

WALTER RIED und ROLF BENDER¹⁾

Symmetrische und asymmetrische, *meso*-ständig substituierte Trimethincyanine aus 2.6-Dimethyl-benzo[1.2.4.5]bisthiazol

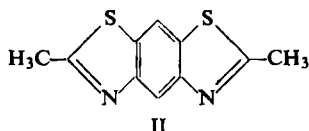
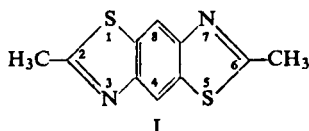
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 8. September 1958)

Aus den Diquartärsalzen des 2.6-Dimethyl-benzo[1.2.4.5]bisthiazols werden mit Hilfe von Orthoestern *meso*-ständig substituierte symmetrische Trimethincyanine und durch Umsetzung mit heterocyclischen Thioäthern *meso*-substituierte asymmetrische Trimethincyanine hergestellt. Über Lichtabsorption der entstandenen Farbstoffe wird berichtet.

A. SYMMETRISCHE TRIMETHINCYANINE

S. R. H. EDGE²⁾ stellte fest, daß das 2.6-Dimethyl-benzo[1.2.4.5]bisthiazol (I) im Gegensatz zu dem 2.6-Dimethyl-benzo[1.2.5.4]bisthiazol (II) eine zweisäurige Base ist.



Die Verbindung I bildet ein Dijodmethylat. EDGE setzte dieses Diquartärsalz mit Dimethylamino-benzaldehyd zu den entsprechenden Distyrylverbindungen um.

Uns interessierte die Möglichkeit, die Diquartärsalze von I zu Trimethincyaninen umzusetzen.

Insbesondere sollte festgestellt werden, ob beide Methylgruppen der Diquartärsalze zur Farbstoffbildung in Reaktion gebracht werden können.

Als Ausgangsmaterial für unsere Umsetzungen stellten wir verschiedene Diquartärsalze von I her, unter denen sich das Di-*p*-toluolsulfonat für unsere Zwecke am geeignetsten erwies. Es ist einfach herzustellen, bildet sich in guter Ausbeute und läßt sich durch Umfällen mit wäßriger Kaliumjodid- bzw. Natriumperchloratlösung in das Dijodid bzw. Diperchlorat verwandeln.

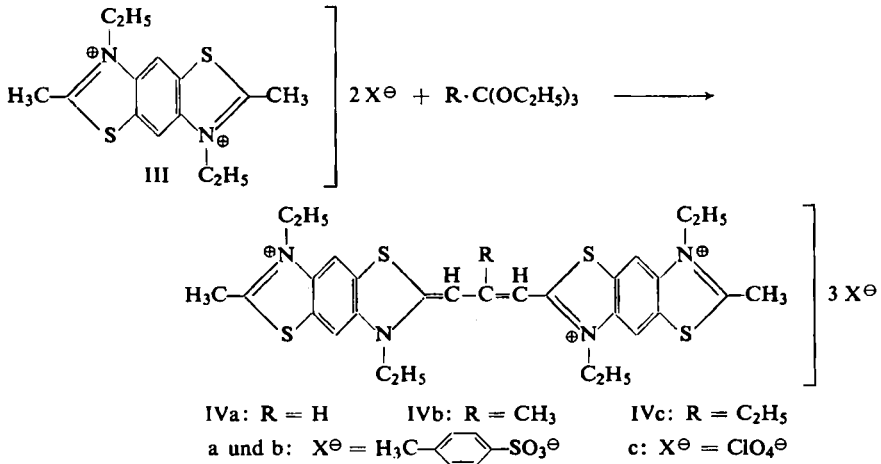
Zunächst wurde das Di-*p*-toluolsulfonat mit Veratrumaldehyd, β -Indolaldehyd und Dimethylaminobenzaldehyd in absol. Äthanol umgesetzt, wobei die gut kristallisierenden Distyrylverbindungen entstanden.

Für unsere Versuche, Trimethincyanine aus den Diquartärsalzen von I herzustellen, war das Orthoesterverfahren am besten geeignet. Wir setzten das Di-*p*-toluolsulfonat in trockenem Pyridin mit den Äthylestern der Orthoameisensäure, Orthoessigsäure und Orthopropionsäure zu den Trimethincyaninen IV a, b und c um. Es trat also jeweils nur eine der beiden 2-Methylgruppen des Diquartärsalzes mit dem Orthoester in Reaktion.

¹⁾ R. BENDER, Teil der Dissertat. Univ. Frankfurt a. M. 1958.

²⁾ J. chem. Soc. [London] **123**, 2330 [1923].

Die Absorptionsmaxima der neuen Farbstoffe sind gegenüber denen der analogen Trimethincyanine des Benzthiazols nach längeren Wellen verschoben. Der charak-



teristische hypsochrome Effekt, den die Einführung einer Methylgruppe in *meso*-Stellung bewirkt, ist auch bei den Trimethincyaninen des Benzobisthiazols deutlich zu erkennen (s. Tabelle).

R in <i>meso</i> -Stellung	H	CH ₃	C ₂ H ₅
Trimethincyanine des Benzthiazols	557	543	546
Benzobisthiazols	574	569	570

B. UNSYMMETRISCHE TRIMETHINCYANINE

Unsymmetrische, *meso*-substituierte Trimethincyanine können durch Umsetzung von 2-Methylcyclammoniumsalzen mit heterocyclischen Thioäthern³⁾ dargestellt werden. So reagiert das Diquartärsalz III des 2.6-Dimethyl-benzo[1.2.4.5]bisthiazols in Gegenwart von Piperidin mit den Thioäthern Va, b und c in absol. Äthanol unter Bildung der Farbstoffe VIa, b und c.

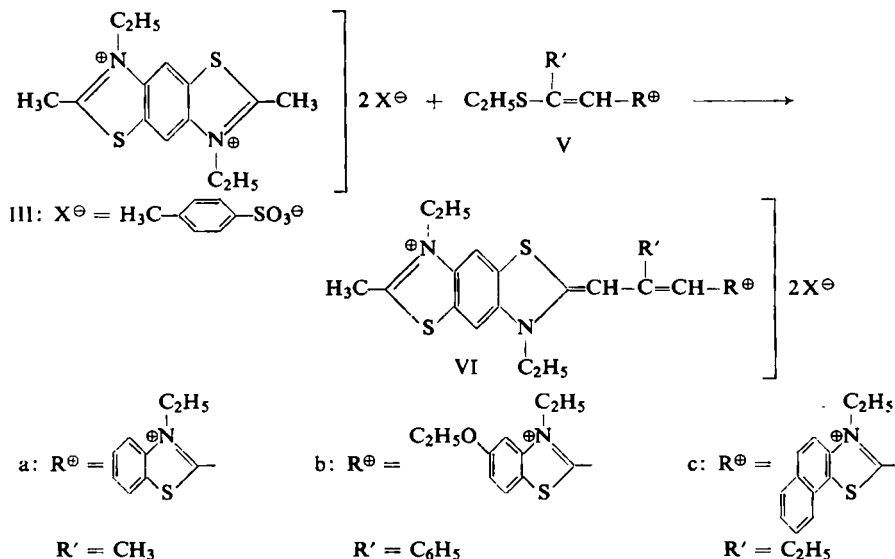
In allen Fällen entstanden nur zweikernige Farbstoffe. Die zweite reaktive Methylgruppe konnte unter den angegebenen Bedingungen mit dem Thioäther nicht in Reaktion gebracht werden. Die Farbstoffe wurden chromatographisch gereinigt und auf ihre Lichtabsorption untersucht.

T. OGATA⁴⁾ erkannte 1936 die Reaktionsfähigkeit der *meso*-ständigen Methylgruppe bei symmetrischen Trimethincyaninen. Entsprechend ließ sich der von uns

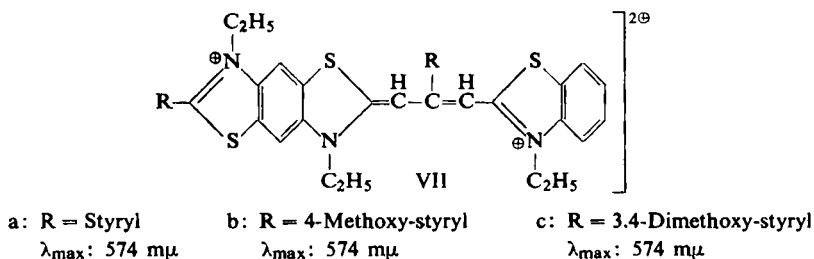
³⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 637 113, Franz. Pat. 749 334, I. G. FARBENINDUSTRIE A.G., Frankfurt a. M. (C. 1934 I, 490); Franz. Pat. 877 225, I. G. FARBENINDUSTRIE A.G., Frankfurt a. M. (C. 1943 I, 2170); Franz. Pat. 868 837, GEVAERT PHOTO PRODUCTEN N. V. Erf.: POLYDOR DE SMET und WILLIEM MEES (C. 1942 II, 2336).

⁴⁾ T. OGATA, Bull. chem. Soc. Japan 11, 262 [1936].

hergestellte unsymmetrische Farbstoff VIa mit aromatischen Aldehyden kondensieren. Es entstanden Farbstoffe der Formel VII, die in *meso*-Stellung eine Styryl-



gruppierung enthalten. Außerdem ergab die Analyse, daß die freie 2-Methylgruppe ebenfalls mit dem Aldehyd in Reaktion getreten war.



Bei den *meso*-styrylsubstituierten Farbstoffen bemerkt man die gegenüber der *meso*-Methylverbindung deutliche Verschiebung des Absorptionsmaximums nach längeren Wellen.

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

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf reine Produkte nach mehrmaligem Umkristallisieren. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die Absorptionsspektren wurden mit dem selbstregistrierenden Beckman-Spektralphotometer gemessen. Die dargestellten Farbstoffe wurden chromatographisch mit Hilfe von Aluminiumoxyd nach Brockmann gereinigt. Lösungsmittel: Aceton.

A.

2.6-Dimethyl-benzo[1.2.4.5]bisthiazol (I) wurde nach A. G. GREEN und A. G. PERKIN⁵⁾ dargestellt. Farblose Nadeln, Schmp. 100°.

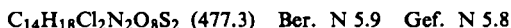
Bis-p-toluolsulfoäthylat von I (III): 10 g I und 30 g *p*-Toluolsulfonsäure-äthylester wurden im Ölbad 7 Stdn. auf 135° erhitzt. Die beim Abkühlen erstarrte Schmelze wurde mehrmals mit Äther und Aceton ausgekocht und das zurückgebliebene weiße Kristallpulver aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 215°. Ausb. 29 % d. Th.



Das *Dijodäthylat* von I wurde ans III mit wäbr. Kaliumjodidlösung erhalten. Farblose Nadeln aus Äthanol. Schmp. 254°. Ausb. 85 % d. Th.



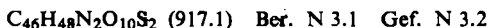
Das *Bis-äthylperchlorat* von I entstand aus III mit wäbr. Natriumperchloratlösung. Weißes Kristallpulver aus Äthanol. Schmp. 260°. Ausb. 88 % d. Th.



Allgemeine Darstellungsweise der drei folgenden Distyrylverbindungen

Die Lösung von 100 mg III in 50 ccm absol. Äthanol wurde unter Zugabe von 200 mg des jeweiligen Aldehyds 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten schieden sich die Kondensationsprodukte aus der Reaktionslösung kristallin ab.

2.6-Bis-[3.4-dimethoxy-styryl]-benzo[1.2.4.5]bisthiazol-bis-*p*-toluolsulfoäthylat: Rote Nadeln (aus Alkohol), Schmp. 265°. Ausb. 70 % d. Th.



2.6-Bis-[β -indolyl-(3)-vinyl]-benzo[1.2.4.5]bisthiazol-bis-*p*-toluolsulfoäthylat: Rote Nadeln mit gelbem Reflex (aus Äthanol). Schmp. 298°. Ausb. 54 % d. Th.



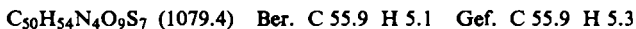
2.6-Bis-[*p*-dimethylamino-styryl]-benzo[1.2.4.5]bisthiazol-bis-*p*-toluolsulfoäthylat: Grüne, metallisch glänzende Kristalle (aus Äthanol), die sich blau in Wasser und Alkohol lösen. Schmp. 296°. Ausb. 75 % d. Th.



Allgemeine Darstellungsmethode der Trimethincyanine IV

Die Lösung von 500 mg III in 80–100 ccm trockenem Pyridin wurde nach Zugabe von 3 ccm des jeweiligen Orthoesters und 3 Tropfen Piperidin 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Als dann wurde das Pyridin unter vermindertem Druck bis auf 10 ccm abdestilliert und der Farbstoff mit Äther ausgefällt. Der Niederschlag wurde in Aceton gelöst und chromatographiert. Dabei wurde in fast allen Fällen eine geringe Menge eines Nebenproduktes von heller Farbe abgetrennt, dessen Absorptionsmaximum bei 525–527 m μ liegt. Nach der Reinigung liegt das Hauptprodukt in Aceton gelöst vor. Das Aceton wurde abgezogen und der Farbstoff aus Äthanol umkristallisiert.

*Bis-[3.7-diäthyl-6-methyl-benzo[1.2.4.5]bisthiazol-(2)]-trimethincyanin-tri-*p*-toluolsulfonat (IVa)*: Rotbraunes, metallisch glänzendes Pulver, Schmp. 220° (Zers.); Ausb. 32 % d. Th.; λ_{max} : 574 m μ .



*Bis-[3.7-diäthyl-6-methyl-benzo[1.2.4.5]bisthiazol-(2)]-ms-methyl-trimethincyanin-tri-*p*-toluolsulfonat (IVb)*: Schwarzes, metallisch glänzendes Pulver, Schmp. 224° (Zers.); Ausb. 20% d. Th.; λ_{max} : 569 m μ .



⁵⁾ J. chem. Soc. [London] 83, 1204 [1903].

Bis-[3.7-diäthyl-6-methyl-benzo[1.2.4.5]bisthiazol-(2)]-ms-äthyl-trimethincyanin-tri-perchlorat (IVc) wurde aus der alkohol. Lösung mit heißer, wäbr. Natriumperchloratlösung gefällt. Schwarzes, metallisch glänzendes Pulver, Schmp. 255° (Zers.); Ausb. 12% d. Th.; λ_{\max} : 572 m μ .

$C_{31}H_{37}Cl_3N_4O_{12}S_4$ (892.3) Ber. C 41.6 H 4.1 Gef. C 40.5 H 4.1

B.

Allgemeine Methode zur Darstellung der unsymmetrischen Trimethincyanine VI

Die Lösung von 200 mg III in 80–100 ccm absol. Äthanol wird mit einer Lösung von 400 mg des jeweiligen Thioäthers in absol. Äthanol nach Zugabe von 3 Tropfen Piperidin 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Während der Reaktion entweicht Mercaptan. Nach der Reaktion wird heiß abgesaugt und der Farbstoff mit Äther ausgefällt. Der Niederschlag wird in Aceton gelöst und chromatographiert. Nach der Reinigung wird das Aceton abgezogen und der Farbstoff aus Äthanol umkristallisiert.

2-Methyl-3.7-diäthyl-benzo[1.2.4.5]bisthiazol-6-[3-äthyl-benzthiazol-(2)]-ms-methyl-trimethincyanin-di-p-toluolsulfonat (entspr. VIa): Aus III und 2-[β -Äthylmercapto- β -methyl-vinyl]-benzthiazol-p-toluolsulfoäthylat. Violettes, metallisch glänzendes Pulver. Schmp. 199° (Zers.); Ausb. 20% d. Th.; λ_{\max} : 555 m μ .

$C_{40}H_{43}N_3O_6S_5$ (822.1) Ber. C 58.3 H 5.3 Gef. C 57.8 H 6.0

2-Methyl-3.7-diäthyl-benzo[1.2.4.5]bisthiazol-6-[3-äthyl-6-äthoxy-benzthiazol-(2)]-ms-phenyl-trimethincyanin-dijodid (entspr. VIb): Aus III und 2-[β -Äthylmercapto- β -phenyl-vinyl]-6-äthoxy-benzthiazol-p-toluolsulfoäthylat. Der Farbstoff wird aus alkohol. Lösung mit wäbr. Kaliumjodidlösung ausgefällt. Violettes Pulver, Schmp. 188° (Zers.); Ausb. 15% d. Th.; λ_{\max} : 580 m μ .

$C_{33}H_{35}J_2N_3OS_3$ (839.7) Ber. C 47.1 H 4.2 Gef. C 46.2 H 5.0

2-Methyl-3.7-diäthyl-benzo[1.2.4.5]bisthiazol-6-[3-äthyl- β -naphthothiazol-(2)]-ms-äthyl-trimethincyanin-di-p-toluolsulfonat (entspr. VIc): Aus III und 2-[β -Äthylmercapto- β -äthyl-vinyl]- β -naphthothiazol-p-toluolsulfoäthylat. Kupferfarbene, metallisch glänzende Kristalle. Schmp. 247° (Zers.); Ausb. 23% d. Th.; λ_{\max} : 572 m μ .

$C_{45}H_{47}N_3O_6S_5$ (886.2) Ber. C 61.2 H 5.3 Gef. C 61.4 H 5.5

Allgemeine Darstellungsmethode für die meso-styryl-substituierten Trimethincyanine VII

50 mg des Dijodäthylats von VIa werden mit Benzaldehyd, Anisaldehyd oder Veratrumaldehyd in absol. Äthanol unter Zusatz von Piperidin 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Der entstandene Farbstoff wird mit Äther gefällt und aus Äthanol umkristallisiert.

2-Styryl-3.7-diäthyl-benzo[1.2.4.5]bisthiazol-6-[3-äthyl-benzthiazol-(2)]-ms-styryl-trimethincyanin-dijodid (entspr. VIIa): Schwarzes, metallisch glänzendes Pulver, Schmp. 201° (Zers.); Ausb. 15% d. Th.; λ_{\max} : 574 m μ .

$C_{40}H_{37}J_2N_3S_3$ (909.7) Ber. C 52.8 H 4.1 Gef. C 52.4 H 5.1

2-[4-Methoxy-styryl]-3.7-diäthyl-benzo[1.2.4.5]bisthiazol-6-[3-äthyl-benzthiazol-(2)]-ms-[4-methoxy-styryl]-trimethincyanin-dijodid (entspr. VIIb): Blauschwarzes Pulver, Schmp. 186° (Zers.); Ausb. 20% d. Th.; λ_{\max} : 574 m μ .

$C_{42}H_{41}J_2N_3O_2S_3$ (969.9) Ber. C 51.9 H 4.3 Gef. C 50.9 H 4.3

2-[3.4-Dimethoxy-styryl]-3.7-diäthyl-benzo[1.2.4.5]bisthiazol-6-[3-äthyl-benzthiazol-(2)]-ms-[3.4-dimethoxy-styryl]-trimethincyanin-dijodid (entspr. VIIc): Rotbraunes Pulver, Schmp. 190° (Zers.); Ausb. 12% d. Th.; λ_{\max} : 574 m μ .

$C_{44}H_{45}J_2N_3O_4S_3$ (1029.8) Ber. C 49.9 H 4.3 Gef. C 49.7 H 4.3