

METALLSALZE AUS 5,5'-METHINBISBARBITURSÄURE-DERIVATEN, IHRE VERWENDUNG ALS PIGMENTE

A. ROUËCHE

Forschung Kunststoffe/Additive, Ciba-Geigy Ltd, Basle, Switzerland

SUMMARY

A few methinebisbarbituric acid derivatives have already been reported in the literature. Their description is, however, limited to the symmetric compounds, as free ligand or as sodium and potassium salts. In order to evaluate the pigment properties of such derivatives we prepared the known symmetric as well as new symmetric, asymmetric, mono- and divalent metal salts of such methines. Two known routes have been used for their preparation. The condensation reaction of the ketomethylene compound and its corresponding aldehyde (as free ligand or as sodium salt) in a hot organic solvent or mixture thereof, like ethanol and acetic acid, led to the free monomethineoxonol or its corresponding sodium salt in good yield and purity. The subsequent metallisation step starting from the ligand has been carried out preferably with the metal acetates in boiling ethanol. The same products were obtained in good yield and purity by the condensation of two molecules of ketomethylene compound with esters of orthoformic acid at high temperature followed by metallisation. During the synthesis of asymmetric methineoxonol derivatives we observed a surprising side reaction whose course can be influenced by the reaction conditions. For the formation of these by-products we propose a Michael type nucleophilic attack of a ketomethylene compound at the β -position of the methine double bond of the methineoxonol. The chemical structure of this class of compounds was investigated by spectrometric methods such as ^1H - and ^{13}C -NMR, mass-spectroscopy and visible and infrared spectroscopy. All these spectroscopic data agree with a keto configuration of these derivatives. Finally the pigment properties of these compounds such as shade, light and migration fastness in soft PVC are discussed in detail.

59

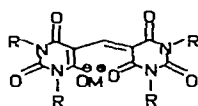
Dyes and Pigments 0143-7208/80/0001-0059/\$02.25—© Applied Science Publishers Ltd, England, 1980

Printed in Northern Ireland

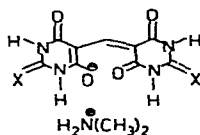
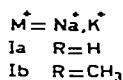
1. EINLEITUNG

Ueber die Natrium- und Kaliumsalze der 5,5'-Methin-bisbarbitursäure und 5,5'-Methin-bis-(1,3-dimethyl)-barbitursäure haben erstmals 1949 Gysling und Schwarzenbach berichtet.¹ Die freien Liganden konnten durch Kochen von Ameisensäure mit Barbitursäure oder deren 1,3-Dimethylderivat gewonnen und durch anschliessende Neutralisation in ihre entsprechenden Salze I überführt werden. Als enge Verwandte mit dem Murexid wurden sie als Metallindikatoren untersucht.

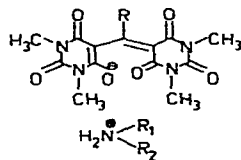
1951 konnte Hünig die Dimethylaminsalze der 5,5'-Methin-bisbarbitursäure und deren Thioderivat II durch Umsetzung der Barbitursäure oder Thiobarbitursäure in heissem DMF gewinnen.² Durch Umsetzung weiterer disubstituierter Carbonamide bzw. Thiocarbonamide mit 1,3-Dimethylbarbitursäure gelang es Brederick und seinen Mitarbeitern, 1961, diverse Aminsalze der 5,5'-Methin-bis-(1,3-dimethyl)-barbitursäure III herzustellen.³



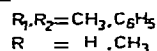
I



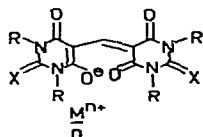
II



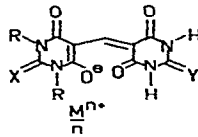
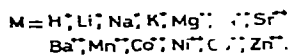
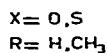
III



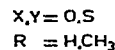
Alle diese Methin-Derivate stellen zum grössten Teil gelbe Farbkörper dar, die unseres Wissens bis jetzt als Pigmente nicht beschrieben worden sind. Nur einzelne symmetrische Verbindungen sind in einem kanadischen Patent in Kombination mit aromatischen Aminen als Farbkuppler in der Photographie geschützt worden.⁴ Wir haben es nun unternommen, einige bekannte symmetrische Derivate nachzusynthetisieren, vor allem aber auch neue ein- und zweiwertige symmetrische IVa und asymmetrische Verbindungen IVb folgender Struktur herzustellen und ihre Pigmenteigenschaften zu prüfen:



IVa

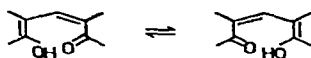


IVb



Ueber diese Untersuchungen und deren Resultate soll nun kurz berichtet werden.

Nach der IUPAC-Nomenklatur ist die Grundbenennung 5,5'-Methin-bisbarbitursäure oder 5,5'-Methylidin-bisbarbitursäure zulässig. Als trivialer Name ist die Benennung Methinoxonol auch verwendet worden,² wobei der Ausdruck Oxonol dem folgenden konjugierten System V verliehen worden ist:

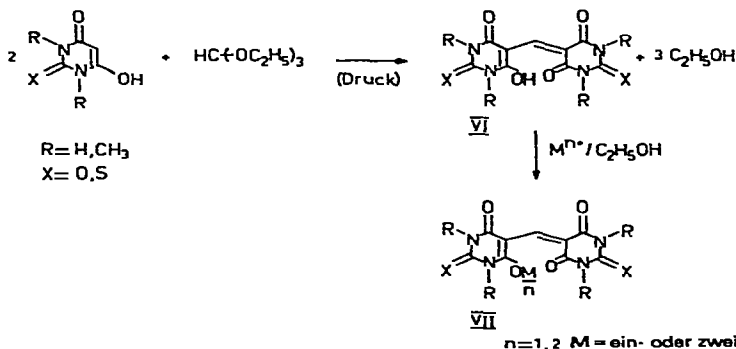


V

2. SYNTHETISCHER TEIL

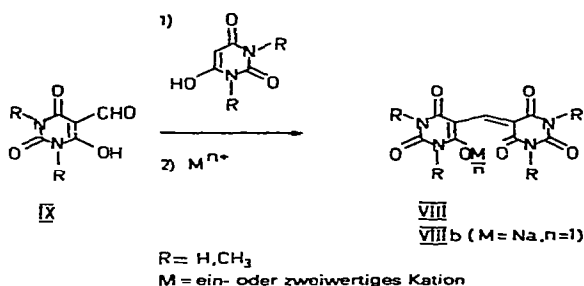
Zur Herstellung der symmetrischen Methinderivate haben wir eine bekannte Reaktion angewendet, die von Orthoameisensäureestern und aktivierten Methylengruppen ausgeht und zur Bildung der Methinbrücke in einfacher Art und Weise führt.^{5,6,7}

Durch Erwärmen beispielsweise von Orthoameisensäureaethylester mit Barbitursäuren in Anwesenheit eines Lösungsmittels, gegebenenfalls unter Druck, konnten die freien Liganden in ausgezeichneter Ausbeute und Reinheit gewonnen werden. Nach weiterer Umsetzung mit den ein- oder zweiwertigen Metallsalzen, vorzugsweise mit den Acetaten, in einem organischen Lösungsmittel wie Aethanol, liessen sich die Liganden VI in ihre entsprechenden Metallsalze VII fast quantitativ problemlos überführen, wobei praktisch jedes Derivat mit einem oder mehreren Kristallwasser-Molekülen isoliert wurde.

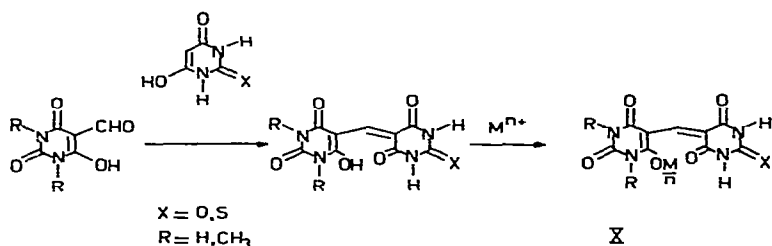


Mit Ausnahme der Thioabkömmlinge konnten sie ebenfalls durch Kondensation aequimolarer Mengen Barbitursäuren und deren entsprechenden Aldehyde und anschliessende Metallisierung in guter Ausbeute und Reinheit hergestellt werden VIII.

Grössere Mengen der Natriumsalze VIIIb konnten auch ausgehend von dem gut isolierbaren Natriumsalz der Barbitursäurealdehyde IX in einer einzigen Stufe gewonnen werden.



Im Gegensatz zu den symmetrischen Produkten verursachte die Synthese der asymmetrischen Derivate X etliche Probleme, obwohl der nachstehende erprobte Syntheseweg recht einfach aussieht:

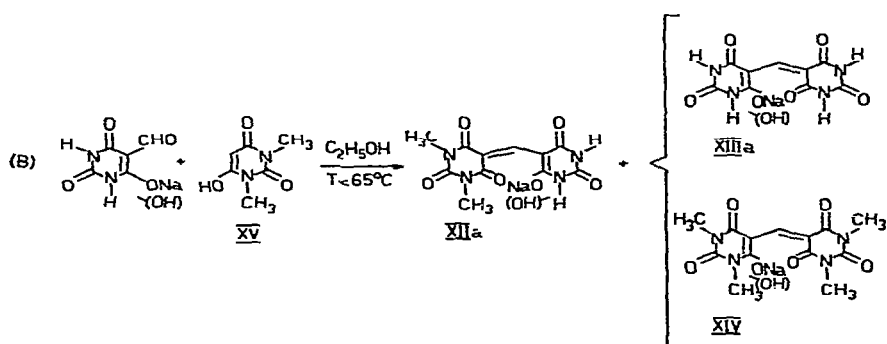


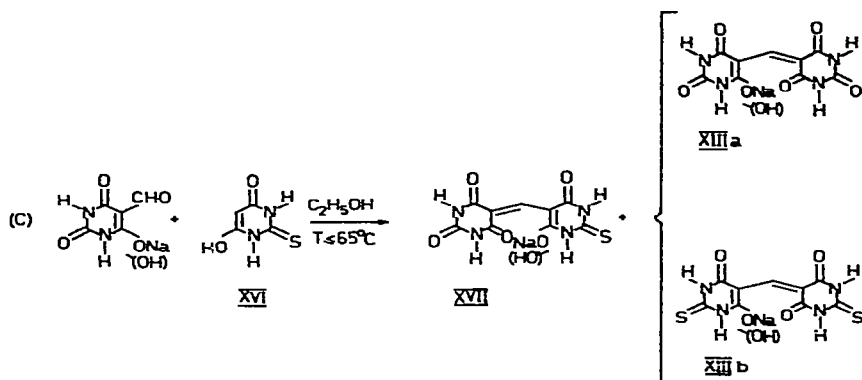
Zur Illustration der aufgetretenen Schwierigkeiten sollen einige konkrete Beispiele gezeigt werden, wie die Kondensation des Na-Salzes des 1,3-Dimethylbarbitursäure-aldehyds XI mit Barbitursäure.

Führt man die Reaktion unter den gleichen Bedingungen wie bei der Synthese von symmetrischen Derivaten durch—beispielsweise in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und CH_3COOH bei $70\text{--}80^\circ\text{C}$ —so wird an Stelle des erwarteten asymmetrischen Produktes XIIa resp. XIIb nur die symmetrische Verbindung XIIIa in etwa 80% Ausbeute erhalten, ausgehend von der Thiobarbitursäure das entsprechende Dithio-Derivat (XIIIb). Wir konnten die Anwesenheit von 1,3-Dimethylbarbitursäure sowohl während des Reaktionsablaufs als auch im Filtrat dünnschicht-chromatographisch nachweisen.

Führt man nun die gleiche Reaktion in Abwesenheit von CH_3COOH und bei tieferer Temperatur durch, so wird zwar die erwartete asymmetrische Verbindung XIIa resp. XIIb erhalten, sie enthält jedoch zwei symmetrische Nebenprodukte in annähernd gleichen Mengen. Es sind dies XIIIa bzw. XIIb und XIV (Reaktion (A)).

Der gleiche Reaktionsverlauf gilt für die zwei Reaktionen (B) und (C), indem die Umsetzung des Barbitursäurealdehyds—sowohl als Natrium-salz als

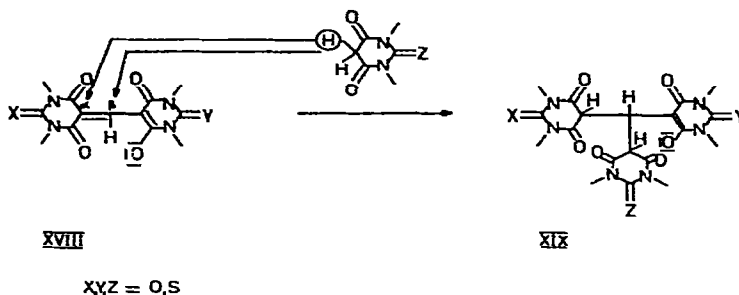




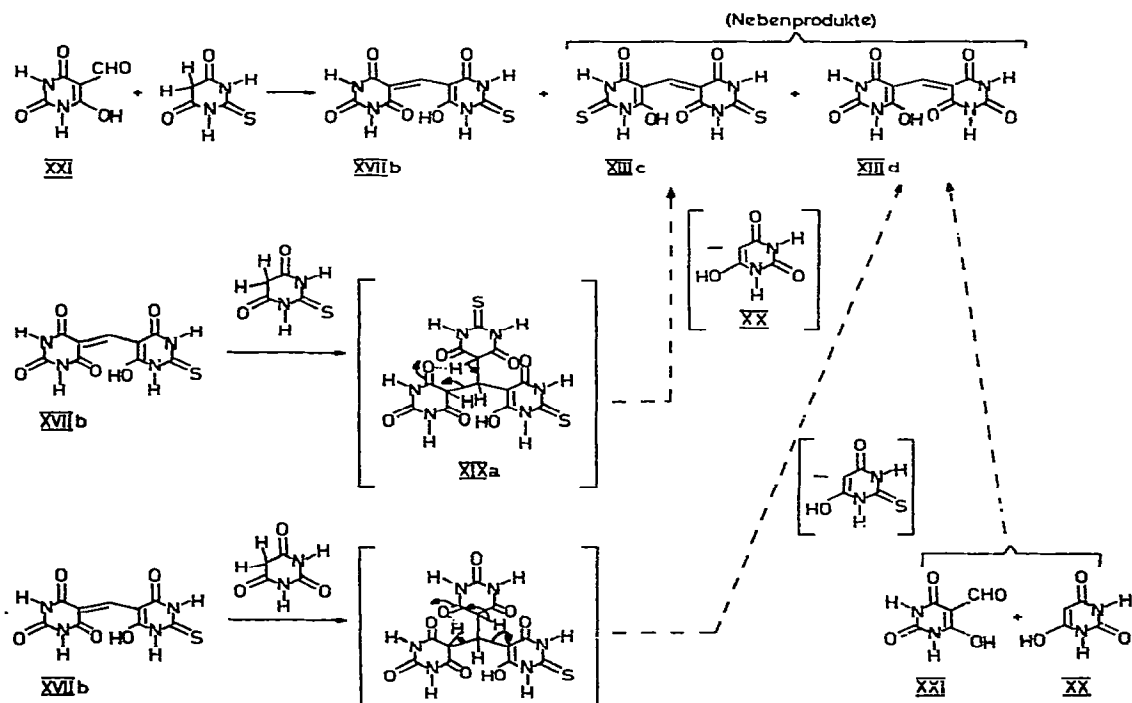
auch als freies Enol—mit 1,3-Dimethylbarbitursäure XV oder Thiobarbitursäure XVI zu den asymmetrischen Hauptprodukten XIIa bzw. XVII führte, welche ebenfalls zwei symmetrische Nebenprodukte XIIIa und XIV bzw. XIIIa und XIIIb enthalten. Es ist interessant festzustellen, dass sowohl nach Reaktion (A) als auch nach Reaktion (B) das gleiche asymmetrische Hauptprodukt XIIa in gleicher Menge erhalten worden ist. Bei den Verbindungen XIIa und XIIb haben wir das Natriumatom in das Barbitursäure-Molekül gesetzt, da die 1,3-Dimethylbarbitursäure aufgrund des induktiven Charakters der Methylgruppe etwas weniger sauer ist als Barbitursäure. Bei der Verbindung XVII sitzt das Natrium vermutlich im Thiobarbitursäurerest, da die Thiobarbitursäure um eine pH-Wert-Einheit saurer ist als Barbitursäure. Die Trennung dieser Nebenprodukte XIIIa, XIIIb und XIV konnte bis jetzt noch nicht erfolgreich durchgeführt werden, da ihre Löslichkeit in den meisten Lösungsmitteln ähnlich und sehr gering ist. Ihre Struktur konnte aber durch spektroskopische Analysen wie die Protonen-, ^{13}C -NMR- und Massenspektroskopie eindeutig charakterisiert und der Anteil an diesen Nebenprodukten auf je 20 bis 30 Prozent geschätzt werden.

Durch welche Nebenreaktion entstehen sie? Wir sind dieser Frage nachgegangen. In dieser Hinsicht postulieren wir eine Michael-Addition, die uns aufgrund einiger zutreffender Beobachtungen sehr plausibel erscheint.

Im 5,5'-Methin-bisbarbitursäure-Grundmolekül XVIII ist eine durch zwei Carbonylgruppen aktivierte olefinische Doppelbindung vorhanden. Dadurch ist ein nukleophiler Angriff einer aktivierten Methylenkomponente—im vorliegenden Fall irgendeines Barbitursäurederivates—auf die β -Stellung des Methinrestes gut möglich. Dies führt zu Additionsprodukten der Struktur XIX. Zur Steuerung dieser Reaktion ist die Zugabe einer Base in diesem Fall nicht nötig, da die verschiedenen Barbitursäuren einen genügend sauren Wasserstoff zur Förderung der Michael-Addition besitzen. Analoge Fälle beispielsweise bei der Reaktion von Malonsäurediäthylester mit Methylenmalonat sind in der Literatur bereits bekannt.⁸

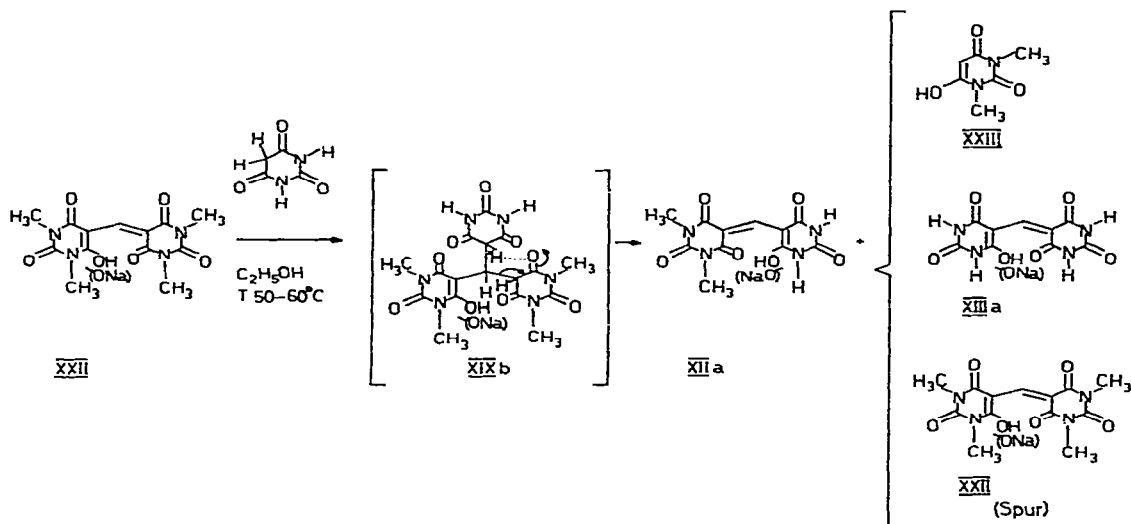


Bei der Synthese von asymmetrischen 5,5'-Methin-bisbarbitursäure-derivaten macht sich diese Nebenreaktion besonders bemerkbar, da die dadurch erzeugten Additionsprodukte XIX vermutlich so labil sind, dass sie sich sofort zu symmetrischen Methin-Derivaten zersetzen, wie dies anhand eines Beispiels veranschaulicht wird. Setzt man Thiobarbitursäure mit dem Aldehyd der Barbitursäure um, so wird zwar die asymmetrische Haupt-Verbindung XVIIb erhalten, sie enthält jedoch zwei symmetrische Nebenprodukte XIIIc und XIId.



Zu ihrer Bildung postulieren wir folgenden Reaktionsmechanismus: Durch Reaktion des zuerst gebildeten asymmetrischen Methinderivates XVIIb mit noch nicht umgesetzter Thiobarbitursäure entsteht im Sinne einer Michael-Addition zunächst das nicht isolierte Additions-produkt XIXa, welches sich aber unter gleichzeitiger Syn-Eliminierung von Barbitursäure sofort zu symmetrischer Dithioverbindung XIIIc umlagert. Die so freigesetzte Barbitursäure XX kann danach durch weiteres Kondensieren mit noch vorhandenem Barbitursäure-aldehyd XXI oder asymmetrischem Methinderivat XVIIb zur zweiten symmetrischen Verbindung XIIId umgesetzt werden.

Obwohl wir solche Additionsprodukte wie XIXa nie isolieren konnten, haben wir doch einige Anhaltspunkte, die diesen vorgeschlagenen Reaktionsablauf stützen. Es wurde z.B. die folgende Reaktion durchgeführt, die unseres Erachtens nur über eine Michael-Addition via Additionsprodukt XIXb ablaufen kann.

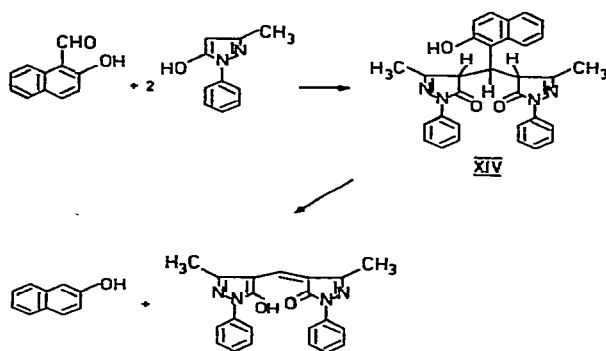


Nach Erwärmen von Barbitursäure mit dem symmetrischen Methinderivat XXII—als Natriumsalz oder als freies Enol—wird die asymmetrische Verbindung XIIa isoliert, die mit etwa 20 Prozent des symmetrischen Nebenproduktes XIIIa und Spuren von Ausgangsprodukt XXII verunreinigt ist. Der gesamte Reaktionsumsatz ist fast quantitativ. Im Laufe der Reaktion und im Filtrat wurde die so gebildete 1,3-Dimethylbarbitursäure XXIII dünn-schichtchromatographisch nachgewiesen.

Für die Bildung des symmetrischen Nebenproduktes XIIIa postulieren wir ebenfalls eine Michael-Addition von noch nicht umgesetzter Barbitursäure auf

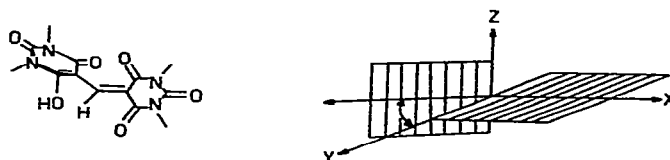
die zuerst gebildete Verbindung XIIIa, wobei sich das Additionsprodukt XIXb unter Syn-Eliminierung von 1,3-Dimethylbarbitursäure sofort zur symmetrischen Verbindung XIIIa umlagert.

Das Resultat dieser Reaktion ist somit demjenigen vergleichbar, das wir bei der Synthese von asymmetrischen Methinderivaten über die Reaktion (B) erhalten haben. Die weitere Tatsache, dass Betti und Mundici⁹ in einem analogen Beispiel ein ähnliches Additionsprodukt isolieren konnten, unterstützt zusätzlich den vorgeschlagenen Reaktionsverlauf. Durch kurze Reaktion von 2-Oxy-naphtaldehyd mit 3-Methyl-1-phenyl-pyrazolon-5 bei Raumtemperatur konnte Betti ein farbloses, noch genügend stabiles Produkt isolieren, dessen Verbrennungsanalyse der folgenden Struktur XIV entsprach und welches sich unter Bildung des 2-Naphthols und des 4,4'-Methin-bis-(3-methyl-1-phenyl-pyrazolon-5) leicht zersetzte.

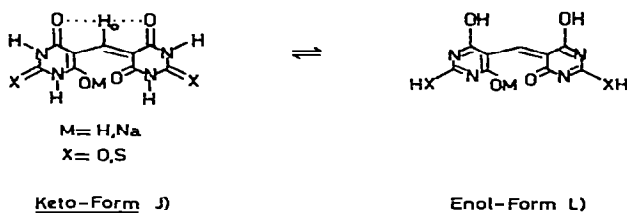


3. BEMERKUNGEN ZUR STRUCTUR

Betrachtet man die räumliche Struktur dieser Verbindungen mittels eines Kalottenmodells, so stellt man gleich fest, dass wegen der starren Methinbrücke und der gegenseitigen sterischen Hinderung der Ketogruppen keine planare Anordnung möglich ist. Ein Barbitursäurerest muss nämlich fast senkrecht zum anderen Barbitursäuremolekül und dazu noch um einen gewissen Winkel gedreht werden. Dadurch ist keine Umdrehung der Barbitursäurereste möglich.



Für diese Methine wurde bis jetzt in der Literatur immer die Keto-form formuliert, allerdings ohne jegliche Begründung. Ich möchte nun einige spektrometrische Resultate vorstellen, die diese Frage eindeutig beantworten und zu dieser strukturellen Keto-Zuordnung gut passen.

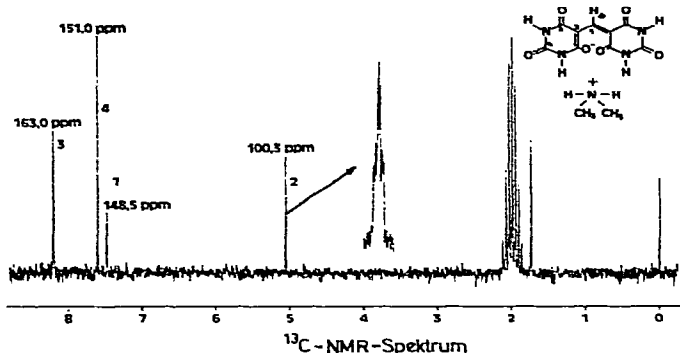


Die Interpretation der in festem Zustand aufgenommenen *Infrarot-Spektren* bringt schon einige Hinweise. Die starken, in mehreren Verbindungen aufgetretenen Absorptionsbanden in $1650\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ Gebiet sind typische Merkmale für Carbonylschwingungen der Lactam-gruppierungen, wobei die Absorption bei $c. 1720\text{ cm}^{-1}$ durch Kopplung des 1,3-Dicarbonylsystems hervorgerufen wird. Bei den Thioverbindungen—wo X ein Schwefelatom bedeutet—ist die Thioketostruktur ebenfalls vorzuziehen. Das Auftreten einer starken Absorption um 1150 cm^{-1} wird einer $\text{C}=\text{S}$ -Gruppierung zugeordnet, ausserdem sind die Absorptionsbanden des 1,3-Dicarbonylsystems bei 1700 cm^{-1} ebenfalls vorhanden.

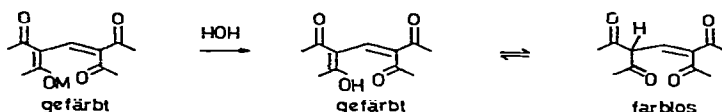
Die *Protonenresonanz* bringt uns noch zusätzliche übereinstimmende Informationen. Bei allen gemessenen Verbindungen wird ein charakteristisches Signal bei 8.2 ppm beobachtet. Es entspricht dem Vinyl-proton H_0 , welches in das tiefere Feld—infolge des Anisotropieeffektes der beiden benachbarten Carbonylgruppen—verschoben ist. Bei der Enol-Form L) ist das Auftreten eines solchen Signals für dieses Vinylproton nicht möglich.

Die Signale der ^{13}C -Resonanz-Spektren stimmen ebenfalls für die Keto-Form J) überein. Im unentkoppelten Spektrum wird für das C_2 -Atom bei 100 ppm eine 'Longrange-Kopplung' mit den zwei an Stickstoff gebundenen äquivalenten Wasserstoffatomen beobachtet, die zu einem *Triplett* führt, welches dann durch die weitere Wechselwirkung mit dem Vinylproton H_0 in ein *Dublett* aufgespalten wird (sh. beigelegtes Spektrum).

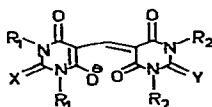
Die *sichtbaren* Absorptionsspektren dieser Verbindungen zeigen ein sonderbares Bild. In Wasser oder in Mischung Wasser-DMF beispielsweise konnte kein reproduzierbares Spektrum aufgenommen werden, da die Methin-Metallsalze—vor allem mit zweiwertigen Metallen—sich unter Rückbildung der freien 5,5'-Methin-bisbarbitursäurederivate relativ rasch hydrolysieren,



wonach die so erhaltenen Lösungen sich selber durch Keto-Enol-Umwandlung langsam entfärben.



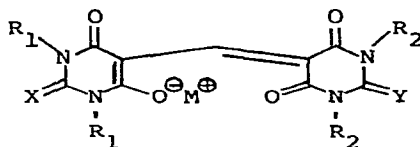
In DMF hingegen konnten die meisten Derivate in genügender Konzentration (50 mg/liter) gelöst werden und in den meisten Fällen an stabilen Lösungen ihre Spektren aufgenommen werden, obwohl praktisch alle diese Verbindungen ein oder mehrere Moleküle Kristallwasser enthalten. Innerhalb *jeder Substanzgruppe* sind alle Absorptionskurven zwischen 350 und 500 nm ähnlich, weisen das *gleiche Absorptionsmaximum* wie dasjenige des entsprechenden sauren Ligandes auf, sind jedoch in der Intensität untereinander verschieden. In DMF gelöst liegen sie somit als Anione vor, sodass die verschiedenen Kationen allein und einzig die Intensität der Absorption im λ -max-Bereich beeinflussen.



| X | Y | R ₁ | R ₂ | λ -max (nm) | molarer ϵ -Wert |
|---|---|-----------------|-----------------|---------------------|--------------------------|
| O | O | H | H | 410 | 36'000 |
| S | S | H | H | 451 | 57'800 |
| O | O | CH ₃ | CH ₃ | 416 | 38'600 |
| O | O | H | CH ₃ | 414 | 33'200 |
| S | O | H | CH ₃ | 436 | 34'600 |
| S | O | H | H | 429-432 | 32'400 |

(• mit Nebenprodukten)

Die freien Liganden und ihre Natriumsalze weisen die stärksten Absorptionsintensitäten auf, gefolgt von den anderen einwertigen Metallsalzen. Alle



| X | Y | R ₁ | R ₂ | M | Migrationsbest. in Weich-PVC (1% BP) | Lichtbest. in Weich-PVC (Xenonlampe) (0,2% BP + 5% TiO ₂) | | Farbton des Pigments in Weich-PVC (0,2% BP + 5% TiO ₂) | |
|---|---|----------------|----------------|-----------------|--|---|-----------|--|----|
| | | | | | | 250 Std. | 1000 Std. | | |
| O | O | H | H | H | 5 | 7-8 | 6 | grünstichiges Gelb | I |
| | | | | Na | 5 | 7-8 | 7-8 | grünstichiges Gelb | |
| | | | | K | 5 | <4 | - | gelb | |
| | | | | Li | 5 | 6 | 5 | grünstichiges Gelb | |
| | | | | NH ₄ | 5 | <4 | - | gelb | |
| | | | | Ca/2 | 5 | 7-8 | 6-7 | grünstichiges Gelb | |
| | | | | Ba/2 | 5 | 7-8 | 7 | grünstichiges Gelb | |
| | | | | Mg/2 | 5 | 7 | 6 | grünstichiges Gelb | |
| | | | | Ni/2 | 5 | 6 | <5 | gelb | |
| | | | | Cu/2 | 5 | 6-7 | 6-7 | grünstichiges Gelb | |
| | | | | Co/2 | 5 | 6 | 6 | grünstichiges Gelb | |
| | | | | Zn/2 | 5 | 6 | <4 | gelb | |
| | | | | Mn/2 | 5 | 7 | <5 | gelb | |
| S | S | H | H | H | 5 | <4 | - | rotstichiges Gelb | II |
| | | | | Na | 5 | 7 | 6 | gelb | |
| | | | | K | 5 | <4 | - | rotstichiges Gelb | |
| | | | | Li | 5 | 6 | 5 | gelb | |
| | | | | NH ₄ | 5 | 4 | - | gelb | |
| | | | | Ba/2 | 5 | <4 | - | gelb | |
| | | | | Co/2 | 5 | <4 | - | orange | |
| | | | | Zn/2 | 5 | <4 | - | rotstichiges Gelb | |
| | | | | Mn/2 | 5 | 5 | - | orange | |

| X | Y | R ₁ | R ₂ | M | Migrationsbest. in Weich-PVC (1% BP) | Lichtbest. in Weich-PVC (Xenonlampe) (0,2% BP + 5% TiO ₂) | | Farbton des Pigments in Weich-PVC (0,2% BP + 5% TiO ₂) | |
|---|---|-----------------|-----------------|-----------------|--|---|-----------|--|-----|
| | | | | | | 250 Std. | 1000 Std. | | |
| O | O | CH ₃ | CH ₃ | H | 5 | 8 | 6-7 | grünstichiges Gelb | III |
| | | | | Na | 5 | 8 | 7 | grünstichiges Gelb | |
| | | | | K | 5 | 8 | 7 | grünstichiges Gelb | |
| | | | | Li | 5 | < 4 | - | beige | |
| | | | | Mg/2 | 5 | - | - | beige | |
| | | | | Ni/2 | 5 | - | - | weiss | |
| | | | | Cu/2 | 5 | - | - | beige | |
| | | | | Co/2 | 5 | - | - | gelbe | |
| S | O | H | H | H | 5 | 7-8 | 6-7 | gelb | IV |
| | | | | Na | 5 | 7-8 | 7-8 | gelb | |
| | | | | K | 5 | < 4 | - | rotstichiges Gelb | |
| | | | | Li | 5 | 7 | 5 | rotstichiges Gelb | |
| | | | | Ca/2 | 5 | 7 | 5 | rotstichiges Gelb | |
| | | | | Ba/2 | 5 | 7 | 5 | gelb | |
| | | | | Mg/2 | 5 | 5 | - | rotstichiges Gelb | |
| | | | | Co/2 | 5 | 6 | < 4 | gelbstichiges Braun | |
| | | | | Ni/2 | 5 | 6 | < 4 | gelb | |
| | | | | Mn/2 | 5 | 7 | < 4 | gelb | |
| | | | | Cu/2 | 5 | 7 | 5 | gelb | |
| | | | | Zn/2 | 5 | 5 | 5 | gelb | |
| | | | | NH ₄ | 5 | 6 | 5 | gelb | |
| O | O | H | CH ₃ | H | 5 | 7 | 5 | grünstichiges Gelb | V |
| | | | | Na | 5 | 7-8 | 7 | grünstichiges Gelb | |
| | | | | K | 5 | 7 | 6-7 | grünstichiges Gelb | |
| | | | | Li | 5 | 8 | 7-8 | grünstichiges Gelb | |
| S | O | H | CH ₃ | H | 5 | 6 | < 4 | gelb | VI |
| | | | | Na | 5 | 7 | 6 | gelb | |

* mit Nebenprodukten

zweiwertigen Salze liegen mit einem ϵ -Wert von 8000 bis 23000 pro Mol Ligand weit zurück.

Zur Prüfung der koloristischen Eigenschaften dieser Farbkörper wurden die Ausfärbungen in Weich-PVC und in einem AM-Lack auf ihre Licht-, Wetter-, Migrations- und Ueberlackierbeständigkeit geprüft. Die nächste Tabelle gibt einen kurzen Ueberblick über diese Prüfergebnisse.

Sie ist auf zwei vollständige Verbindungsgruppen I und IV beschränkt, bei den anderen Substanzgruppen II, III, V, VI sind nur die freien Liganden und einige entsprechende Salze dargestellt.

Alle Verbindungen weisen eine einwandfreie Migrations- und Ueberlackierbeständigkeit auf. Hingegen hängt die Lichtechtheit von der Art der Metallsalze stark ab, einzelne Natriumsalze beispielsweise sind gut lichtecht, die meisten zweiwertigen Metallsalze hingegen knapp lichtecht. Ihre Hitzebeständigkeit ist im Weich-PVC bei 180°C gut, in Polyolefinen dagegen ab 220°C ungenügend. In Bezug auf ihre Farbstärke sind wiederum die einwertigen Metallsalze die besten.

4. EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte wurden in offenen Glaskapillaren in einem Schmelzpunktbestimmungsapparat (Tottoli) bestimmt und sind unkorrigiert. Die Analysesubstanzen wurden im Hochvakuum bei 80–90°C getrocknet.

Die Absorptionsspektren wurden im IR in KBr mit einem Perkin-Elmer Spektrophotometer (Modell 157) und im Sichtbaren in reinem Dimethylformamid (Merck-Qualität 'LAB') mit einem Unicam-Spektrophotometer (Modell SP 8000) aufgenommen.

Die NMR-Aufnahmen erfolgten bei einer Probetemperatur von c. 30–35°C und mit 5–10%igen $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ -Lösungen. Die in δ -Werten angegebene Lage (ppm) der Signale bezieht sich auf Tetramethylsilan mit $\delta_{\text{TMS}} = 0$ ppm.

Von sämtlichen in den zwei Tabellen aufgeführten Methin-Pigmenten wurden die Licht- und Migrationsbeständigkeit an weichen PVC-Färbungen geprüft. Zu deren Herstellung wurden die Pigmente mit einem Weichmacher Dioctylphthalat zusammen mit einer Mischung von Emulsions-PVC und Stabilisatoren und gegebenenfalls Titandioxyd bei Raumtemperatur gemischt und dann auf dem 160°C heißen Mischwalzwerk während 5 Min. ausgewalzt (Dicke der Folie 0.33 bis 0.35 mm).

PVC-Weichmacher Verhältnis 66:33; Buntpigmentgehalt der Folien 0.2% bzw. 1%.

Zur Prüfung der Migrationsbeständigkeit wurde ein Streifen der Walzfolien zwischen mit 10% Titandioxyd weisspigmentierten Folien gelegt und 24 Std.

unter einem Druck von rund 1 kg cm^{-2} bei 80°C gehalten. Beurteilt wurde der Grad der Ausfärbung der weissen Folien wobei Note 5 keine Anfärbung bedeutet. Zur Bestimmung der Lichtbeständigkeit wurden die mit 5% TiO_2 verschnittenen 0.2%igen Folien im Xenotest belichtet und gegen den 8-stufigen ISO-Blaumasstab bewertet.

Uebliche Aufarbeitung bedeutet: Das auf Raumtemperatur abgekühlte ausgefallene Produkt wurde abgenutscht, einige Male mit kaltem.

Aethanol gewaschen und 12 Std. bei c. 80°C im Trockenschrank getrocknet.

Abkürzungen: Me = Methanol, Et = Aethanol, DMF = Dimethylformamid, Smp = Schmelzpunkt.

1. Symmetrische 5,5'-Methin-bisbarbitursäurederivate

Liganden, Methode (a)

5,5'-Methinbisbarbitursäure (VI, R = H, X = O):

76.8 g (0.3 mol) Barbitursäure werden mit 44.4 g (49.2 ml, 0.3 mol) Orthoameisensäuretriaethylester in 600 ml Chlorbenzol 5 Std. bei 150°C im Autoklav versetzt (Maximaldruck 3 bar). Nach Abkühlen, Filtration, Waschen mit 400 ml Me und Trocknung bei $80\text{--}90^\circ\text{C}$ im Trockenschrank werden 74.3 g (93.1% d.Th.) gelbes, kristallines Pulver erhalten Smp.: $>300^\circ\text{C}$.

IR-Spektren: Hauptbanden bei 3050, 1730–1540, 1430–1320, 990, 845 und 790 cm^{-1} .

$\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_6$ (266) Ber.: C 40.69, H 2.27, N 21.05%,

Gef.: C 40.6, H 2.5, N 20.8%.

5,5'-Methinbis-2,2'-thiobarbitursäure (VI, R = H, X = S):

28.8 g (0.2 mol) Thiobarbitursäure werden mit 14.8 g (16.4 ml, 0.1 mol) Orthoameisensäuretriaethylester in 200 ml Chlorbenzol 5 Std. bei 150°C im Autoklav versetzt (Maximaldruck 3 bar). Nach Abkühlen, Filtration, Waschen mit Me und Trocknen bei $80\text{--}90^\circ\text{C}$ im Vakuumschrank werden 56.1 g (94.1% d.Th.) gelbes, kristallines Pulver erhalten. Smp. $>300^\circ\text{C}$.

IR-Spektren: Hauptbanden bei 3100, 1690, 1630, 1520, 1410–1320, 1160, 980, 815 und 775 cm^{-1} .

MS (370°C): 298

$\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_4\text{S}_2$ (298) Ber.: C 36.24, H 2.03, N 18.78, S 21.50%,

Gef.: C 36.5, H 2.2, N 18.9, S 21.5%.

5,5'-Methin-1,1',3,3'-tetramethyl-bisbarbitursäure (VI, R = CH_3 , X = O):

31.2 g (0.2 mol) 1,3-Dimethylbarbitursäure werden mit 15 g (16.7 ml, 0.1 mol) Orthoameisensäuretriaethylester in 150 ml Chlorbenzol 5 Std. bei 150°C im Autoklav versetzt. Nach Abkühlen, Filtration, Waschen mit

kaltem Me und Trocknen bei 80–90°C im Vakuumschrank werden 25·7 g (79·8% d.Th.) hellgelbes Pulver erhalten. Smp. >300°C.

IR-Spektren: Hauptbanden bei 3360, 2880, 1710, 1660, 1540, 1400, 1360–1320, 1130, 780, 755 cm^{-1} .

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_6$ (322) Ber.: C 48·45, H 4·38, N 17·39%,

Gef.: C 48·3, H 4·3, N 17·2%.

Methode (b)

5,5'-Methinbisbarbitursäure (VIII, R = H, M = H, $n = 1$):

0·766 g Barbitursäure werden mit 0·936 g Barbitursäurealdehyd in 50 ml Et. während 10 Std. bei 70°C gekocht. Nach Abkühlen und üblicher Aufarbeitung werden 1·2 g (75·2% d.Th.) gelbes Pulver erhalten. Smp. >300°C.

IR-Spektren: Hauptbanden bei 3030, 1730–1520, 1430–1320, 990, 845 und 790 cm^{-1} .

Das Spektrum ist deckungsgleich wie dasjenige des Produktes, welches nach Methode (a) erhalten worden ist (VI, R = H, X = O).

$\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_6$ (266) Ber.: C 40·61, H 2·27, N 21·05%,

Gef.: C 40·4, H 2·3, N 20·8%.

Metallsalze (allgemeines Verfahren)

Ausgehend vom Ligand:

1 Mol-Aequivalent Ligand wird in absolutem Et. bei 50–60°C suspendiert. Danach wird eine warme Lösung bzw. Suspension des vorzugsweise wasserfreien Metallacetats zugegeben.

Menge: 1 Mol-Aequivalent für die einwertigen Metallacetate oder $\frac{1}{2}$ Mol-Aequivalent für die zweiwertigen Metallacetate.

Anschliessend wird die Suspension 10–15 Std. bei 70–75°C nachgerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und üblicher Ausarbeitung werden die so isolierten Methin-Metallsalze in guter Reinheit und meistens in guter Ausbeute erhalten, wobei sie praktisch immer ein oder mehrere Moleküle Kristallwasser enthalten.

Einstufige Synthese der Natriumsalze, am Beispiel von

5,5'-Methinbisbarbitursäure-Natrium Salz (VIII, R = H, M = Na, $n = 1$):

2·2 g Barbitursäure-aldehyd Natrium Salz (mit 2 mol Kristallwasser, 214·5) werden mit 1·3 g Barbitursäure in 20 ml Chlorbenzol und 15 ml Eisessig 6 Std. bei 100–110°C versetzt. Nach Abkühlen, Abnutschen, Waschen mit kaltem Et. und Trocknen bei 80°C im Vakuumschrank werden 2·5 g (77% d.Th.) gelbes Pulver erhalten. Smp. >300°C.

IR-Spektren: Hauptbanden bei 3120, 1780, 1680, 1610, 1480, 1430, 1360, 950, 820, 785 cm^{-1} .

$\text{C}_9\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_6\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (324) Ber.: C 33·32, H 2·77, N 17·28, Na 7·09%

Gef.: C 34·2, H 2·4, N 17·8, Na 7·02%

2. Asymmetrische Methin-Metallsalze

Allgemeines Verfahren, am Beispiel von

Methin-5-barbitursäure-5'-thiobarbitursäure—(2') (XVII, Ligand):

31.2 g (0.2 mol) Barbitursäurealdehyd werden mit 28.8 g (0.2 mol) Thiobarbitursäure in 200 ml Et. 10 Std. bei 60°C erwärmt.

Nach Abkühlen und üblicher Aufarbeitung werden 52.5 g (93% d.Th.) gelbes Pulver erhalten. Smp. >300°C.

MS (330°C) M_I 282 ($C_9H_6N_4O_5S$)

M_{II} 298 ($C_9H_6N_4O_4S_2$)[†]

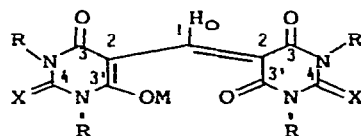
M_{III} 266 ($C_9H_6N_4O_6$)[†]

Herstellung der asymmetrischen Methin-Metallsalze aus Liganden:

Sie erfolgte nach dem gleichen Verfahren, welches für die symmetrischen Derivate angewendet worden ist (Umsetzung des Ligandes mit dem Metallacetat in warmem Aethanol bei 60–70°C).

3. H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren

Die folgende Tabelle fasst die Lage der Signale (in ppm) der symmetrischen 5,5'-Methinbisbarbitursäurederivate (Liganden und Natriumsalze) zusammen.



| X | R | M | H-NMR (δ ppm) (100 MHz) | | | M | ¹³ C-NMR (δ ppm) | | | | |
|---|-----------------|-----------------------------------|----------------------------|-------|-----------------|-------|-----------------------------|----------------|-------------------|----------------|-------------------|
| | | | H ₀ | H | CH ₃ | | C ₁ | C ₂ | C _{3,3'} | C ₄ | N-CH ₃ |
| O | H | Na | 8,22 | 10,0 | - | - | 148,5 d | 100,3 | 163,0 | 151,1 | 34,4 (q) |
| O | H | H | - | - | - | - | 148,9 d | 99,0 | 164,9 | 149,8 | |
| O | H | HN(CH ₃) ₂ | - | - | - | - | 148,5 d | 100,3 | 163,0 | 151,0 | |
| S | H | H | - | - | - | - | 148,5 d | 102,9 | 161,0 | 176,4 | |
| S | H | Na | 8,12 | 11,38 | - | - | 148,4 d | 102,9 | 160,9 | 176,4 | 27,7 (q) |
| O | CH ₃ | H | 8,48 | - | 3,2 | 13,25 | 150,7 d | 100,6 | 161,7 | 151,7 | |
| O | CH ₃ | Na | 8,45 | - | 3,18 | - | 150,8 d | 100,6 | 161,5 | 152,0 | |

d = Dublett

q = Quadruplett

[†] Diese beiden Produkte stellen symmetrische Methine dar, die als Nebenprodukte bis jetzt noch nicht vom asymmetrischen Hauptprodukt abgetrennt werden konnten. Ihr Anteil wurde je auf etwa 20% durch verschiedene spektrometrische Vergleiche qualitativ geschätzt.

Für die H-NMR-, ^{13}C -NMR- und MS-Spektren verdanke ich unserem physikalisch-chemischen Laboratorium (Dres. G. Rist und H. P. Kriemler). Die Mikroanalysen wurden im mikroanalytischen Labor der analytischen Abteilung der CIBA-GEIGY Basel durchgeführt.

Die Färbeproben in Weich-PVC wurden in unserem Pigmentvorprüfungs-labor angefertigt. Für die Spektrenaufnahmen im Sichtbaren und IR verdanke ich Herrn Dr. R. Jeanneret.

LITERATURVERZEICHNIS

1. H. GYSLING und G. SCHWARZENBACH, *Helv. chim. Acta* **32**, 1184 (1949).
2. S. HÜNIG, *Ann. Chem.* **574**, 106 (1951).
3. H. BREDERECK, R. GOMPPER, F. EFFENBERGER, R. H. POPP und G. SIMCHEN, *Chem. Ber.* **94**, 1240 (1961).
4. Canadian Patent 449'834, Gen. Anilin, July 13th (1948).
5. H. MEERWEIN, *Meth. d.org. Chemie*, Houben-Weyl, 4. Aufl., Bd VI/3, S. 295 (1965).
6. R. DE WOLFE, *Carboxylic orthoacid derivatives*, S. 231–66, New York, Academic Press (1970).
7. O. S. WOLFBEIS und H. JUNEK, *Z. Naturf.* **31b**, 95 (1976).
8. K. BAUM und A. M. GUEST, *Synthesis* Nr. **4**, 311 (April 1979).
9. M. BETTI und C. M. MUNDICI, *Gazz. chim. ital.* **36**, 178 (1906).