

ORGANISCHE LICHTEMPFLINDLICHE STOFFE II.\*  
BENZOYLMETHYLENDERIVATE  
HETEROCYCLISCHER STICKSTOFFHALTIGER BASEN  
ALS SENSIBILISATOREN  
FÜR LICHTEMPFLINDLICHE POLYMERE

A. MISTR, V. LÁZNIČKA und M. VÁVRA

*Forschungsinstitut für reine Chemikalien,  
Lachema, Brno*

Eingegangen am 20. März 1970

Durch Kondensation von Benzoylchlorid mit den quartären heterocyclischen Salzen *I* wurden 34 Verbindungen vom Typus *III* und *IV* bereitet. Auf Grund der gemessenen Empfindlichkeit der aus den lichtempfindlichen Polymeren *V* und *VI* bereiteten Schicht wurden Schlüsse über den Einfluß der Struktur auf ihre Sensibilisierungswirksamkeit gezogen. Die ermittelten spektroskopischen und photochemischen Eigenschaften der Verbindungen *III* und *IV* werden unter Heranziehung der HMO quantenchemischen Daten diskutiert.

In der Chemie der lichtempfindlichen Stoffe wurde der Ester aus Zimtsäure und Polyvinylalkohol — das Poly(vinylcinnamat) *V* — durch seine praktische Anwendung in der photomechanischen Reproduktion<sup>1-3</sup> bekannt. Seine eigentliche Empfindlichkeit ist gering und muß durch Sensibilisierung erhöht werden, d. i. durch Zusatz verschiedener Substanzen, die die Schichtempfindlichkeit erhöhen und sie in der Regel in das längerwellige Spektralgebiet verschieben. Als Sensibilisatoren für Poly(vinylcinnamat) bewährten sich einige Kohlenwasserstoffe<sup>2</sup>, Nitrokörper<sup>4</sup>, Anthrone<sup>5</sup>, Chinone<sup>6</sup>, Ketone<sup>7</sup>, Triphenylmethanfarbstoffe<sup>8</sup> und Verbindungen mit einem heterocyclischen Ring<sup>9</sup>, von denen die größte Sensibilisierungswirksamkeit 2-Benzoylmethylen-3-methyl[1,2-*d*]-naphthothiazolin *III* ( $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = 4,5\text{-Benzo-}$ ,  $Y = \text{S}$ ) besitzt.

Diese Arbeit befaßt sich mit der Synthese und der Bewertung der photochemischen Eigenschaften der Benzoylmethylderivate der heterocyclischen Basen *III* und *IV*. Für ihre Synthese benutzten wir das von Brooker und Mitarbeitern ausgearbeitete Verfahren<sup>10,11</sup>, wobei wir von den quartären heterocyclischen Salzen *I* ausgingen, die wir mit Benzoylchlorid in Pyridin kondensierten. Dabei fanden wir, daß bei Anwendung von überschüssigem Benzoylchlorid die Dibenzoylmethylderivate *IV* entstehen. Nach diesem Verfahren (s. Schema 1) wurden insgesamt 34 Benzthiazol- und Benzoselenazol-Derivate mit einer Methyl- oder Äthylgruppe am Stickstoffheteroatom und verschiedenen kernständigen Substituenten bereitet (s. Verbindungen

\* I. Mitteilung; diese Zeitschrift 34, 3811 (1969).

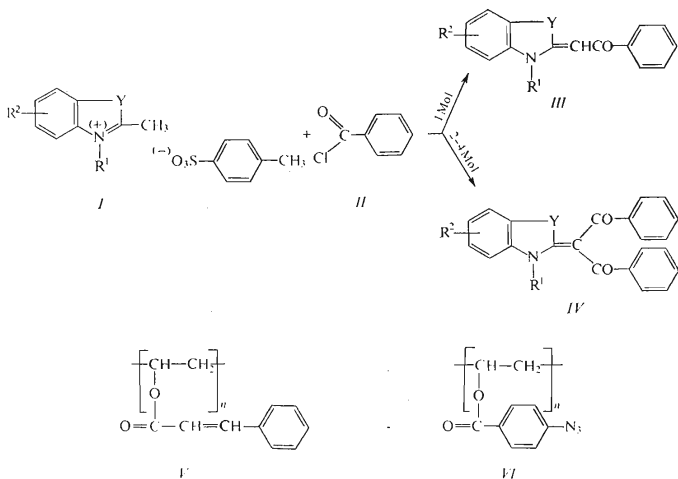
III und IV in Tab. I und II). Wir untersuchten die spektroskopischen und photochemischen Eigenschaften dieser Verbindungen, die, wie wir bereits früher festgestellt haben<sup>1,2</sup>, auch die Empfindlichkeit der Verbindungen mit einer Azidgruppe erhöhen. Deshalb wandten wir zur Messung ihrer Sensibilisierungswirksamkeit außer Poly(vinylcinnamat) V auch Poly(vinyl-*p*-azidobenzoat) VI an. Die erhaltenen Ergebnisse werden auf Grundlage der quantenchemischen Berechnung in der Hückelschen Approximation diskutiert.

### EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte wurden auf dem Kofler-Block bestimmt. Zur Analyse wurden die Proben 8 Stunden bei 50°C und 0,2 Torr über Phosphorpentoxid getrocknet. Die Elektronenspektren wurden mit dem registrierenden Spektrophotometer CF 4 (Optica, Milano) in 1 cm-Küvetten unter Anwendung von  $10^{-5}$  M Lösungen in Äthanol aufgenommen.

#### Bereitung der Substanzen I, III, IV, V und VI

Die Methyleate der quartären Salze I wurden durch Erhitzen von 0,1 mol der betreffenden Base und 0,11 mol *p*-Toluolsulfonsäure-methylester in siedendem Xylol (40 ml) bereitet. Nach 15 Stunden wurde das ausgeschiedene Produkt abgesaugt, in 50 ml Aceton verrührt, abgesaugt und mit Aceton gewaschen. Dann wurden die quartären Salze im Exsiccator über Phosphorpentoxid getrocknet. Die Äthyleate der quartären Salze I wurden durch 15 Minuten langes Er-



SCHEMA 1

hitzen von 0,1 mol der Base mit 0,11 mol *p*-Toluolsulfonsäure-äthylester unter Rühren bei 150°C bereitet. Die Schmelze wurde in 100 ml Aceton gegossen; die weitere Arbeitsweise war die gleiche wie bei den Methylaten.

Die Monobenzoylmethylenderivate *III* wurden aus den quartären Salzen *I* und Benzoylchlorid bereitet. 0,03 mol quartäres Salz *I* wurden in 100 ml Pyridin suspendiert und das Gemisch auf 0°C abgekühlt. Dann wurden unter Rühren 0,033 mol Benzoylchlorid mit solcher Geschwindigkeit zugegeben, daß die Temperatur 10°C nicht überstieg. Die gebildete Lösung wurde 1 Stunde bei 20°C gerührt, dann 30 Minuten unter Abdestillieren von 50 ml Pyridin zum Sieden erhitzt und die heiße Lösung unter Rühren in 500 ml Wasser gegossen. Es entstand eine dunkle Fällung, die nach dem Erstarren abgesaugt und an der Luft getrocknet wurde. Das Rohprodukt wurde an einer Aluminiumoxidsäule (Brockmann-Aktivität II, neutral) aus Chloroform chromatographiert. Nach Abdunsten des Chloroforms wurde der Eindampfrückstand zweimal umkristallisiert. Die Ausbeuten, Schmelzpunkte und übrigen Daten sind in Tabelle I zusammengestellt.

Die Dibenzoylmethylenderivate *IV* wurden durch Kondensation von 0,03 mol quartärem Salz *I* und 0,066 mol Benzoylchlorid in 100 ml Pyridin bereitet. Die Verfahrensweise ist mit der oben beschriebenen Derivate *III* identisch. Die Daten der erhaltenen Produkte sind in Tabelle II zusammengestellt.

Poly(vinylcinnamat) (*V*) und Poly(vinyl-*p*-azidobenzoat) (*VI*) wurden durch Kondensation von Cinnamoylchlorid und *p*-Azidobenzoylchlorid mit Polyvinylalkohol (Mowiol 50/98) in Pyridin nach dem von der Firma Kodak ausgearbeiteten Verfahren<sup>1,13</sup> bereitet.

#### Wertung der Sensibilisierungswirksamkeit

Die Sensibilisierungswirksamkeit der bereiteten Substanzen wurde nach der gemessenen Empfindlichkeit der lichtempfindlichen Schicht mittels der von Minsk und Mitarbeitern ausgearbeiteten Methodik<sup>1,2</sup> gewertet. Die Empfindlichkeit wurde definiert als der Kehrwert der erforderlichen Exposition zur Unlöslichmachung der Schicht und ihrem Verbleiben auf dem Schichtträger nach der Entwicklung.

Für den Bezug wurden Lösungen folgender Zusammensetzung verwendet:

A. 100 ml 2-Methoxyäthylacetat, 5 g Poly(vinylcinnamat) *V* und stufenweise 0,05, 0,15, 0,3 und 0,5 g Sensibilisator *III* oder *IV*. B. 100 ml Cyclohexanon, 5 g Poly(vinyl-*p*-azidobenzoat) *VI* und stufenweise 0,05, 0,15, 0,3 und 0,5 g Sensibilisator *III* oder *IV*. Die lichtempfindliche Lösung wurde mit Hilfe einer Zentrifuge bei 120 U/min auf eine eloxierte Aluminiumfolie des Formats A 5 aufgetragen und die Schicht 10 Minuten bei 40°C getrocknet. Ein 15 × 2 cm Streifen der beschichteten Metallfolie wurde mit einer Quecksilberdampfampe Tesla RVC 125 bei kontrolliertem Leuchtregime exponiert. Als Expositionsmodulator wurde ein abgestufter Graukeil nach DIN mit der Konstanten 0,10 verwendet. Der exponierte Streifen der Metallfolie wurde im Fall A 2 Minuten mit einem Gemisch aus 4 Teilen Xylol, 4 Teilen Toluol, 1 Teil Butanol und 1 Teil Isopropanol und im Fall B 2 Minuten mit Cyclohexanon entwickelt. Anschließend wurde der Streifen zweimal abwechselnd mit Wasser und Äthanol gespült, die Oberfläche 1 Minute mit 4%iger Phosphorsäure hydrophiliert und mit der Schutzfarbe Grafolith 080 gefärbt. Dann wurde die optische Dichte des Graukeils abgelesen, unter dem es zur vollständigen Färbung des betreffenden Sensitogramm-Felds gekommen war, und die Empfindlichkeit<sup>1</sup> gewertet. Der Fehler der Methode beträgt 20%.

#### Quantenchemische Berechnung

Die Berechnung beruht auf der standarden HMO-Methode unter Anwendung der empirischen Parameter in der Form

$$\alpha_x = \alpha + \delta_x \beta \quad (1)$$

$$\beta_{xy} = \rho_{xy} \beta, \quad (2)$$

wo  $\alpha$  das Coulomb-Integral des Kohlenstoffes  $2p_z$  AO und  $\beta$  das Resonanzintegral der C—C  $\pi$ -Bindung ist;  $\delta_x$  und  $\rho_{xy}$  sind empirische Konstanten.

Für die Berechnung wurden folgende Werte der empirischen Konstanten benutzt<sup>14</sup>:

$$\text{C—N-Gruppe:} \quad \alpha_N = \alpha + 1,5\beta; \quad \beta_{CN} = 0,8\beta$$

$$\text{C—S-Gruppe:} \quad \alpha_S = \alpha + \beta; \quad \beta_{CS} = 0,7\beta$$

$$\text{C=O-Gruppe (Carbonyl):} \quad \alpha_O = \alpha + \beta; \quad \beta_{CO} = \beta$$

Die Lösung der sekulären Gleichungen und die übrigen numerischen Berechnungen wurden mit der Rechenmaschine National Elliott 503 mit Hilfe eines standarden Programms ausgeführt, das im Institut für physikalische Chemie der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften unter Leitung von Dr. R. Zahradnik ausgearbeitet wurde.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In Tabelle III sind die Bewertungsergebnisse der photochemischen Eigenschaften der bereiteten Substanzen zusammengestellt. Ihr Sensibilisierungseffekt wurde auf Grund der Empfindlichkeitsmessung der aus der Lösung des Polymeren *V* oder *VI* und des Sensibilisators *III* oder *IV* bereiteten lichtempfindlichen Schicht mittels der von Minsk und Mitarbeitern<sup>1,2</sup> ausgearbeiteten sensitometrischen Methode gewertet. Die Schichtempfindlichkeit wächst mit steigender Sensibilisatorkonzentration bis zu einem Gehalt von 10 Gew.% in der trockenen Schicht. Weitere Steigerung der Sensibilisatorkonzentration ist bereits ohne Einfluß auf die Empfindlichkeit. Bei einigen Stoffen war die Messung bei höheren Konzentrationen zufolge ihrer geringen Löslichkeit nicht möglich. Der Sensibilisierungseffekt der einzelnen Stoffe läßt sich aber bloß auf Grund der Empfindlichkeitsmessung bei gleicher Konzentration in der lichtempfindlichen Schicht vergleichen.

Aus den ausgeführten Messungen lassen sich folgende Schlüsse über den Einfluß der Struktur auf die Sensibilisierungswirkung der untersuchten Stoffe ableiten: 1. Die Dibenzoylmethylenderivate *IV* sind wirksamer als die entsprechenden Monobenzoylmethylenderivate *III*. 2. Substitution des heterocyclischen Ringes in 5-Stellung ist ohne wesentlichen Einfluß auf den Sensibilisierungseffekt. Die Methoxygruppe in 6-Stellung bewirkt einen geringfügigen Anstieg. 3. Ein wesentlicher Anstieg der Sensibilisierungswirksamkeit erfolgt bei Ausdehnung der Konjugation der  $\pi$ -Elektronen durch Ankondensierung des Benzolringes an den heterocyclischen Kern, wobei es nicht darauf ankommt, ob es sich um Ankondensierung in 4,5- oder 6,7-Stellung handelt. 4. Der Austausch von Schwefel gegen Selen im heterocyclischen Kern erhöht den Sensibilisierungseffekt. 5. Der Austausch des Alkylsubstituenten am Stick-

TABELLE I  
Übersicht der synthetisierten Verbindungen III

Y	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Name	Smp. °C	Ausbeute %	Summenformel (Mol.-Gew.)	Berechnet Gefunden			
							% C	% H	% N % S (Se)	
S	CH <sub>3</sub>	H	2-Benzoylmethylen-3-methylbenzo- thiazolin	180—181	58 <sup>a</sup>	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> NOS (267,4)	71,88 71,83	4,90 4,99	5,24 5,12	11,99 12,26
S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	2-Benzoylmethylen-3-äthylbenzo- thiazolin	127—128 <sup>g</sup>	36 <sup>e</sup>	C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> NOS (281,4)	72,57 72,40	5,37 5,40	4,98 4,89	11,40 11,78
S	CH <sub>3</sub>	5-Cl	2-Benzoylmethylen-3-methyl- 5-chlorbenzothiazolin	218—219	36 <sup>d</sup>	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> ClNOS (301,8)	63,68 63,26	4,00 4,11	4,64 4,28	10,62 10,74
S	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	5-Cl	2-Benzoylmethylen-3-äthyl-5-chlor- benzothiazolin	162—164	30,5 <sup>e</sup>	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> ClNOS (315,8)	64,65 64,55	4,47 4,70	4,43 4,12	10,15 10,43
S	CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	2-Benzoylmethylen-3,5-dimethyl- benzothiazolin	226—228	58 <sup>d</sup>	C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> NOS (281,4)	72,57 72,19	5,37 5,35	4,98 4,84	11,40 11,29
S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5-CH <sub>3</sub>	2-Benzoylmethylen-3-äthyl- 5-methylbenzothiazolin	132—133	36,5 <sup>e</sup>	C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> NOS (295,4)	73,19 73,38	5,80 6,16	4,74 4,65	10,85 11,22
S	CH <sub>3</sub>	5-OCH <sub>3</sub>	2-Benzoylmethylen-3-methyl- 5-methoxybenzothiazolin	181—182	76 <sup>d</sup>	C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub> S (297,4)	68,66 68,57	5,08 5,44	4,71 4,55	10,78 10,77
S	CH <sub>3</sub>	6-OCH <sub>3</sub>	2-Benzoylmethylen-3-methyl- 6-methoxybenzothiazolin	175—176	34,5 <sup>f</sup>	C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub> S (297,4)	68,66 68,44	5,08 4,98	4,71 4,89	10,78 10,72

S	CH <sub>3</sub>	6,7-Benzo	2-Benzoylmethylen-3-methyl- [2,1-d]-naphthothiazolin	260—261	19,5 <sup>b</sup>	C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> NOS (317,4)	75,68 76,09	4,77 4,94	4,41 4,54	10,10 10,46
S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6,7-Benzo	2-Benzoylmethylen-3-äthyl [2,1-d]-naphthothiazolin	171—173	30 <sup>a</sup>	C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> NOS (331,4)	76,10 76,32	5,17 5,48	4,23 4,14	9,67 9,97
S	CH <sub>3</sub>	4,5-Benzo	2-Benzoylmethylen-3-methyl- [1,2-d]-naphthothiazolin	223—224	7,5 <sup>d</sup>	C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> NOS (317,4)	75,68 75,68	4,77 4,63	4,41 4,48	10,10 10,03
Se	CH <sub>3</sub>	H	2-Benzoylmethylen-3-methyl- benzoseniazolin	140—141	42	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> NOSe (314,3)	61,15 61,57	4,17 4,36	4,46 4,57	25,13 25,38
Se	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	2-Benzoylmethylen-3-äthyl- benzoseniazolin	112—114	22 <sup>c</sup>	C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> NOSe (328,3)	62,20 62,34	4,61 4,97	4,27 4,48	24,05 24,02
Se	CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	2-Benzoylmethylen-3,5-dimethyl- benzoseniazolin	208—209	35 <sup>d</sup>	C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> NOSe (328,3)	62,20 62,29	4,61 4,87	4,27 4,37	24,05 24,17
Se	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5-CH <sub>3</sub>	2-Benzoylmethylen-3-äthyl-5-methyl- benzoseniazolin	133—134	19 <sup>c</sup>	C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> NOSe (342,3)	63,16 63,52	5,01 5,25	4,09 4,16	23,07 22,90
Se	CH <sub>3</sub>	5-OCH <sub>3</sub>	2-Benzoylmethylen-3-methyl- 5-methoxybenzoseniazolin	185—186	37 <sup>d</sup>	C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub> Se (344,3)	59,31 59,23	4,39 4,41	4,07 4,16	22,94 23,09
Se	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5-OCH <sub>3</sub>	2-Benzoylmethylen-3-äthyl- 5-methoxybenzoseniazolin	181—182	12 <sup>a</sup>	C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub> Se (358,3)	60,34 60,51	4,78 5,08	3,91 3,70	22,04 21,84

<sup>a</sup> Kristallisation aus Benzin-Benzol-Gemisch (1 : 1); <sup>b</sup> Kristallisation aus Aceton; <sup>c</sup> Kristallisation aus Benzin-Benzol-Gemisch (4 : 1); <sup>d</sup> Kristallisation aus Äthanol; <sup>e</sup> Kristallisation aus Benzin-Benzol-Gemisch (2 : 1); <sup>f</sup> Kristallisation aus Benzin-Benzol-Gemisch (1 : 2); <sup>g</sup> Literaturangabe<sup>11</sup> des Smp. 123—125°C.

TABELLE II  
Übersicht der synthetisierten Verbindungen IV

Y	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Name	Smp. °C	Ausbeute %	Summenformel (Mol.-Gew.)	Berechnet Gefunden			
							% C	% H	% N % S(Se)	
S	CH <sub>3</sub>	H	2-Dibenzoylmethylen-3-methyl- benzothiazolin	249—250	36 <sup>a</sup>	C <sub>23</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub> S (371,5)	74,37 74,48	4,61 4,72	3,77 3,97	8,63 8,72
S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	2-Dibenzoylmethylen-3-äthyl- benzothiazolin	223—224	33,5 <sup>a</sup>	C <sub>24</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub> S (385,5)	74,78 74,68	4,97 5,26	3,63 3,42	8,32 8,60
S	CH <sub>3</sub>	5-Cl	2-Dibenzoylmethylen-3-methyl- 5-chlorbenzothiazolin	290—291	23,5 <sup>a</sup>	C <sub>23</sub> H <sub>16</sub> ClNO <sub>2</sub> S (405,9)	68,06 67,63	3,97 3,87	3,45 3,24	7,90 8,09
S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5-Cl	2-Dibenzoylmethylen-3-äthyl- 5-chlorbenzothiazolin	250—251	25,5 <sup>a</sup>	C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> ClNO <sub>2</sub> S (419,9)	68,64 68,68	4,32 4,54	3,34 3,09	7,74 8,01
S	CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	2-Dibenzoylmethylen-3,5-dimethyl- benzothiazolin	271—272	40 <sup>a</sup>	C <sub>24</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub> S (385,5)	74,78 74,84	4,97 5,06	3,63 3,54	8,32 8,62
S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5-CH <sub>3</sub>	2-Dibenzoylmethylen-3-äthyl- 5-methylbenzothiazolin	244—245	23 <sup>a</sup>	C <sub>25</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub> S (399,5)	75,16 75,20	5,30 5,38	3,51 3,47	8,02 8,41
S	CH <sub>3</sub>	5-OCH <sub>3</sub>	2-Dibenzoylmethylen-3-methyl- 5-methoxybenzothiazolin	226—227	37,5 <sup>b</sup>	C <sub>24</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub> S (401,5)	71,80 71,68	4,77 4,94	3,49 3,64	7,99 8,31
S	CH <sub>3</sub>	6-OCH <sub>3</sub>	2-Dibenzoylmethylen-3-methyl- 6-methoxybenzothiazolin	219—221	23 <sup>b</sup>	C <sub>24</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub> S (401,9)	71,80 71,96	4,77 4,91	3,49 3,33	7,99 7,91

S	CH <sub>3</sub>	6,7- Benzo	2-Dibenzoylmethylen-3-methyl- [2,1-d]-naphthothiazolin	264 — 265	34 <sup>a</sup>	C <sub>27</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub> S (421,5)	76,94 76,89	4,54 4,63	3,32 3,16	7,61 7,84
S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6,7- Benzo	2-Dibenzoylmethylen-3-äthyl- [2,1-d]-naphthothiazolin	218 — 220	14 <sup>a</sup>	C <sub>28</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub> S (435,6)	77,22 76,92	4,86 5,13	3,22 3,39	7,36 7,64
S	CH <sub>3</sub>	4,5- Benzo	2-Dibenzoylmethylen-3-methyl- [1,2-d]-naphthothiazolin	212 — 214 <sup>d</sup>	29 <sup>a</sup>	C <sub>27</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub> S (421,5)	76,94 76,93	4,54 4,66	3,32 3,16	7,61 7,32
Se	CH <sub>3</sub>	H	2D-ibenzoylmethylen-3-methyl- benzosenelenazolin	260 — 261	38 <sup>a</sup>	C <sub>23</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub> Se (418,4)	66,03 65,81	4,10 4,03	3,35 3,30	18,87 19,03
Se	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	2-Dibenzoylmethylen-3-äthyl- benzosenelenazolin	240 — 241	6,5 <sup>a</sup>	C <sub>24</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub> Se (432,4)	66,67 66,66	4,43 4,72	3,24 3,44	18,26 18,55
Se	CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	2-Dibenzoylmethylen-3,5-dimethyl- benzosenelenazolin	261 — 262	22 <sup>a</sup>	C <sub>24</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub> Se (432,4)	66,67 66,76	4,43 4,68	3,24 3,40	18,26 18,41
Se	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5-CH <sub>3</sub>	2-Dibenzoylmethylen-3-äthyl- 5-methylbenzosenelenazolin	228 — 229	17,5 <sup>b</sup>	C <sub>25</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub> Se (446,4)	67,27 67,33	4,74 4,95	3,14 3,25	17,69 17,53
Se	CH <sub>3</sub>	5-OCH <sub>3</sub>	2-Dibenzoylmethylen-3-methyl- 5-methoxybenzosenelenazolin	211 — 212	28,5 <sup>b</sup>	C <sub>24</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub> Se (448,4)	64,29 64,28	4,27 4,55	3,13 3,18	17,61 17,90
Se	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5-OCH <sub>3</sub>	2-Dibenzoylmethylen-3-äthyl- 5-methoxybenzosenelenazolin	191 — 193 <sup>d</sup>	12,5 <sup>c</sup>	C <sub>25</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub> Se (462,4)	64,94 64,75	4,58 4,33	3,03 3,28	17,08 16,97

<sup>a</sup> Kristallisation aus Aceton; <sup>b</sup> Kristallisation aus Äthanol; <sup>c</sup> Kristallisation aus Benzin-Benzol-Gemisch (1 : 1); <sup>d</sup> bei der Synthese wurden 0,12 mol Benzoylchlorid angewendet.



TABELLE III

Bewertungsergebnisse der photochemischen Eigenschaften der Sensibilisatoren III und IV

Ver- bin- dung	Y	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	$\lambda_{\max}$ nm	$\epsilon \cdot 10^{-4}$ l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	Schichtempfindlichkeit							
						Polyvinylcinnamat (V) <sup>a</sup>				Poly(vinyl- <i>p</i> - azidobenzoat) (VI) <sup>b</sup>			
						1%	3%	6%	10%	1%	3%	6%	10%
III	S	CH <sub>3</sub>	H	385	3,82	170	330	520	830	330	420	—	—
IV	S	CH <sub>3</sub>	H	381	2,69	170	330	660	—	520	660	830	—
III	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	384	4,05	260	420	660	—	260	330	—	—
IV	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	377	2,58	420	660	—	—	420	520	830	—
III	S	CH <sub>3</sub>	5-Cl	387	4,04	170	260	520	830	330	420	520	—
IV	S	CH <sub>3</sub>	5-Cl	383	2,56	210	420	—	—	420	520	660	830
III	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5-Cl	386	4,26	170	260	520	—	330	—	—	—
IV	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5-Cl	380	2,86	260	520	830	—	660	830	1 040	—
III	S	CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	390	3,74	210	330	520	660	260	420	520	—
IV	S	CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	385	2,66	210	420	—	—	260	520	830	1 040
III	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5-CH <sub>3</sub>	388	3,99	170	260	420	660	260	330	420	660
IV	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5-CH <sub>3</sub>	382	2,48	260	420	660	—	330	520	830	1 040
III	S	CH <sub>3</sub>	5-OCH <sub>3</sub>	396	3,87	210	330	420	660	260	330	—	—
IV	S	CH <sub>3</sub>	5-OCH <sub>3</sub>	392	2,69	330	660	830	1 040	420	520	660	830
III	S	CH <sub>3</sub>	6-OCH <sub>3</sub>	392	3,72	210	420	660	830	260	330	420	—
IV	S	CH <sub>3</sub>	6-OCH <sub>3</sub>	389	3,49	420	830	1 040	1 320	420	660	830	—
III	S	CH <sub>3</sub>	6,7-Benzo	400	3,81	420	660	830	—	330	420	520	—
IV	S	CH <sub>3</sub>	6,7-Benzo	398	2,78	660	1 040	—	—	420	660	1 040	—
III	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6,7-Benzo	399	3,89	330	660	830	1 040	210	330	520	—
IV	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6,7-Benzo	394	2,50	520	830	1 040	1 660	520	830	1 320	—
III	S	CH <sub>3</sub>	4,5-Benzo	406	4,06	330	520	830	1 040	210	420	520	—
IV	S	CH <sub>3</sub>	4,5-Benzo	402	2,78	420	830	1 320	1 660	520	830	1 040	1 660
III	Se	CH <sub>3</sub>	H	386	3,68	330	520	830	1 040	420	520	660	—
IV	Se	CH <sub>3</sub>	H	379	2,43	330	830	1 320	1 660	520	660	1 170	1 660
III	Se	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	386	3,32	330	520	660	1 040	330	520	660	—
IV	Se	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	378	2,59	330	660	1 040	1 320	660	1 040	1 320	1 660
III	Se	CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	388	4,09	420	660	830	1 040	330	520	—	—
IV	Se	CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	382	2,68	660	830	—	—	520	1 040	—	—
III	Se	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5-CH <sub>3</sub>	388	3,73	420	660	830	1 040	420	520	—	—
IV	Se	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5-CH <sub>3</sub>	380	2,55	420	660	830	1 660	660	830	1 320	—
III	Se	CH <sub>3</sub>	5-OCH <sub>3</sub>	392	3,55	420	660	830	1 040	330	—	—	—
IV	Se	CH <sub>3</sub>	5-OCH <sub>3</sub>	390	2,60	420	830	1 040	1 660	660	1 040	1 320	1 660
III	Se	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5-OCH <sub>3</sub>	394	3,58	330	520	830	1 040	330	520	—	—
IV	Se	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5-OCH <sub>3</sub>	386	2,04	330	660	1 040	—	520	830	1 320	1 660

<sup>a</sup> Poly(vinylcinnamat) nichtsensibilisiert 2, <sup>b</sup> Poly(vinyl-*p*-azidobenzoat) nichtsensibilisiert 210.

TABELLE IV

Einfluß der Substitution auf die Lage des Absorptionsmaximums der Verbindungen III und IV ( $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $Y = \text{S}$ )

$R^2$	Verbindung III		Verbindung IV	
	berechnet/gefunden		berechnet/gefunden	
	$\Delta\bar{\nu}$ , $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\lambda$ , nm	$\Delta\bar{\nu}$ , $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\lambda$ , nm
5- $\text{CH}_3$	-170	+ 3	-230	+ 3
	-330	+ 5	-280	+ 4
5-Cl	-180	+ 3	-250	+ 3
	-130	+ 2	-140	+ 2
5- $\text{OCH}_3$	-590	+ 9	-780	+11
	-720	+11	-740	+11
6- $\text{OCH}_3$	-350	+ 5	-480	+ 7
	-390	+ 6	-540	+ 8

stoff-Heteroatom beeinflusst vornehmlich die Löslichkeit, hingegen auf die Sensibilisierungswirkung ist der Austausch fast ohne Einfluß.

Die angeführten Schlüsse gelten gleichermaßen für die beiden Polymeren V und VI. Ein Unterschied besteht bloß im Niveau der Erhöhung der Eigenempfindlichkeit dieser Polymeren, die erheblich verschieden ist. Poly(vinylcinnamat) (V) besitzt eine sehr kleine Eigenempfindlichkeit, und ihr Niveau wird durch die Sensibilisierung bis achthundertfach erhöht. Demgegenüber ist Poly(vinyl-*p*-azidobenzoat) (VI) an und für sich hoch lichtempfindlich, und durch die wirksamsten Sensibilisatoren wird seine Empfindlichkeit maximal auf das Achtfache erhöht. Die Empfindlichkeits-erhöhung dieses Polymeren steht in Relation zur Sensibilisierungswirkung des Farbstoffes IV ( $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = 4,5\text{-Benzo}$ ,  $Y = \text{S}$ ) auf die Empfindlichkeit einiger niedermolekularen *p*-Azidobenzoessäure-ester<sup>12</sup>.

Die ermittelten experimentellen Resultate stehen im guten Einklang mit einigen mittels der HMO-Methode berechneten theoretischen Werten. Abb. 1 zeigt das Moleküldiagramm der Sensibilisatoren III und IV. Bemerkenswert ist bei den Stoffen III die hohe Elektronendichte am Kohlenstoffatom in Nachbarschaft zum heterocyclischen Kern, die darauf hindeutet, daß das Molekül an dieser Stelle mit elektrophilen Agenzien reaktionsfähig sein wird. Eine experimentelle Bestätigung dieser Voraussetzung ist die Benzoylierung in die zweite Stufe.

Abb. 2 zeigt das Energiediagramm der Molekülorbitale der Stoffe *III* und *IV* in  $\beta$ -Einheiten. Wie ersichtlich, ist der Energieunterschied zwischen dem niedrigsten unbesetzten und dem höchsten besetzten Molekülorbital bei beiden Stoffen fast gleich. Die Messung der Absorptionsspektren bestätigte auch diese theoretische Angabe, da die Absorptionsmaxima der Verbindungen *IV* in allen Fällen gegenüber den entsprechenden Analoga *III* nur unbedeutend um 2–8 nm nach kleineren

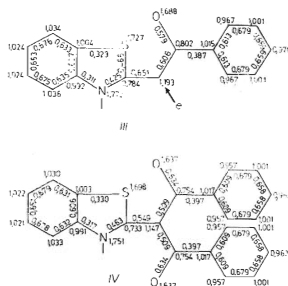


ABB. 1

Moleküldiagramm der Verbindungen *III* und *IV* ( $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = \text{H}$ ,  $Y = \text{S}$ )

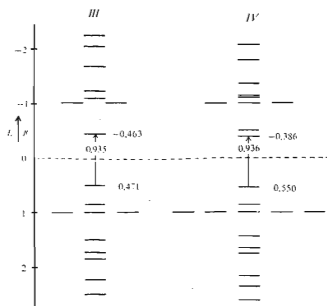


ABB. 2

Energieniveau-Diagramm der Molekülorbitale der Verbindungen *III* und *IV* ( $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = \text{H}$ ,  $Y = \text{S}$ )

Wellenlängen verschoben sind. Die Wellenzahl des Absorptionsmaximums unterscheidet sich vom berechneten Wert um etwa  $1500\text{ cm}^{-1}$ . Diese Differenz wird wahrscheinlich dadurch hervorgerufen, daß für die Berechnung die für aromatische Kohlenwasserstoffe abgeleitete Beziehung<sup>15</sup> herangezogen wurde, da Daten für diesen Stofftyp, auf Grund welcher eine genauere Schätzung möglich wäre, nicht zur Verfügung stehen. Den Substituenteneffekt im heterocyclischen Kern kann man an Hand des Unterschieds der Elektronendichten im angeregten und Grundzustand des Moleküls<sup>16</sup> abschätzen. Die gute Übereinstimmung der gefundenen und berechneten Werte ist aus Tabelle IV zu entnehmen.

Vom Sensibilisierungsmechanismus von Poly(vinylcinnamat) wurde nachgewiesen<sup>17-19</sup>, daß er auf der Energieübertragung im Triplettzustand vom Sensibilisatormolekül als Donator zum Poly(vinylcinnamat)-Molekül als Acceptor beruht. Auf Grund der Phosphoreszenzspektren der Zimtsäureester wurde nachgewiesen, daß ihr  $T_1$ -Zustand die Energie  $18000-20000\text{ cm}^{-1}$  besitzt. Damit das Molekül ein wirksamer Sensibilisator ist, muß sein Triplettzustand eine etwas höhere Energie besitzen.

Nach der Feststellung von Zahradník<sup>20</sup> sind die Energien des ersten  $T_1$ -Zustandes zu  $E(N \rightarrow V)$  korreliert gemäß der Beziehung

$${}^3\bar{\nu}(10^{-3}\text{ cm}^{-1}) = 12,2E(N \rightarrow V_1)|\beta| + 5,6. \quad (3)$$

In unserem Fall berechneten wir für  $T_1$  den Wert  $17000\text{ cm}^{-1}$  (siehe Abb. 3, unterer Pfeil). Für die Farbstoffe mit ankondensiertem Benzolring, die die wirksamsten Sensibilisatoren sind, wird dieser Wert mit Rücksicht auf die größere Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen noch niedriger sein. Deshalb ist es unwahrscheinlich, daß die

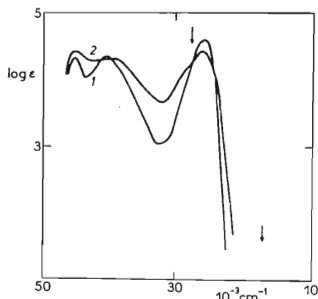


ABB. 3

Absorptionskurven der Verbindungen III (1) und IV (2) ( $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = \text{H}$ ,  $\text{Y} = \text{S}$ )

Oberer Pfeil — für den  $S_1$ -Zustand berechneter Wert; unterer Pfeil — für den  $T_1$ -Zustand berechneter Wert.

Energieübertragung aus diesem Zustand erfolgt. Sie vollzieht sich offenbar aus dem  $T_2(^3n - \pi^*)$ -Zustand, der durch Anregung des nichtbindenden, am Carbonylsauerstoffatom lokalisierten Elektrons entsteht, das bei der Berechnung mittels der HMO-Methode nicht berücksichtigt wird. Der Sensibilisierungsmechanismus ist wahrscheinlich analog wie beim Benzophenon, das ein wirksamer Sensibilisator für eine Reihe photochemischer Reaktionen ist<sup>21</sup>. Diese Voraussetzung wird durch folgende Tatsachen bestätigt: 1. Die Verbindungen IV sind wirksamere Sensibilisatoren als die Verbindungen III, da sie zwei Carbonylgruppen enthalten. 2. Bei den Verbindungen, in denen die Carbonylgruppe in ein umfangreicheres konjugiertes  $\pi$ -Elektronensystem eingegliedert ist, wird die verbotene, wenig intensive  $^1n - \pi^*$ -Bande durch eine intensive  $\pi - \pi^*$ -Absorptionsbande<sup>22</sup> überdeckt, so daß sie sich im Spektrum nicht äußert. 3. Der  $^1n - \pi^* \rightarrow ^3n - \pi^*$ -Übergang ist sehr intensiv<sup>22</sup>, sein Energieunterschied liegt in den Grenzen von  $1000 - 5000 \text{ cm}^{-1}$ , so daß die grundlegende Energieanforderung für den Triplettzustand des Sensibilisators  $T > 20000 \text{ cm}^{-1}$  erfüllt ist.

*Die Autoren danken Dr. R. Zahradnik, Institut für physikalische Chemie, Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag, für sein Interesse an dieser Arbeit und seine Hilfe bei der Verarbeitung der quantenchemischen Daten.*

#### LITERATUR

1. Minsk L. M., Smith J. G., Van Deusen W. P., Wright J. F.: J. Appl. Polymer Sci. 2, 302 (1959).
2. Robertson E. M., Van Deusen W. P., Minsk L. M.: J. Appl. Polymer Sci. 2, 308 (1959).
3. Kosar J.: *Light-Sensitive Systems*, S. 146. Wiley, New York 1965.
4. Minsk L. M., Van Deusen W. P., Robertson E. M. (Eastman Kodak): US-Pat. 2 610 120 (1952); Chem. Zentr. 1955, 4023.
5. Minsk L. M., Van Deusen W. P., Robertson E. M. (Eastman Kodak): US-Pat. 2 670 285 (1954); Ref. Ž. Chim. 1956, 8033.
6. Minsk L. M., Van Deusen W. P., Robertson E. M. (Eastman Kodak): US-Pat. 2 670 286 (1954); Ref. Ž. Chim. 1956, 8033.
7. Minsk L. M., Van Deusen W. P., Robertson E. M. (Eastman Kodak): US-Pat. 2 670 287 (1954); Ref. Ž. Chim. 1956, 8033.
8. Minsk L. M., Van Deusen W. P. (Eastman Kodak): US-Pat. 2 690 966 (1954).
9. Robertson E. M., West W. (Eastman Kodak): US-Pat. 2 732 301 (1956); Chem. Zentr. 1958, 6138.
10. Brooker L. G. S., Keyes G. H., Sprague R. H., Van Dyke R. H., Van Lyre E., Van Zandt G., White F. L.: J. Am. Chem. Soc. 73, 5326 (1951).
11. Brooker L. G. S., White F. L. (Eastman Kodak): US-Pat. 2 112 139 (1938).
12. Mistr A., Vávra M., Adlerová H., Babák Z.: diese Zeitschrift 34, 3811 (1969).
13. Merrill S. H., Unruh C. C. (Eastman Kodak): US-Pat. 3 002 003 (1961).
14. Streitwieser A.: *Tedria molekulových orbitov v organickej chemii* (Übersetzung aus dem Englischen), S. 152. Herausgegeben von Vydavateľstvo Slovenskej akadémie ved, Bratislava 1968.
15. Siehe Zit. 14, S. 239.

16. Murrell J. N.: *The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules*, S. 252. Wiley, New York 1963.
17. Tsuda M.: *J. Polymer Sci. B 2*, 1143 (1964).
18. Tsuda M.: Vortrag auf der Internationalen Konferenz über die photographische Wissenschaft, Tokyo 1967.
19. Nakamura K., Kikuchi S.: *Bull. Chem. Soc. Japan 41*, 1977 (1968).
20. Zahradník R.: Persönliche Mitteilung.
21. Turro N. J.: *Molecular Photochemistry*, S. 78. Benjamin, New York 1967.
22. *Zit. 16*, S. 158.

Übersetzt von M. Wichsová.