

ORGANISCHE LICHTEMPFLINDLICHE STOFFE V.*

ACYLMETHYLENDERIVATE HETEROCYCLISCHER
STICKSTOFFHALTIGER BASEN ALS SENSIBILISATOREN
LICHTEMPFLINDLICHER POLYMERER

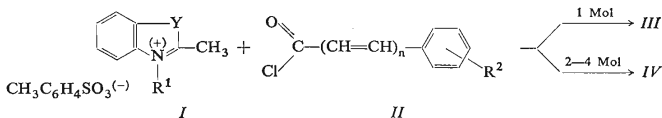
A. MISTR, V. LÁZNIČKA und B. ŠIMÁK

*Forschungsinstitut für reine Chemikalien,
Lachema, 621 33 Brno*

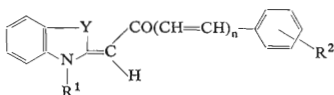
Eingegangen am 26. Februar 1973

Durch Kondensation von quartären Salzen des 2-Methylbenzothiazols und 2-Methylbenzosenazols mit verschiedenen substituiertem Benzoylchlorid wurden 18 Monoacylmethylen- und Diacylmethylen-derivate dieser Basen bereitet. Auf Grund der gemessenen Absorptionsspektren und der Empfindlichkeit, die diese Verbindungen der aus Poly(vinyl-cinnamat) bzw. Poly(vinyl-*p*-azidobenzoat)- bereiteten lichtempfindlichen Schicht verleihen, wurden Schlüsse über den Einfluß der Struktur auf ihre spektralen Eigenschaften und ihre Sensibilisierungswirksamkeit gezogen.

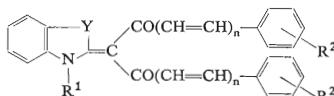
In einer früheren Mitteilung¹ haben wir die photochemischen Eigenschaften und die Sensibilisierungswirksamkeit der Mono- und Dibenzoylmethylen-derivate der heterocyclischen Basen *III* und *IV* ($R^2 = H, n = 0$) und den Einfluß ihrer Substitution am heterocyclischen Ring beschrieben. In der vorliegenden Arbeit untersuchen wir den Einfluß der Substituenten an der Benzoylgruppe und der Verlängerung der Konjugation der π -Elektronen um zwei Methingruppen. Die Darstellung der untersuchten Verbindungen erfolgte durch Umsetzung der betreffenden substituierten Säurechloride *II* mit quartären Salzen des Benzothiazols und Benzosenazols *I* in Pyridin. In dieser Weise wurden 18 Monoacyl- und Diacylmethylen-derivate *III* und *IV* bereitet, deren spektrale Eigenschaften und Sensibilisierungswirksamkeit in der aus Poly(vinyl-cinnamat) (*V*) und Poly(vinyl-*p*-azidobenzoat) (*VI*) bestehenden lichtempfindlichen Schicht untersucht wurden.



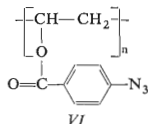
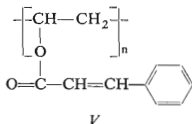
* IV. Mitteilung: diese Zeitschrift 38, 1668 (1973).



- IIIa*, $n = 0$, $Y = S$, $R^1 = C_2H_5$, $R^2 = H$
IIIb, $n = 0$, $Y = S$, $R^1 = C_2H_5$, $R^2 = p-OCH_3$
IIIc, $n = 0$, $Y = S$, $R^1 = C_2H_5$, $R^2 = p-NO_2$
IIId, $n = 0$, $Y = S$, $R^1 = C_2H_5$, $R^2 = m-NO_2$
IIIe, $n = 0$, $Y = S$, $R^1 = C_2H_5$, $R^2 = p-J$
IIIf, $n = 1$, $Y = S$, $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$
IIIg, $n = 0$, $Y = Se$, $R^1 = C_2H_5$, $R^2 = H$
IIIh, $n = 0$, $Y = Se$, $R^1 = C_2H_5$, $R^2 = p-OCH_3$
IIIi, $n = 0$, $Y = Se$, $R^1 = C_2H_5$, $R^2 = p-NO_2$
IIIj, $n = 0$, $Y = Se$, $R^1 = C_2H_5$, $R^2 = m-NO_2$
IIIk, $n = 1$, $Y = Se$, $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$



- IVa*, $n = 0$, $Y = S$, $R^1 = C_2H_5$, $R^2 = H$
IVb, $n = 0$, $Y = S$, $R^1 = C_2H_5$, $R^2 = p-OCH_3$
IVc, $n = 0$, $Y = S$, $R^1 = C_2H_5$, $R^2 = p-NO_2$
IVd, $n = 0$, $Y = S$, $R^1 = C_2H_5$, $R^2 = p-J$
IVe, $n = 0$, $Y = Se$, $R^1 = C_2H_5$, $R^2 = H$
IVf, $n = 0$, $Y = Se$, $R^1 = C_2H_5$, $R^2 = p-OCH_3$
IVg, $n = 0$, $Y = Se$, $R^1 = C_2H_5$, $R^2 = p-NO_2$



EXPERIMENTELLER TEIL

Zur Analyse wurden die Proben 8 Stunden bei 60°C und 2 Torr über Phosphorperoxid getrocknet. Die Elektronenspektren wurden mit einem registrierenden Perkin-Elmer-Spektrophotometer in Äthanol aufgenommen. Die Sensibilisierungswirksamkeit der bereiteten Verbindungen wurde nach der gemessenen Empfindlichkeit der lichtempfindlichen Schicht mittels der von Minsk und Mitarbeitern² ausgearbeiteten und in einer unserer früheren Mitteilungen¹ detailliert beschriebenen Methodik gewertet.

Synthese der Verbindungen III und IV

Monoacylderivate III: Zu einer Suspension von 0,03 mol des quartären Salzes I in 100 ml Pyridin wurden unter Rühren 0,033 Acylchlorid II derart zugetropft, daß die Temperatur 10°C nicht

überstieg. Die gebildete Lösung wurde 1 Stunde bei 20°C gerührt anschließend zum Siedepunkt erhitzt und innerhalb 30 Minuten 50 ml Pyridin abdestilliert. Die heiße Lösung wurde dann unter Rühren in 500 ml Wasser gegossen. Die gebildete Fällung wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Das rohe Produkt wurde an einer Säule aus neutralem Aluminiumoxid (Brockmann-Aktivität II) aus Chloroform chromatographiert. Nach Abdunsten des Chloroforms wurde der Eindampfrückstand zweimal umkristallisiert. Die Ausbeuten, Schmelzpunkte und übrigen Daten sind in Tabelle I zusammengefaßt.

TABELLE I
Synthetisierte Verbindungen III

Verbindung	Smp., °C (Ausbeute, %)	Formel (Mol. Gew.)	Berechnet/Gefunden			
			% C	% H	% N	%S(Se)
2-(4-Methoxybenzoyl)methylen-3-äthylbenzothiazolin (IIIb)	140–141 (49,4 ^a)	C ₁₈ H ₁₇ NO ₂ S (311,4)	69,43 69,70	5,50 5,72	4,50 4,77	10,30 10,73
2-(4-Nitrobenzoyl)methylen-3-äthylbenzothiazolin (IIIc)	239–240 (34,3 ^c)	C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₃ S (326,4)	62,56 63,15	4,32 4,57	8,58 8,44	9,82 10,20
2-(3-Nitrobenzoyl)methylen-3-äthylbenzothiazolin (III d)	237–238 (15,0 ^c)	C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₃ S (326,4)	62,56 62,64	4,32 5,63	8,58 8,55	9,82 9,99
2-(4-Jodbenzoyl)methylen-3-äthylbenzothiazolin (IIIe)	199–201 (33,5 ^d)	C ₁₇ H ₁₄ JNOS (407,3)	50,14 50,42	3,46 3,72	3,44 3,40	7,87 8,30
2-Cinnamoylmethylen-3-methylbenzothiazolin (III f)	167–169 (21,7 ^b)	C ₁₈ H ₁₅ NOS (293,4)	73,69 73,48	5,15 5,64	4,77 4,92	10,93 11,38
2-(4-Methoxybenzoyl)methylen-3-äthylbenzoselenazolin (IIIh)	152–153 (32,6 ^a)	C ₁₈ H ₁₇ NO ₂ Se (358,3)	60,34 60,47	4,78 5,38	3,91 3,64	22,04 21,96
2-(3-Nitrobenzoyl)methylen-3-äthylbenzoselenazolin (IIIj)	232–233 (17,5 ^c)	C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₃ Se (373,3)	54,70 54,77	3,78 4,36	7,50 7,28	21,15 21,45
2-(4-Nitrobenzoyl)methylen-3-äthylbenzoselenazolin (IIIi)	236–237 (23,7 ^c)	C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₃ Se (373,3)	54,70 54,39	3,78 4,10	7,50 7,91	21,15 21,50
2-Cinnamoylmethylen-3-methylbenzoselenazolin (IIIk)	151–152 (18,0 ^a)	C ₁₈ H ₁₅ NOSe (340,3)	63,54 63,71	4,44 5,05	4,12 4,07	23,20 23,30

^a Kristallisation aus Benzin-Benzol-Mischung (2 : 1); ^b Kristallisation aus Benzin-Benzol-Mischung (1 : 1); ^c Kristallisation aus Aceton; ^d Kristallisation aus Äthanol.

Die Diacylmethylenderivate IV wurden durch Kondensation von 0,03 mol des quartären Salzes I und 0,12 mol Acylchlorid II in 100 ml Pyridin bereitet. Die Verfahrensweise ist mit der oben beschriebenen Darstellung der Verbindungen III identisch. Detailliert sind die Daten über die synthetisierten Verbindungen IV in Tabelle II zusammengefaßt.

Die Methylate und Äthylate der quartären Salze sowie die lichtempfindlichen Polymere V und VI wurden gemäß Arbeit¹ bereitet.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In Tabelle III sind die Absorptionsmaxima und die molaren Extinktionskoeffizienten der bereiteten Verbindungen zusammengestellt. Substituenten mit einem +M-Effekt, die Methoxygruppe und Iod am Benzoylkern, bewirken nur eine unbedeutende bathochrome Verschiebung der Absorptionshauptbande (um 2–3 nm), zum Unterschied von ihrer Wirkung beim Sitz am heterocyclischen Kern¹ (um 10 nm). Bei den Monoacylmethylderivaten *III* ist die Nitrogruppe in *meta*-Stellung zum Carbonyl fast ohne Einfluß auf den Verlauf der Absorptionskurve, während sie in *para*-Stellung eine erhebliche Verschiebung der Absorptionsbande (um 35 nm) nach größeren Wellenlängen bewirkt, die für das Thia- und Selenaderivat gleich groß ist. Demgegenüber macht sich bei den Diacylmethylderivaten *IV* die Nitrogruppe in *para*-Stellung auf den Verlauf der Absorptionskurve nicht bemerkbar, und die Lage des Absorptionsmaximums bleibt auf dem Niveau der unsubstituierten Verbindung. Dies deutet darauf hin, daß bei den Derivaten *IV* die beiden voluminösen Benzolringe nicht mit dem heterocyclischen Kern koplanar sind, wodurch es zur Aufhebung der Konjugation der Nitrogruppe mit den π -Elektronen des heterocyclischen Kerns und auch der beiden Carbonylgruppen kommt. Diese Erklärung wird auch durch die NMR-Spektren dieser Verbindungen³ unterstützt. Die Darstellung der Diacylmethylderivate mit der Nitrogruppe in *meta*-Stellung ist vermutlich aus sterischen Gründen nicht gelungen. Die Verlängerung der Konjugation um die —CH=CH-Gruppe bei den Farbstoffen *III*f und *III*k bewirkt eine Verschiebung

TABELLE II
Synthetisierte Verbindungen *IV*

Verbindung	Smp., °C (Ausbeute, %)	Formel (Mol. Gew.)	Berechnet/Gefunden			
			%C	%H	%N	%S(Se)
2-Bis-(4-methoxybenzoyl)methylen- 3-äthylbenzothiazolin (<i>IVb</i>)	207–208 (26,3 ^c)	C ₂₆ H ₂₃ NO ₄ S (445,5)	70,09 70,29	5,20 5,53	3,14 3,21	7,20 7,69
2-Bis(4-nitrobenzoyl)methylen- 3-äthylbenzothiazolin (<i>IVc</i>)	208–209 (61,0 ^c)	C ₂₄ H ₁₇ N ₃ O ₆ S (475,5)	60,62 60,17	3,60 3,96	8,84 8,56	6,74 7,08
2-Bis(4-jodobenzoyl)methylen- 3-äthylbenzothiazolin (<i>IVd</i>)	191–193 (17,0 ^d)	C ₂₄ H ₁₇ J ₂ NO ₂ S (637,3)	45,23 45,10	2,69 2,78	2,20 2,23	5,03 5,01
2-Bis(4-methoxybenzoyl)methylen- 3-äthylbenzoselenazolin (<i>IVf</i>)	177–180 (32,2 ^a)	C ₂₆ H ₂₃ NO ₄ Se (492,4)	63,42 63,71	4,71 5,09	2,84 2,79	16,04 16,25
2-Bis(4-nitrobenzoyl)methylen- 3-äthylbenzoselenazolin (<i>IVg</i>)	214–215 (27,3 ^b)	C ₂₄ H ₁₇ N ₃ O ₆ Se (522,4)	55,18 55,12	3,28 3,55	8,04 7,89	15,12 15,54

^a Kristallisation aus Benzin-Benzol-Mischung (2 : 1); ^b Kristallisation aus Aceton-Äthanol-Mischung (1 : 3); ^c Kristallisation aus Aceton; ^d Kristallisation aus Äthanol.

der letzten Absorptionsbande um 26–28 nm nach größeren Wellenlängen. Im Vergleich mit den Polymethinfarbstoffen⁴ (Verschiebung um 100 nm) ist bei den Verbindungen *III*f und *III*k der Einfluß dieser Gruppe verhältnismäßig gering.

Die Sensibilisierungswirkung der bereiteten Verbindungen wurde auf Grund der Empfindlichkeitsmessung² der aus der Lösung des Polymeren *V* oder *VI* und des betreffenden Sensibilisators *III* oder *IV* bereiteten lichtempfindlichen Schicht gewertet. In Anbetracht der geringen Löslichkeit einiger Verbindungen war die Messung ihrer Wirksamkeit in der lichtempfindlichen Schicht bei höheren Konzentrationen nicht möglich. Deshalb muß man die relative Sensibilisierungswirksamkeit der einzelnen Verbindungen bei gleicher Konzentration in der lichtempfindlichen Schicht vergleichen. In Tabelle IV sind die Meßergebnisse der Sensibilisierungswirksamkeit der untersuchten Verbindungen zusammengestellt. Aus den in der lichtempfindlichen Schicht des Poly(vinylcinnamats) *V* gemessenen Empfindlichkeitswerten lassen sich folgende Schlüsse ableiten: 1. Die Diacylmethylenderivate *IV* sind wirksamer als die entsprechenden Monoacylmethylenderivate *III*. 2. Der Austausch von Schwefel

TABELLE III

Absorptionsmaxima der Verbindungen *III* und *IV*

Verbindung	n	Y	R ¹	R ²	λ_{\max} , nm ($\epsilon \cdot 10^{-3}$, l mol ⁻¹ cm ⁻¹)		
<i>III</i> a	0	S	C ₂ H ₅	H	220 (26,73)	246 (20,26)	384 (40,52)
<i>III</i> b	0	S	C ₂ H ₅	<i>p</i> -OCH ₃	220 (26,07)	272 (10,29)	386 (42,52)
<i>III</i> c	0	S	C ₂ H ₅	<i>p</i> -NO ₂	225 (25,85)	263 (17,13)	418 (24,88)
						320 (9,69)	
<i>III</i> d	0	S	C ₂ H ₅	<i>m</i> -NO ₂	221 (32,64)	—	389 (34,27)
<i>III</i> e	0	S	C ₂ H ₅	<i>p</i> -J	220 (30,33)	266 (19,08)	388 (40,73)
<i>III</i> f	1	S	CH ₃	H	223 (27,02)	292 (13,51)	412 (35,39)
<i>III</i> g	0	Se	C ₂ H ₅	H	224 (20,35)	248 (20,00)	386 (33,15)
<i>III</i> h	0	Se	C ₂ H ₅	<i>p</i> -OCH ₃	223 (29,14)	272 (16,11)	389 (41,49)
<i>III</i> i	0	Se	C ₂ H ₅	<i>p</i> -NO ₂	228 (24,18)	260 (18,93)	421 (23,48)
						318 (8,06)	
<i>III</i> j	0	Se	C ₂ H ₅	<i>m</i> -NO ₂	229 (50,57)	—	390 (32,18)
<i>III</i> k	1	Se	CH ₃	H	228 (28,49)	280 (13,84)	412 (27,68)
<i>IV</i> a	0	S	C ₂ H ₅	H	218 (37,40)	250 (20,43)	377 (25,83)
<i>IV</i> b	0	S	C ₂ H ₅	<i>p</i> -OCH ₃	218 (36,04)	282 (19,41)	380 (28,51)
<i>IV</i> c	0	S	C ₂ H ₅	<i>p</i> -NO ₂	220 (38,84)	268 (25,89)	378 (21,19)
<i>IV</i> d	0	S	C ₂ H ₅	<i>p</i> -J	218 (39,50)	276 (22,10)	377 (28,28)
<i>IV</i> e	0	Se	C ₂ H ₅	H	220 (33,72)	249 (22,48)	378 (25,94)
<i>IV</i> f	0	Se	C ₂ H ₅	<i>p</i> -OCH ₃	223 (40,13)	277 (21,89)	384 (41,49)
<i>IV</i> g	0	Se	C ₂ H ₅	<i>p</i> -NO ₂	216 (43,13)	270 (28,75)	377 (25,16)

TABELLE IV

Sensibilisierungswirksamkeit der Verbindungen III und IV in der lichtempfindlichen Schicht der Polymeren V und VI

Verbindung	n	Y	R ¹	R ²	V ^a				VI ^b			
					1%	3%	6%	10% ^c	1%	3%	6%	10% ^c
IIIa	0	S	C ₂ H ₅	H	170	330	520	—	350	660	830	—
IIIb	0	S	C ₂ H ₅	<i>p</i> -OCH ₃	280	390	650	—	330	420	770	—
IIIc	0	S	C ₂ H ₅	<i>p</i> -NO ₂	50	60	60	—	250	330	—	—
III _d	0	S	C ₂ H ₅	<i>m</i> -NO ₂	250	440	550	—	330	460	810	920
III _e	0	S	C ₂ H ₅	<i>p</i> -J	190	330	620	690	330	410	510	—
III _f	1	S	CH ₃	H	440	620	—	—	330	410	590	—
III _g	0	Se	C ₂ H ₅	H	340	550	690	860	420	660	930	—
III _h	0	Se	C ₂ H ₅	<i>p</i> -OCH ₃	390	780	980	—	410	590	—	—
III _i	0	Se	C ₂ H ₅	<i>p</i> -NO ₂	220	310	—	—	330	410	470	—
III _j	0	Se	C ₂ H ₅	<i>m</i> -NO ₂	220	510	690	—	400	520	1 040	1 170
III _k	1	Se	CH ₃	H	390	780	860	—	330	520	830	—
IV _a	0	S	C ₂ H ₅	H	310	690	860	—	590	930	1 310	1 650
IV _b	0	S	C ₂ H ₅	<i>p</i> -OCH ₃	490	870	1 100	1 300	460	830	1 100	—
IV _c	0	S	C ₂ H ₅	<i>p</i> -NO ₂	10	10	10	10	210	210	210	—
IV _d	0	S	C ₂ H ₅	<i>p</i> -J	250	440	690	860	410	590	660	830
IV _e	0	Se	C ₂ H ₅	H	440	690	980	1 250	660	1 040	1 650	2 100
IV _f	0	Se	C ₂ H ₅	<i>p</i> -OCH ₃	560	860	1 250	1 400	460	830	1 470	1 650
IV _g	0	Se	C ₂ H ₅	<i>p</i> -NO ₂	10	20	20	—	210	210	—	—

^a Nichtsensibilisiertes Polymer V 2; ^b nichtsensibilisiertes Polymer VI 210; ^c Gewichtskonzentration des Sensibilisators in der trockenen lichtempfindlichen Schicht.

gegen Selen im heterocyclischen Kern erhöht den Sensibilisierungseffekt. 3. Die Methoxygruppe in *para*-Stellung zum Carbonyl erhöht die Sensibilisierungswirksamkeit. 4. Der Austausch der Benzoylgruppe gegen die Cinnamoylgruppe erhöht den Sensibilisierungseffekt. 5. Die Nitrogruppe im Benzoylring in *meta*-Stellung und Jod in *para*-Stellung sind ohne Einfluß auf die Sensibilisierungswirksamkeit. 6. Die Nitrogruppe in *para*-Stellung bewirkt eine erhebliche Herabsetzung der Wirksamkeit. Bei der Sensibilisierung der aus dem Polymeren VI bereiteten lichtempfindlichen Schicht, das die lichtempfindliche Azidgruppe enthält, besitzen bloß die ersten beiden Schlüsse Geltung. Die Substitution am Benzoylring führt hingegen in allen Fällen zu einer Herabsetzung der Sensibilisierungswirksamkeit. Am wirksamsten sind die nichtsubstituierten Verbindungen. Die Substituenten verringern den Sensibilisierungseffekt in der Reihenfolge $p\text{-OCH}_3 = m\text{-NO}_2 < \text{CH}=\text{CH} < p\text{-J} < p\text{-NO}_2$.

LITERATUR

1. Mistr A., Láznička V., Vávra M.: diese Zeitschrift 36, 150 (1971).
2. Minsk L. M., Smith J. G., Van Deusen W. P., Wright J. F.: J. Appl. Polymer Sci. 2, 302 (1959).
3. Holík M.: Unveröffentlichte Ergebnisse.
4. Hamer F. M.: *The Cyanine Dyes and Related Compounds*, S. 688. Wiley, New York 1964.

Übersetzt von M. Wichsová.