

A. B. LAL

Cyaninfarbstoffe, I¹⁾

Aus dem Department of Chemistry der Patna Universität, Patna-5 (Indien)

(Eingegangen am 26. November 1960)

Ausgehend von 4-Methyl-cinnolin wurden einige neue Styryl- und Cyaninfarbstoffe dargestellt. Gemische von warmem oder kaltem Acetanhydrid mit Triäthylamin erwiesen sich als die besten Medien, in siedendem Acetanhydrid trat keine Farbstoffbildung ein. Die Lage des Basizitätszentrums im Cinnolinring wird diskutiert.

Heterocyclische Basen wie Chinaldin, Lepidin, α -Picolin wurden vielfach zur Darstellung verschiedener Typen von Cyaninfarbstoffen benutzt. Daneben lieferten Benzthiazole und Benzoxazole wertvolle Farbstoffe. Diese besitzen jedoch alle nur ein Stickstoffatom im Ringsystem und damit nur ein basisches Zentrum. Die Darstellung von Cyaninfarbstoffen aus Ringsystemen mit mehreren Stickstoffatomen scheint bisher nur geringerem Interesse begegnet zu sein.

M. T. BOGERT und H. CLARK²⁾ versuchten vergeblich, Farbstoffe aus einfachen Chinazolinolen zu erhalten, während I. M. HEILBRON und Mitarbb.³⁾ Cyanine aus 2-Methyl-4-phenylchinazolin-methojodid darstellen konnten. Später wurde über die Darstellung von Farbstoffen aus 2.3-Dimethyl-chinoxalin berichtet⁴⁾, was jedoch F. G. MANN und A. F. PRIOR⁵⁾ nicht gelungen ist. Über die Darstellung von Cyaninen aus unsubstituierten heterocyclischen Basen ist anscheinend nichts bekannt geworden.

Der Einfluß eines Substituenten im heterocyclischen Ring auf die physikalischen Eigenschaften der betreffenden Farbstoffe kann nur dann richtig eingeschätzt werden, wenn auch Farbstoffe aus der entsprechenden unsubstituierten Stammverbindung erhältlich sind. Vielleicht erweisen sich derartige Farbstoffe auch als wertvolle Sensibilisatoren. Mit 4-Methyl-cinnolin wurden jetzt symmetrische und asymmetrische Trimethincyanine sowie Styrylfarbstoffe erhalten, deren Cinnolinring keinen anderen Substituenten enthielt. Diese Farbstoffe konnten hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften, wie Sensibilisierungsfähigkeit und spektroskopisches Verhalten mit solchen aus 4-Methyl-chinolin verglichen werden.

Zwei Arbeitskreise haben unabhängig voneinander über die Darstellung von 4-Methyl-cinnolin durch Cyclisierung des aus [*o*-Amino-phenyl]-isopropylen erhaltenen Diazoniumsalzes berichtet⁶⁾. Durch eine Verbesserung der Synthese dieser Base durch den Verfasser⁷⁾ wurde diese in größeren Mengen verfügbar. 4-Methyl-cinnolin wurde durch Kochen mit Äthyljodid in alkohol. Lösung nach C. M. ATKINSON und J. C. E. SIMPSON⁶⁾ in das Jodäthylat (Ib) übergeführt, dessen Jodanalyse entgegen den

¹⁾ Vorläuf. Mittell.: A. B. LAL, J. Indian chem. Soc. 36, 64 [1959].

²⁾ J. Amer. chem. Soc. 46, 1294 [1926]. ³⁾ J. chem. Soc. [London] 1932, 251.

⁴⁾ A. H. COOK, J. GARNER und C. A. PERRY, J. chem. Soc. [London] 1942, 710.

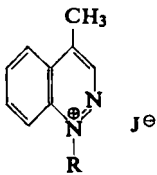
⁵⁾ J. chem. Soc. [London] 1956, 1331.

⁶⁾ C. M. ATKINSON und J. C. E. SIMPSON, J. chem. Soc. [London] 1947, 808; T. L. JACOBS, S. WINSTEIN, R. B. HENDERSON und E. C. SPAETH, J. Amer. chem. Soc. 68, 1310 [1946].

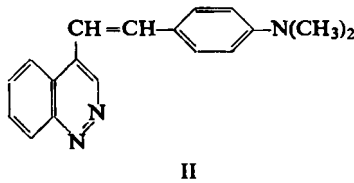
⁷⁾ A. B. LAL, J. Indian chem. Soc. 34, 425 [1957].

Befunden dieser Autoren befriedigende Werte lieferte. Das Jodmethylat wurde entsprechend dargestellt.

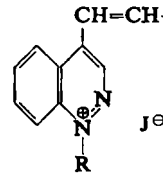
ATKINSON und SIMPSON⁶⁾ berichteten auch über die Bereitung des Styrylfarbstoffes IIIb durch Kondensation des Jodäthylats Ib mit *p*-Dimethylamino-benzaldehyd in siedendem Acetanhydrid. Ihre Methode erwies sich nach unseren Versuchen als nicht reproduzierbar. Wir erhielten dabei, ebenso wie bei Anwendung von kaltem Acetanhydrid, eine Verbindung vom Schmp. 236–237° (Zers.). Indessen konnte IIIb durch eine eindeutige Synthese gewonnen werden. 4-Methyl-cinnolin kondensierte sich mit



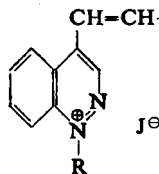
Ia: R = CH₃
Ib: R = C₂H₅



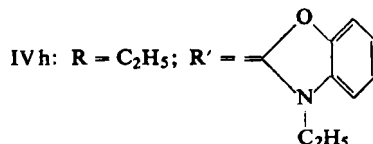
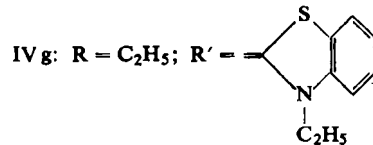
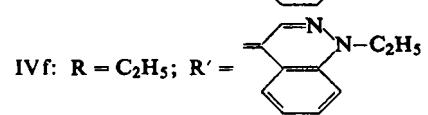
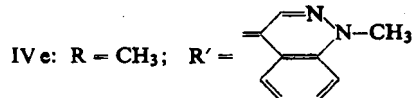
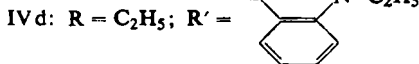
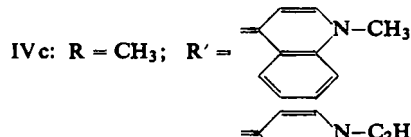
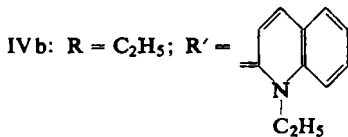
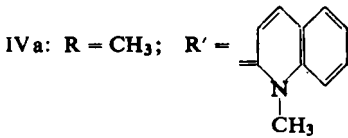
II



III a: R = CH₃; R' = C₆H₄·N(CH₃)₂
III b: R = C₂H₅; R' = C₆H₄·N(CH₃)₂
III c: R = CH₃; R' = NH·C₆H₅
III d: R = C₂H₅; R' = NH·C₆H₅



IV (a–h)



p-Dimethylamino-benzaldehyd in Gegenwart von Zinkchlorid glatt zu 4-[*p*-Dimethylamino-styryl]-cinnolin (II), das durch Zusammenschmelzen mit *p*-Toluolsulfonsäure-äthylester und anschließende Behandlung mit wäbr. Kaliumjodidlösung leicht in den Farbstoff IIIb übergeführt werden konnte. Das Jodmethylat Ia kondensierte sich

ohne Schwierigkeit mit *p*-Dimethylamino-benzaldehyd in warmem Acetanhydrid in Gegenwart von Triäthylamin zum Styrylfarbstoff IIIa. Auch in diesem Fall führte die Reaktion in siedendem Acetanhydrid zu einem schwer zu handhabenden festen Stoff von niedrigem Schmelzpunkt. IIIa wurde auch aus II durch Erhitzen mit Dimethylsulfat in Äthanol und Eingießen der Lösung in wäßrige Kaliumjodidlösung erhalten. Durch Erhitzen der quartären Salze Ia oder Ib mit *p*-Dimethylamino-benzaldehyd in siedendem Äthanol in Gegenwart von Piperidin konnte keine Kondensation erzielt werden.

Durch Zusammenschmelzen inniger Gemische von Ia oder Ib mit Diphenylformamidin wurden die Anilino-vinyl-Derivate IIIc und III d erhalten. Diese erwiesen sich als wertvolle Zwischenglieder bei der Synthese der asymmetrischen Trimethincyanine IVa–IVd, welche durch Kondensation der Anilino-vinyl-Derivate mit den entsprechenden quartären Chinaldin- oder Lepidinsalzen in kaltem Acetanhydrid mit Hilfe von Triäthylamin dargestellt wurden. Auch hier erhielt man mit siedendem Acetanhydrid nur schwer zu verarbeitende Gemische. Die Methode versagte jedoch im Falle der Trimethincyanine IVg und IVh. IVg wurde durch Zusammenschmelzen von 2-[β -Acetanilino-vinyl]-benzthiazol-jodäthylat mit Ib erhalten, IVh durch Zugabe eines Gemisches von 2-[β -Acetanilino-vinyl]-benzoxazol-jodäthylat und Ib zu warmem Acetanhydrid. Die symmetrischen Trimethincyanine IVe und IVf wurden durch Rückflußkochen von Ia oder Ib in einem Gemisch von Acetanhydrid und Orthoameisensäure-äthylester dargestellt. In reinem Orthoameisensäureester trat keine Kondensation ein. Die Kondensationen zu den Farbstoffen scheinen sich daher am leichtesten in kaltem oder warmem Acetanhydrid zu vollziehen, während siedendes Acetanhydrid entweder den Cinnolinring spaltet oder das quartäre Salz zerstört. Die Anwesenheit genügender Mengen Triäthylamin scheint ebenso notwendig zu sein. Jedoch werden erst weitere Arbeiten endgültige Feststellungen erlauben.

Aus der Reaktionsfähigkeit der Methylgruppe in den 4-Methyl-cinnolin-jodalkylaten schlossen ATKINSON und SIMPSON⁶⁾, daß sich das basische Zentrum am N-1 befindet. Diese Ansicht wird durch die Darstellung der hier beschriebenen verschiedenen Cyanine gestützt. Die Synthesen zeigten, daß die Reaktionsfähigkeit der 4-Methyl-Gruppe im Cinnolinring derjenigen der gleichen Gruppe in den Chinolin-jodalkylaten vergleichbar ist. Eine weitere Stütze ergibt sich aus Abbaueversuchen von C. M. ATKINSON und A. TAYLOR⁸⁾, nach denen Methyljodid mit Cinnolin am Stickstoffatom 1 reagiert. Andererseits aber sind Ia und Ib tief farbige quartäre Salze, während die zugrunde liegende Base, das 4-Methyl-cinnolin, fast farblos ist⁸⁾. Bei den Chinazolinderivaten hat man die tiefe Farbe der quartären Salze dem Einfluß beider Stickstoffatome zugeschrieben⁹⁾. K. SCHOFIELD und Mitarbb.¹⁰⁾ schlossen kürzlich auf Grund spektroskopischer und anderer Untersuchungen, daß Cinnolin in saurer Lösung ein Kationen-Gemisch sei. Hiernach liefern beide N-Atome ihren Beitrag zu den Konstitutionsverhältnissen, wodurch die tiefe Farbe der quartären Salze Ia und Ib verständlich würde.

8) J. chem. Soc. [London] 1955, 4236.

9) F. G. MANN und A. F. PRIOR, J. chem. Soc. [London] 1956, 1331.

10) J. chem. Soc. [London] 1956, 4191.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE *)

4-Methyl-cinnolin-1-jodmethylat (Ia): Die Lösung von 4 g *4-Methyl-cinnolin* in 25 ccm Äthanol wurde mit 8 g *Methyljodid* 4 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt und über Nacht stehengelassen. Es hatten sich 7 g derbe, rote Nadeln abgeschieden. Weitere 0.8 g wurden durch Versetzen der Mutterlauge mit Äther erhalten. Kleine, bräunlichgelbe Nadeln (aus Äthanol/Essigester) vom Schmp. 207° (Zers.).

$C_{10}H_{11}JN_2$ (286.1) Ber. J 44.32 N 9.79 Gef. J 43.82 N 10.15

4-Methyl-cinnolin-1-jodäthylat (Ib): Analog Ia aus 4 g *4-Methyl-cinnolin* in 10 ccm Äthanol und 8 g *Äthyljodid*. Ausb. 6 g + 2 g. Orangerote Nadeln (aus Äthanol/Essigester) vom Schmp. 155–157° (Lit.⁶): 152–154°.

$C_{11}H_{13}JN_2$ (300.0) Ber. J 42.33 N 9.33 Gef. J 42.02 N 9.67

4-[p-Dimethylamino-styryl]-cinnolin (II): Ein inniges Gemisch von 2 g *4-Methyl-cinnolin*, 2 g *p-Dimethylamino-benzaldehyd* und 8 g Zinkchlorid wurde im Ölbad 2 1/2 Stdn. auf 115° erhitzt. Die abgekühlte Schmelze wurde in 50 ccm Chloroform aufgenommen, mit mäßig starker Natronlauge geschüttelt, die abgetrennte Chloroformschicht wiederholt mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Chloroforms blieb ein rotes Öl, das viermal mit 50 ccm Petroläther extrahiert wurde. Der Petroläther-Rückstand kristallisierte aus Essigester in glänzenden roten Tafeln vom Schmp. 201°.

$C_{18}H_{17}N_3$ (275.4) Ber. N 15.20 Gef. N 15.42

Die Mutterlauge schied gelbe Nadeln vom Schmp. 186° ab, die nicht weiter untersucht wurden.

4-[p-Dimethylamino-styryl]-cinnolin-jodmethylat (IIIa): Eine Mischung von 15 ccm Acetanhydrid und 5 ccm Triäthylamin wurde in der Wärme mit einem innigen Gemisch von je 0.5 g Ia und *p-Dimethylamino-benzaldehyd* versetzt, etwa 30 Min. geschüttelt und dann über Nacht aufbewahrt. Die abgeschiedenen glänzend grünen Nadeln (0.1 g) schmolzen nach Umkristallisieren aus Äthanol bei 251° (Zers.).

$C_{19}H_{20}JN_3$ (417.3) Ber. J 30.69 N 10.07 Gef. J 30.20 N 10.31

4-[p-Dimethylamino-styryl]-cinnolin-jodäthylat (IIIb): 0.2 g *p-Toluolsulfonsäure-äthylester* und 0.15 g II wurden 10 Min. bei 105° geschmolzen. Die Schmelze wurde in 10 ccm heißem Äthanol gelöst und die Lösung mit einer heißen Lösung von 1 g KJ in 50 ccm Wasser versetzt. Der nach dem Abkühlen ausgeschiedene Farbstoff wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen (0.3 g). Grüne, seidige Nadeln mit goldenem Reflex, Schmp. 256° (Lit.⁶): 252°.

$C_{20}H_{22}JN_3$ (431.3) Ber. J 29.46 N 9.74 Gef. J 29.14 N 9.51

4-[β-Anilino-vinyl]-cinnolin-jodmethylat (IIIc): Ein inniges Gemisch von je 1 g Ia und *Diphenylformamidin* wurde im Ölbad 1/2 Stde. auf 105–110° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die erstarrte Schmelze mit mäßig starker Salzsäure behandelt, abfiltriert und mit Wasser gewaschen (1.2 g). Rote, silbrig glänzende Nadeln (aus Äthanol), Schmp. 236–237°.

$C_{17}H_{16}JN_3$ (389.2) Ber. J 32.64 N 10.79 Gef. J 32.88 N 11.05

4-[β-Anilino-vinyl]-cinnolin-jodäthylat (III d) wurde aus 1.56 g Ib und 0.98 g *Diphenylformamidin* ebenso wie IIIc erhalten. 2 g Rohprodukt kristallisierten aus Äthanol in stahlblauen Nadeln vom Schmp. 227–228°.

$C_{18}H_{18}JN_3$ (403.3) Ber. J 31.51 N 10.42 Gef. J 31.96 N 10.04

*) Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

[1-Methyl-cinnolin-(4)]-[1-methyl-chinolin-(2)]-trimethincyaninjodid (IVa): Ein inniges Gemisch von je 0.4 g IIIc und Chinaldin-jodmethylat wurde zu 15 ccm Acetanhydrid, welche 4.5 ccm Triäthylamin enthielten, zugefügt. Das Gemisch wurde einige Zeit geschüttelt und 48 Stdn. bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach Absaugen und Waschen mit Äthanol wurden 0.5 g Farbstoff erhalten. Dunkelblaue Mikrokristalle (aus Äthanol), Schmp. 263—264° (Zers.).

$C_{22}H_{20}JN_3$ (453.3) Ber. J 28.03 N 9.27 Gef. J 27.81 N 9.56

[1-Äthyl-cinnolin-(4)]-[1-äthyl-chinolin-(2)]-trimethincyaninjodid (IVb) wurde wie oben aus 0.5 g III d, 0.5 g Chinaldin-jodäthylat und 10 ccm Acetanhydrid, welche 5 ccm Triäthylamin enthielten, bereitet. Ausb. 0.3 g. Feine, seidige, goldglänzende Nadeln (aus Äthanol) vom Schmp. 263°.

$C_{24}H_{24}JN_3$ (481.4) Ber. J 26.4 N 8.73 Gef. J 26.22 N 8.97

[1-Methyl-cinnolin-(4)]-[1-methyl-chinolin-(4)]-trimethincyaninjodid (IVc) wurde wie oben aus 0.2 g IIIc, 0.2 g Lepidin-jodmethylat und 10 ccm Acetanhydrid mit 3 ccm Triäthylamin bereitet. Ausb. 0.15 g, kleine kupferfarbene Tafeln (aus Äthanol) vom Schmp. 250°.

$C_{22}H_{20}JN_3$ (453.3) Ber. J 28.03 N 9.27 Gef. J 28.46 N 9.12

[1-Äthyl-cinnolin-(4)]-[1-äthyl-chinolin-(4)]-trimethincyaninjodid (IVd) wurde ebenso aus 0.5 g III d, 0.5 g Lepidin-jodäthylat und 10 ccm Acetanhydrid mit 5 ccm Triäthylamin erhalten. Ausb. 0.3 g. Kupferige Tafeln (aus Äthanol) vom Schmp. 237—238°.

$C_{24}H_{24}JN_3$ (481.4) Ber. J 26.4 N 8.73 Gef. J 26.24 N 9.01

Bis-[1-methyl-cinnolin-(4)]-trimethincyaninjodid (IVe) wurde durch Versetzen einer Mischung von 6 ccm Orthoameisensäure-äthylester und 5 ccm Acetanhydrid mit 1 g Ia und 5 Min. langes Erhitzen erhalten. Nach dem Abkühlen schied sich 0.1 g Farbstoff ab. Hellbraune reflektierende Mikrokristalle (aus Äthanol) vom Schmp. 283—284° (Zers.).

$C_{21}H_{19}JN_4$ (454.3) Ber. J 27.95 N 12.33 Gef. J 28.41 N 12.78

Bis-[1-äthyl-cinnolin-(4)]-trimethincyaninjodid (IVf) wurde ähnlich wie oben aus 1 g Ib dargestellt. Ausb. 0.1 g. Kleine, seidige goldfarbene Nadeln (aus Äthanol) vom Schmp. 253 bis 255°.

$C_{23}H_{23}JN_4$ (482.4) Ber. J 26.34 N 11.61 Gef. J 25.97 N 11.30

[1-Äthyl-cinnolin-(4)]-[1-äthyl-benzthiazol-(2)]-trimethincyaninjodid (IVg): Ein inniges Gemisch von 0.2 g 2-[β -Acetanilino-vinyl]-benzthiazol-jodäthylat, 0.2 g Ib und 0.2 g geschmolzenem Natriumacetat wurde im Ölbad $\frac{1}{2}$ Stde. auf 130° erhitzt, die erkaltete Schmelze mit 6 ccm heißem Äthanol extrahiert, filtriert und mit Äthanol gewaschen (Ausb. 0.10 g). Goldglänzende blaue Nadeln (aus Äthanol) vom Schmp. 270—271°.

$C_{22}H_{22}JN_3S$ (487.4) Ber. J 26.07 N 8.62 Gef. J 26.52 N 8.89

[1-Äthyl-cinnolin-(4)]-[1-äthyl-benzoxazol-(2)]-trimethincyaninjodid (IVh): Ein inniges Gemisch von 0.5 g Ib und 0.55 g 2-[β -Acetanilino-vinyl]-benzoxazol-jodäthylat wurde mit 0.5 g geschmolzenem Natriumacetat fein zerrieben und mit 15 ccm Acetanhydrid 2 Min. unter Schütteln erhitzt. Nach 3stdg. Stehenlassen wurde in 150 ccm Wasser eingerührt und tags darauf der abgeschiedene Farbstoff (0.2 g) abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Hellblaue mikroskopische Nadeln (aus Äthanol) vom Schmp. 185—186°.

$C_{22}H_{22}JN_3O$ (471.3) Ber. J 26.96 N 8.91 Gef. J 27.48 N 9.32