszierende organische Verbindungen im angeregten Zustand Stellen eines mehr oder weniger starken positiven Potentials aufweisen können. Die üblichen Sensibilisierungsfarbstoffe entsprechen weitgehend der hierbei geforderten Struktur. Über das Potential dieses Elektronenaufnahmevermögens konnten allerdings bisher keine quantitativen Angaben gemacht werden. Sein Wert dürfte aber nur in günstigen Fällen den für die Abspaltung von Elektronen aus dem Silberhalogenid notwendigen Betrag erreichen.

Auf diesen Überlegungen aufbauend, haben wir die in der Tab. aufgeführten Carboyanine dargestellt und auf ihr Sensibilisierungsverhalten geprüft. Von den mesomeren Grenzzuständen dieser Farbstoffe interessieren hier insbesondere diejenigen mit positiver Ladung an den beiden äthylsubstituierten Stickstoffatomen, die bei der Fixierung dem Silberhalogenid zugekehrt sind. Sie sind im angeregten Molekül Stellen eines ausgesprochen positiven Potentials. Die Intensität desselben wurde durch

¹⁾ Über weitere theoretische Vorstellungen unterrichtet die Zusammenfassung von H. WOLFF, Fortschr. chem. Forsch. **1955**, 503–602.

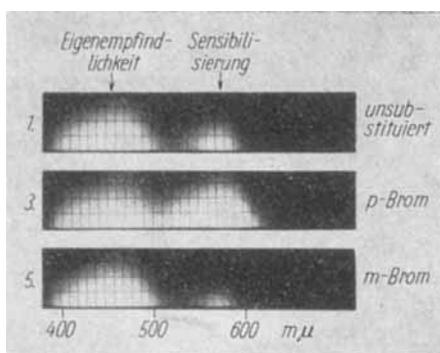
²⁾ Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **59**, 122 [1955].

die Substituenten an den beiden anderen Stickstoffatomen beeinflusst. Die für die Problemstellung wichtigsten Vertreter waren das Bis-[1-phenyl-3-äthyl-benzimidazol-(2)]-trimethincyaninperchlorat (I) und die entsprechenden Verbindungen III und V. Es war hierbei beispielsweise anzunehmen, daß der *p*-Bromphenylrest als Substituent einen stärkeren Elektronenzug ausübt als der Phenylrest selbst und somit zu einer



	I	II	III	IV	V	VI	VII
R	H	H	Br	Br	H	H	Br
R'	H	H	H	H	Br	Br	H
R''	H	NO ₂	H	NO ₂	H	NO ₂	H
R'''	H	H	H	H	H	H	OC ₂ H ₅
X	ClO ₄	Ts-O	J	Ts-O	ClO ₄	Ts-O	J

Erhöhung des positiven Potentials führt, was eine Verstärkung der sensibilisierenden Wirkung im Gefolge haben müßte. Beim *m*-Bromphenylrest war eine Verstärkung der sensibilisierenden Wirkung zu erwarten, wenn das Bromatom einen reinen Feld-effekt bewirkt; für den Fall eines alternierenden Effektes mußte sich dagegen eine Abschwächung ergeben.



Sensibilisierungsverhalten
der Carbocyanine I, III und V

Die Ergebnisse stimmen mit den theoretischen Erwägungen überein. Der *p*-Bromphenylrest sensibilisiert wesentlich stärker als der unsubstituierte Phenylrest, während der *m*-Bromphenylrest zu einer starken Abschwächung der sensibilisierenden Wirkung gegenüber dem unsubstituierten Phenylrest führt (s. die Abbild.). Es handelt sich

hierbei also um einen alternierenden Effekt. Bei diesen Ergebnissen ist noch zu berücksichtigen, daß die Bromsubstitution grundsätzlich einen mehr oder weniger stark desensibilisierenden Effekt hervorruft. Dies ist auch bei der *p*-Bromsubstitution einwandfrei wahrzunehmen (beim Vergleich der Stufenkeile). Im Gebiet der Eigenabsorption des Silberhalogenids ist eine Abschwächung der Empfindlichkeit eingetreten, die aber durch eine sehr wesentliche Empfindlichkeitssteigerung im sensibilisierten Gebiet kompensiert wird. Die von uns aus experimentellen Gründen dargestellten Nitrosubstitutionsprodukte II, IV und VI sind keine eigentlichen Sensibilisatoren, da der desensibilisierende Effekt der Nitrogruppe den sensibilisierenden des Cyanins überwiegt. Über den Mechanismus der Elektronenleitung in der monomolekularen Sensibilisatorschicht und die Zusammenhänge mit der Desensibilisierung wird an anderer Stelle berichtet.

Die präparative Darstellung der Cyaninfarbstoffe erfolgte in der Weise, daß die substituierten 1-Phenyl-2-methyl-benzimidazole mit *p*-Toluolsulfonsäure-äthylester quartärisiert wurden, worauf zwei Moleküle des Imidazoliumsalzes mittels Orthoameisensäureesters nach KÖNIG verknüpft wurden. Während die Quartärisierung und die Farbstoffbildung nach König im Rahmen der üblichen Bedingungen dieser Reaktionen abliefen, machte die Darstellung der als Ausgangsmaterial für die Methylphenylbenzimidazol-Derivate gebrauchten *o*-Amino-diphenylamine teilweise Schwierigkeiten. Die Umsetzung von *o*-Nitro-chlorbenzol bzw. 2,4-Dinitro-chlorbenzol mit Anilin, *p*-Phenylendiamin oder *m*-Phenylendiamin zu *o*-Nitro-diphenylamin-Derivaten verläuft glatt. Dagegen gelingt die Umsetzung von *o*-Nitro-chlorbenzol bzw. 2,4-Dinitro-chlorbenzol mit den schwach basischen halogenierten Anilinen nur mit schlechter Ausbeute. Wir waren daher gezwungen, einen Teil der gesuchten 1-[Brom-phenyl]-2-methyl-benzimidazole über die entsprechenden Aminoverbindungen nach SANDMEYER darzustellen. Die *o*-Nitro-diphenylamin-Derivate wurden mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure zu den *o*-Amino-diphenylamin-Derivaten, die 2,4-Dinitro-diphenylamin-Derivate mit Natriumsulfid selektiv an der *o*-ständigen Nitrogruppe reduziert. Das durch Kondensation von *o*-Nitro-chlorbenzol mit *p*-Phenylendiamin erhaltene 2-Nitro-4'-amino-diphenylamin ist so autoxydabel, daß seine Weiterverarbeitung nicht lohnend war.

Die Bildung der Benzimidazole erfolgte durch Peracetylierung der Aminodiphenylamin-Derivate mit Acetanhydrid und Abspaltung der überschüssigen Acetylgruppen unter gleichzeitigem Ringschluß durch Erhitzen mit $4n\text{HCl}^{(3)}$. Im Falle des 1-[4-Bromphenyl]-2-methyl-6-äthoxy-benzimidazols gelang es, das benötigte 4'-Brom-5-äthoxy-2-amino-diphenylamin durch Semidinumlagerung des 4-Brom-4'-äthoxy-hydrazobenzols in befriedigender Ausbeute darzustellen.

Im einzelnen wurden folgende Benzimidazolenderivate neu dargestellt: 1-[4-Bromphenyl]-2-methyl-benzimidazol⁴⁾ aus 4'-Brom-2-amino-diphenylamin⁵⁾, 1-[4-Bromphenyl]-2-methyl-5-nitro-benzimidazol aus der entsprechenden Aminoverbindung⁶⁾ nach SANDMEYER, 1-[3-Amino-phenyl]-2-methyl-benzimidazol, 1-[3-Brom-phenyl]-

³⁾ M. A. PHILLIPS, J. chem. Soc. [London] **1928**, 172.

⁴⁾ IG-FARBENINDUSTRIE AG., Dtsch. Reichs-Pat. 728043; C. **1943** II, 600.

⁵⁾ H. MC COMBIE, H. A. SCARBOROUGH und W. A. WATERS, J. chem. Soc. [London] **1928**, 356.

⁶⁾ B. N. FEITELSON und Mitarbb., J. chem. Soc. [London] **1952**, 2389.

2-methyl-benzimidazol (nach SANDMEYER), 1-[3-Amino-phenyl]-2-methyl-5-nitro-benzimidazol und 1-[3-Brom-phenyl]-2-methyl-5-nitro-benzimidazol (nach SANDMEYER). Das hierzu benötigte 2,4-Dinitro-3'-amino-diphenylamin konnte durch Umsetzung von 2,4-Dinitro-chlorbenzol mit *m*-Phenylendiamin mit 96% Ausbeute dargestellt werden; dessen partielle Reduktion zum 2,3'-Diamino-4-nitro-diphenylamin verlief ebenfalls glatt. Weiter wurde 1-[4-Brom-phenyl]-2-methyl-6-äthoxy-benzimidazol synthetisiert.

Dem VEB FILMFABRIK AGFA WOLFEN danken wir für vielseitige Unterstützung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Bis-[1-phenyl-3-äthyl-benzimidazol-(2)]-trimethincyaninperchlorat (I): 5 g 1-Phenyl-2-methyl-benzimidazol wurden mit 5 g *p*-Toluolsulfonsäure-äthylester 2 Stdn. auf 140–180° erhitzt. Das rohe quartäre Salz wurde mit 20 g *Orthoameisensäure-triäthylester* und 75 ccm Benzol 1 Stde. bis zum gelinden Sieden erhitzt. Der Farbstoff wurde mit Äther gefällt, dekantiert, mit Äthanol aufgenommen und mit Aktivkohle behandelt. Auf Zusatz von Natriumperchlorat fielen rosa schimmernde Blättchen eines Kristallgemisches von Farbstoff und Natriumperchlorat aus. Beim Behandeln mit Wasser gaben sie das Natriumperchlorat ab. Der Farbstoff blieb als tiefrotes Pulver vom Schmp. 185–190°. Ausb. 2.6 g (17.3% d. Th.). Der Farbstoff kristallisierte mit einem Molekül überschüssiger Perchlorsäure.

$C_{31}H_{31}N_4ClO_4 \cdot HClO_4$ (659.5) Ber. C 57.98 H 4.72 N 8.20 Gef. C 57.37 H 5.08 N 8.08

1-[4-Brom-phenyl]-2-methyl-benzimidazol: 2.9 g 4'-Brom-2-amino-diphenylamin⁵⁾ wurden mit 1.5 g *Acetanhydrid* acetyliert und 1 Stde. mit 4*n* HCl erhitzt. Nach dem Verdünnen und Versetzen mit Ammoniak weiße Flocken vom Schmp. 119–121° (aus Alkohol/Wasser). Ausb. 76% d. Th.

$C_{14}H_{11}BrN_2$ (287.2) Ber. C 58.55 H 3.86 N 9.76 Gef. C 58.24 H 3.91 N 9.87

Bis-[1-(4-brom-phenyl)-3-äthyl-benzimidazol-(2)]-trimethincyaninjodid (III): 1.8 g 1-[4-Brom-phenyl]-2-methyl-benzimidazol wurden mit 2 g *p*-Toluolsulfonsäure-äthylester durch 1 stdg. Erhitzen auf 150° quartärisiert. Das rohe quartäre Salz wurde mit 15 ccm *Orthoameisensäure-triäthylester* und 20 ccm Nitrobenzol 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Farbstoff mit Äther gefällt, dekantiert und mit Methanol aufgenommen. Beim Versetzen mit einer Lösung von KJ in Methanol schied er sich in grüngoldenen Kristallen vom Schmp. 265° ab.

$C_{33}H_{29}Br_2N_4J$ (768.3) Ber. N 7.29 Gef. N 6.93

1-Phenyl-2-methyl-3-äthyl-5-nitro-benzimidazolium-*p*-toluolsulfonat: 2.5 g (0.01 Mol) 1-Phenyl-2-methyl-5-nitro-benzimidazol⁷⁾ und 2.0 g (0.01 Mol) *p*-Toluolsulfonsäure-äthylester wurden innig vermengt im Ölbad 2 Stdn. auf 170° erhitzt. Die alkoholische Lösung des erstarrten Kolbeninhaltes schied auf Zusatz von Äther weiße Blättchen vom Schmp. 212 bis 213.5° aus. Ausb. 3.7 g (82% d. Th.).

$C_{23}H_{23}N_3O_5S$ (453.4) Ber. C 60.91 H 5.11 Gef. C 60.86 H 5.29

*Bis-[1-phenyl-3-äthyl-5-nitro-benzimidazol-(2)]-trimethincyanin-*p*-toluolsulfonat (II):* 2.0 g des vorstehenden *Toluolsulfonats*, 15 ccm Nitrobenzol und 8 ccm *Orthoameisensäureester* wurden 1 Stde. unter Rückfluß zum gelinden Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Farbstoff mit Äther als Harz gefällt und aus Äthanol kristallisiert. Metallisch grüne Nadeln

⁷⁾ R. v. WALTER und A. KESSLER, J. prakt. Chem. [2] 69, 41 [1904].

vom Schmp. 259–260°. Ausb. 0.5 g (29 % d. Th.). Die Verbindung enthielt ein Mol. hartnäckig gebundenes Kristallwasser.

$C_{40}H_{36}N_6O_7S \cdot H_2O$ (762.7) Ber. C 62.98 H 5.02 N 11.02 Gef. C 63.06 H 4.99 N 11.15

1-[4-Brom-phenyl]-2-methyl-5-nitro-benzimidazol: 10.75 g *1-[4-Amino-phenyl]-2-methyl-5-nitro-benzimidazol*⁶⁾ in 30 ccm konz. Bromwasserstoffsäure wurden bei 0° mit einer Lösung von 2.8 g Natriumnitrit diazotiert. Man ließ dann die Diazoniumsalzlösung zur siedenden Lösung von 1 g CuBr in 70 ccm konz. Bromwasserstoffsäure zufließen; nach 1 $\frac{1}{2}$ stdg. Sieden wurde abgekühlt, mit reichlich Wasser verdünnt und mit Ammoniak alkalisch gemacht. Der flockige Niederschlag wurde aus Dimethylformamid/Wasser unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert: Weißes Pulver vom Schmp. 230–231°. Ausb. bis zu 85 % d. Th.

$C_{14}H_{10}BrN_3O_2$ (332.2) Ber. C 50.62 H 3.04 Gef. C 50.65 H 3.06

1-[4-Brom-phenyl]-2-methyl-3-äthyl-5-nitro-benzimidazolium-p-toluolsulfonat: Äquimolekulare Mengen *1-[4-Brom-phenyl]-2-methyl-5-nitro-benzimidazol* und *p-Toluolsulfonsäure-äthylester* wurden 2 Stdn. auf 150° erhitzt. Die erstarrte Schmelze wurde in Äthanol gelöst; durch Zusatz von Äther weißes mikrokrist. Pulver vom Schmp. 236–239°. Ausb. 81.5 % d. Th.

$C_{23}H_{22}BrN_3O_5S$ (532.4) Ber. C 51.88 H 4.17 N 7.89 Gef. C 52.02 H 4.37 N 7.86

4'-Brom-2-amino-4-nitro-diphenylamin: Die Lösung von 3.7 g *4'-Brom-2,4-dinitro-diphenylamin*⁸⁾ in 20 ccm siedendem Äthanol wurde mit einer heißen, wäßrigen Lösung von 3 g $Na_2S \cdot 9H_2O$ versetzt und 30 Min. im Sieden gehalten. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich das Reaktionsprodukt in roten Nadeln aus. Schmp. 158–160° (aus wäßrigem Alkohol). Ausb. 3.35 g (quantitativ).

$C_{12}H_{10}BrN_3O_2$ (308.1) Ber. C 46.77 H 3.27 N 13.64 Gef. C 46.49 H 3.45 N 13.88

1-[4-Brom-phenyl]-2-methyl-5-nitro-benzimidazol: 2 g *4'-Brom-2-amino-4-nitro-diphenylamin* wurden mit 100 ccm Acetanhydrid und einem Tropfen konz. Schwefelsäure 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Danach wurden 25 ccm 4*n* HCl zugesetzt und 2 Stdn. weitererhitzt. Nach dem Abkühlen und Verdünnen wurde das Imidazol mit Ammoniak ausgefällt. Ausb. 2.1 g (97.5 % d. Th.). Das Produkt ist mit dem oben beschriebenen identisch.

Bis-[1-(4-brom-phenyl)-3-äthyl-5-nitro-benzimidazol-(2)]-trimethincyanin-p-toluolsulfonat (IV): Die Darstellung nach KÖNIG, wie oben beschrieben, lieferte ein feinkristallines Pulver mit grüngoldenem Oberflächenglanz, das sich bei 170° zu zersetzen beginnt. Ausb. 19 % d. Th.

$C_{40}H_{34}Br_2N_6O_7S \cdot H_2O$ (920.6) Ber. C 52.18 H 3.94 N 9.13 Gef. C 52.00 H 4.11 N 9.05

1-[3-Amino-phenyl]-2-methyl-benzimidazol: 12 g 2'.3-Diamino-diphenylamin wurden in 10 g *Acetanhydrid* gelöst. Nach Ablauf der Reaktion wurde mit 50 ccm 4*n* HCl 1 Stde. zum Sieden erhitzt, darauf mit reichlich Wasser verdünnt und mit Natriumcarbonat gefällt. Schmp. 130° (aus Alkohol/Wasser). Ausb. 10 g (57.8 % d. Th.).

$C_{14}H_{13}N_3$ (223.3) Ber. C 75.31 H 5.87 N 18.82 Gef. C 75.27 H 5.84 N 18.72

1-[3-Brom-phenyl]-2-methyl-benzimidazol: 5 g *1-[3-Amino-phenyl]-2-methyl-benzimidazol*, gelöst in 80 ccm konz. Schwefelsäure, wurden auf Eis gegossen und bei –2° diazotiert. Die Diazoniumsalzlösung ließ man dann zur siedenden Lösung von 2 g CuBr in 300 ccm konz. Bromwasserstoffsäure zufließen. Nach Beendigung der Reaktion wurde mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak gefällt. Aus Alkohol/Wasser weißes, mikrokristallines Pulver vom Schmp. 169–170°. Ausb. 5 g (78.6 % d. Th.).

$C_{14}H_{11}BrN_2$ (287.2) Ber. C 58.55 H 3.86 N 9.76 Gef. C 58.39 H 4.12 N 9.64

⁸⁾ E. J. VAN DER KAM, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 45, 723 [1926].

Bis-[1-(3-brom-phenyl)-3-äthyl-benzimidazol-(2)]-trimethincyaninperchlorat (V): 8 g 1-[3-Brom-phenyl]-2-methyl-benzimidazol wurden durch 1stdg. Erhitzen mit 15 g *p*-Toluolsulfonsäure-äthylester auf 140° in das quartäre Salz übergeführt. Die rohe Schmelze wurde mit 100 ccm *Orthoameisensäure-äthylester* und 100 ccm Nitrobenzol 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Äther gefällt, dekantiert, mit Methanol aufgenommen und mit Aktivkohle gekocht. Auf Zusatz einer konz. Lösung von Natriumperchlorat schied sich ein Mischkristallisat von Farbstoff und Natriumperchlorat in rosa schimmernden Blättchen ab. Nach dem Absaugen ließ sich auf der Fritte mit Wasser das Natriumperchlorat auswaschen. Der Farbstoff verblieb als tief violettrotes Pulver. Das Produkt enthielt zusätzlich ein Mol. Perchlorsäure. Zusätzliche Säurebindung haben wir bei Benzimidazol-trimethincyaninen häufig beobachtet. Ausb. 1.2 g (8.2 % d. Th.).

$C_{33}H_{29}Br_2N_4ClO_4 \cdot HClO_4$ (841.3) Ber. C 47.10 H 3.47 N 6.66
Gef. C 46.67 H 4.00 N 6.93

2,4-Dinitro-3'-amino-diphenylamin: Darst. aus *2,4-Dinitro-chlorbenzol* und *m*-Phenylendiamin analog der Umsetzung mit *p*-Phenylendiamin⁹⁾. Ausb. 96 % d. Th.

2,3'-Diamino-4-nitro-diphenylamin: Die Reduktion des *2,4-Dinitro-3'-amino-diphenylamins* erfolgte analog der für die *p*-Verbindung gegebenen Vorschrift. Ausb. 90 % d. Th.

1-[3-Amino-phenyl]-2-methyl-5-nitro-benzimidazol: Die Darstellung erfolgte analog der der entsprechenden *p*-Verbindung, nur wurde das überschüssige Acetanhydrid vor der Umsetzung mit Salzsäure i. Vak. abdestilliert. Farblose schillernde Blättchen vom Schmp. 193 bis 194°.

$C_{14}H_{12}N_4O_2$ (268.3) Ber. C 62.67 H 4.51 Gef. C 61.98 H 4.42

1-[3-Brom-phenyl]-2-methyl-5-nitro-benzimidazol: 5 g des vorstehenden Benzimidazols wurden in 75 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und auf Eis gegossen. Unter guter Kühlung wurde diazotiert und die Diazoniumsalzlösung unter Rühren langsam in eine siedende Lösung von 5 g CuBr in 150 ccm konz. Bromwasserstoffsäure gegeben. Aus der stark verdünnten Lösung wurde das Reaktionsprodukt mit Ammoniak ausgeschieden. Nach mehrfachem Umfällen weiße Flocken vom Schmp. 162–163°. Ausb. 2.9 g (46 % d. Th.).

$C_{14}H_{10}BrN_3O_2$ (332.2) Ber. C 50.62 H 3.04 N 12.65 Gef. C 50.43 H 2.75 N 12.58

1-[3-Brom-phenyl]-2-methyl-3-äthyl-5-nitro-benzimidazolium-p-toluolsulfonat: Umsetzung mit *p*-Toluolsulfonsäureester wie bei der *p*-Verbindung lieferte ein weißes Pulver vom Schmp. 212.5–213°. Ausb. 64.5 % d. Th.

$C_{23}H_{22}BrN_3O_5S$ (532.4) Ber. C 51.88 H 4.17 N 7.89 Gef. C 51.82 H 4.45 N 7.84

Bis-[1-(3-brom-phenyl)-3-äthyl-5-nitro-benzimidazol-(2)]-trimethincyanin-p-toluolsulfonat (VI): 3 g des vorstehenden quartären Salzes, 15 ccm *Orthoameisensäure-äthylester* und 20 ccm Nitrobenzol wurden 1 Stde. zu gelindem Sieden erhitzt. Nach der Abkühlung wurde der Farbstoff mit Äther gefällt, in Äthanol aufgenommen und nach der Behandlung mit Aktivkohle zur Kristallisation gebracht. Grüngoldenes Pulver. Ausb. 430 mg (16.8 % d. Th.).

$C_{40}H_{34}Br_2N_6O_7S$ (902.6) Ber. C 53.22 H 3.80 Gef. C 53.60 H 3.82

1-[4-Brom-phenyl]-2-methyl-6-äthoxy-benzimidazol: Darstellung wie oben durch Acetylierung von *4'-Brom-5-äthoxy-2-amino-diphenylamin*¹⁰⁾ und Erhitzen des Acetylderivats mit 4n HCl. Aus wäßrigem Alkohol weißes Pulver vom Schmp. 129–130°.

$C_{16}H_{15}BrN_2O$ (331.2) Ber. N 8.46 Gef. N 8.33

⁹⁾ G. MORGAN und F. MICKLETHWAIT, J. chem. Soc. [London] 93, 610 [1908].

¹⁰⁾ P. JACOBSON, Liebigs Ann. Chem. 427, 142 [1922].

Bis-[1-(4-brom-phenyl)-3-äthyl-6-äthoxy-benzimidazol-(2)]-trimethincyaninjodid (VII): 800 mg des vorstehenden *Benzimidazols* wurden mit *p-Toluolsulfonsäure-äthylester*, wie oben beschrieben, umgesetzt. Das rohe quartäre Salz wurde mit 15 ccm *Orthoameisensäureester* und 20 ccm Nitrobenzol 2 Stdn. zu gelindem Sieden erhitzt. Der Farbstoff wurde mit Äther gefällt, dekantiert, in Methanol aufgenommen und mit Aktivkohle behandelt. Auf Zusatz von methanol. Kaliumjodidlösung fiel der Farbstoff als braunrotes Pulver aus. Ausb. 50 mg (4.8 % d. Th.). Er enthielt auf 1 Mol. Cyaninjodid noch 1 Mol. Kaliumjodid.

$C_{37}H_{37}Br_2N_4O_2J \cdot KJ$ (1022.4) Ber. C 43.46 H 3.65 N 5.48 Gef. C 43.55 H 4.05 N 5.35

SIEGFRIED HÜNIG, EBERHARD LÜCKE¹⁾ und ERHARD BENZING²⁾

Synthesen mit Enaminen, II³⁾

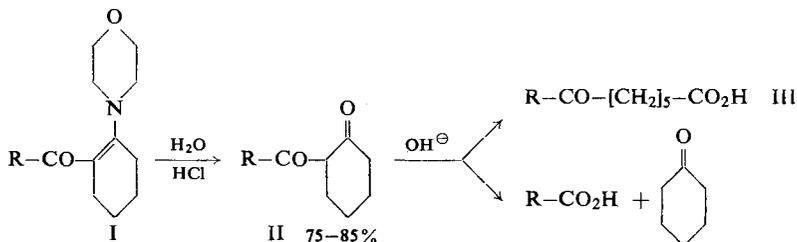
Kettenverlängerung von Carbonsäuren um 6 C-Atome

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

(Eingegangen am 19. Oktober 1957)

Durch Acylierung von 1-Morpholino-cyclohexen-(1) mit aliphatischen Carbonsäurechloriden, Hydrolyse der Reaktionsprodukte zu 2-Acyl-cyclohexanon und deren Säurespaltung entstehen zu etwa 55% ϵ -Acyl-capronsäuren, welche sich zur Fettsäure reduzieren lassen. Auf diesem Wege können Carbonsäuren mit etwa 45% Ausbeute um sechs C-Atome verlängert werden.

Die vorangegangene Mitteil.³⁾ berichtet über die Kondensation von aliphatischen Säurechloriden mit 1-Morpholino-cyclohexen-(1), wobei nach Hydrolyse der gebildeten Acyl-enamine I die bisher schwieriger zugänglichen 2-Acyl-cyclohexanone II in guten Ausbeuten entstehen.



Die Säurespaltung dieser 1.3-Diketone führt nach CH. R. HAUSER, F. W. SWAMER und B. J. RINGLER⁴⁾ vorwiegend unter Ringöffnung zu ϵ -Acyl-capronsäuren III, wengleich der Rest R das Verhältnis der beiden Spaltungswege mit beeinflusst. Auf

1) Diplomarb. Univ. Marburg 1957.

2) Teil der Dissertat. Univ. Marburg 1956.

3) I. Mitteil.: S. HÜNIG, E. BENZING und E. LÜCKE, Chem. Ber. 90, 2833 [1957].

4) J. Amer. chem. Soc. 70, 4023 [1948].