

Polymethinfarbstoffe aus heterocyclischen Brenztraubensäure-Derivaten

WERNER FRANKE und FRIEDRICH BAURIEDL

Inhaltsübersicht

Unter den in der Polyenkette unsymmetrisch durch die CN-Gruppe substituierten basischen Trimethincyaninen¹⁾ waren bisher nur Farbstoffe bekannt, die sich vom 2-Cyanmethylbenzthiazol und vom 2- und 4-Cyanmethylchinolin ableiten. Die Reihe dieser Farbstoffe wird nunmehr durch solche mit Benzoxazol-, Benzimidazol-²⁾ und Benzselenazol-Kern in Nachbarschaft zum CN-Substituenten ergänzt und der Einfluß der Heterokerne und der CN-Gruppe auf die Lage des Absorptions-Maximums untersucht. Die beschriebenen Farbstoffe sensibilisieren fotografische Halogensilberemulsionen.

Das Benzoxazolyl-(2)-brenztraubensäureoxim, das nach der Methode von W. BORSCHÉ und W. DOELLER³⁾ nicht erhalten wird, konnte durch Anwendung der schonenderen Verseifungsmethode nach L. CLAISEN⁴⁾ dargestellt werden.

Auch das Benzselenazolyl-(2)-brenztraubensäureoxim konnte auf diesem Weg dargestellt und zur Synthese der entsprechenden Sensibilisierungsfarbstoffe verwendet werden.

Besonders glatt und in guter Ausbeute verliefen bei den in 5- oder 6-Position halogensubstituierten Benzimidazolen, insbesondere beim 1-Phenyl-2-methyl-5-chlor-benzimidazol die Oxalesterkondensation, die Herstellung der Oximsäure und daraus die Synthese der Polymethinfarbstoffe.

Die Herstellung des vom unsubstituierten 2-Methyl-benzimidazol abgeleiteten Benzimidazolyl-(2)-brenztraubensäureoxims gelang nicht.

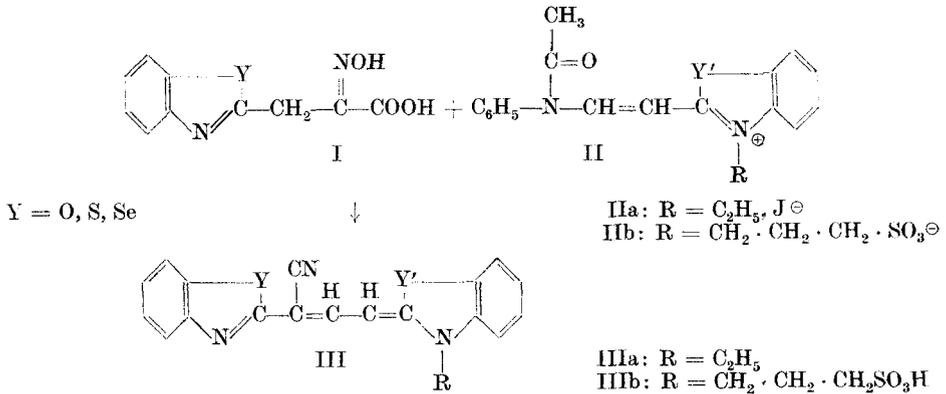
Werden an Stelle des 3-Äthyl-2-(2-phenylimino-äthyliden)-2,3-dihydrobenzoxazols, -benzthiazols und -benzselenazols oder des 2-(2-Acetanilidovinyl)-benzoxazol-äthyljodids, des -benzthiazol-äthyljodids und des -benzselenazol-äthyljodids (IIa) die entsprechenden 2-(2-Acetanilidovinyl)-3-

¹⁾ W. FRANKE, Chem. Ber. **89**, 2727 (1956); W. FRANKE u. P. KAINRATH, Dtsch. Bundespat. 1060528 v. 19. 7. 1956.

²⁾ W. FRANKE, Phot. Korresp. Nr. **10**, 154 (1958); Nr. **12**, 195 (1958); Amer. Pat. 2918369 v. 22. Dez. 1959, Erf. N. J. DOORENBOS, General Aniline and Film Corporation.

³⁾ W. BORSCHÉ u. W. DOELLER, Liebigs Ann. Chem. **537**, 53 (1939).

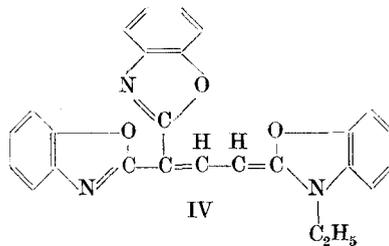
⁴⁾ L. CLAISEN, Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 703 (1905).



sulfonylalkyl-betaine (II b)⁵⁾ des Benzoxazols, Benzthiazols und Benzselenzazols mit heterocyclischen Brenztraubensäureoximen (I) umgesetzt, so erhält man statt der Farbstoffe IIIa die am heterocyclischen Stickstoff mit einem Alkylsulfonsäurerest substituierten Farbstoffe IIIb. Sie sind schwer löslich in Wasser, ihre Alkalisalze sind jedoch gut wasserlöslich.

Der Farbstoff IIIa*, $Y = S, Y' = O$, wurde auf dem vorher beschriebenen Weg¹⁾ über das Benzthiazolyl-(2)-brenztraubensäureoxim sowie über das 2-Cyanmethyl-benzthiazol⁶⁾ hergestellt. Die IR-Spektren (Tab. 1) ebenso wie die gleichen Sensibilisierungseigenschaften belegen die Identität beider Produkte.

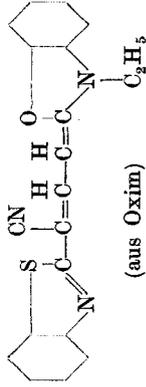
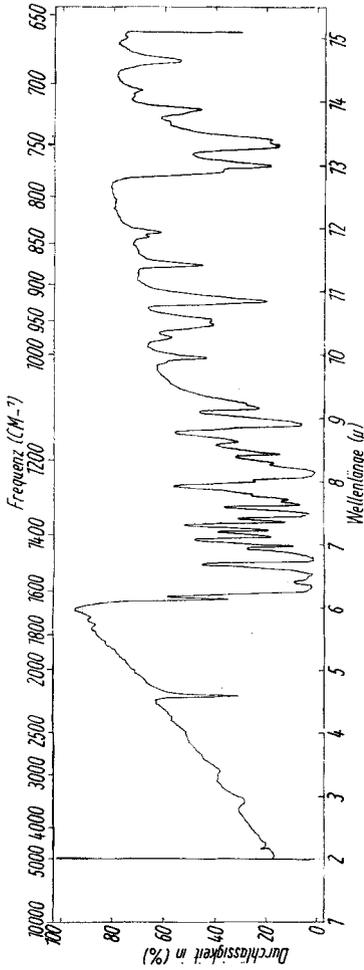
Im IR-Spektrum von IIIa, $Y = S, Y' = O$ (Tab. 1) erkennt man die bei 2250/cm auftretende Frequenz, deren Lage durch die Art der Heterokerne nicht berührt wird. Sie ist charakteristisch für die Farbstoffe dieser Klasse, die in der Methinkette CN-substituiert sind. Die Zuordnung der Frequenz 2250/cm zur CN-Gruppe wird dadurch erhärtet, daß die Bande



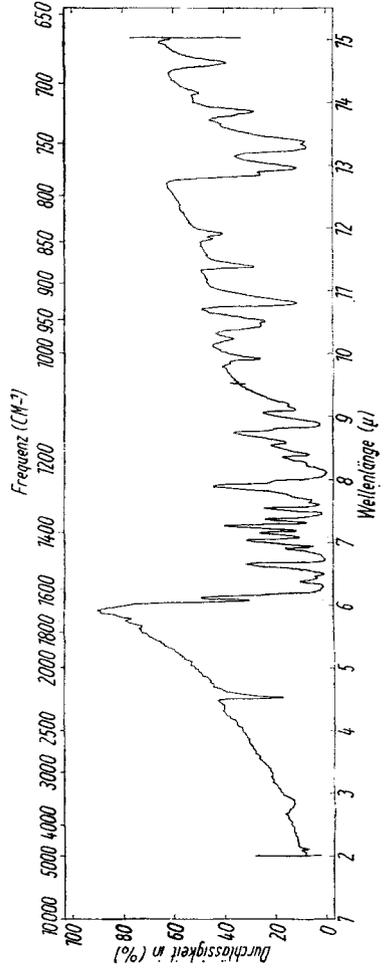
⁵⁾ L. G. S. BROOKER, F. L. WHITE, G. H. KEYES, C. P. SMYTH u. P. F. OESPER, J. Amer. chem. Soc. **63**, 3192 (1941); J. H. HELBERGER, G. MANECKE u. R. HEYDEN, Liebigs Ann. Chem. **565**, 22 (1949).

⁶⁾ Eastman Kodak Co., Erf. L. G. S. BROOKER u. R. H. SPRAGUE, Amer. Pat. 2393743 v. 29. Jan. 1946, C. A. **40**, 3475⁹ (1946); Amer. Pat. 2345094 v. 28. März 1944, C. A. **38**, 3558⁹ (1944); * IR-Spektrum X (aus Benzthiazolyl-(2)-brenztraubensäureoxim) und Xa (aus 2-Cyanmethyl-benzthiazol).

Tabelle 1



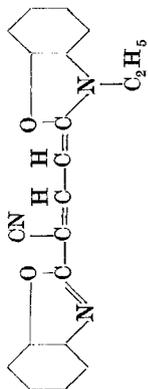
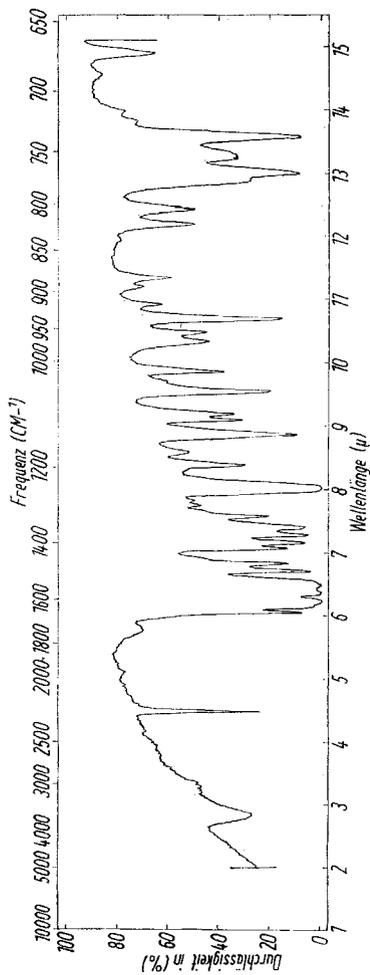
X



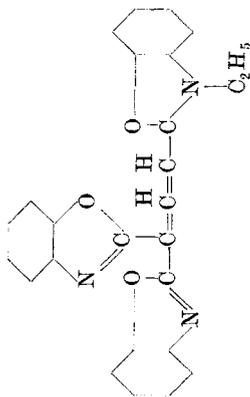
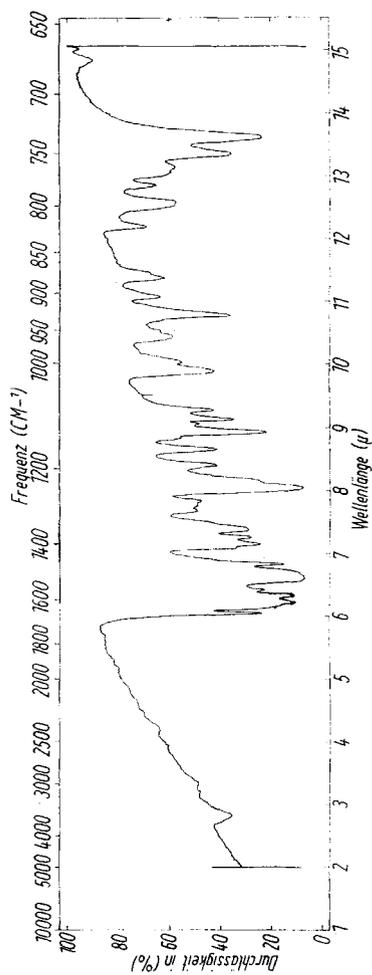
(aus Nitril)

X.a

Tabelle 1 (Fortsetzung)

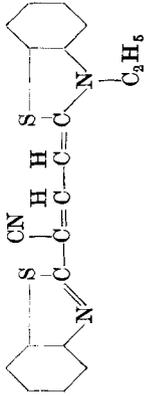
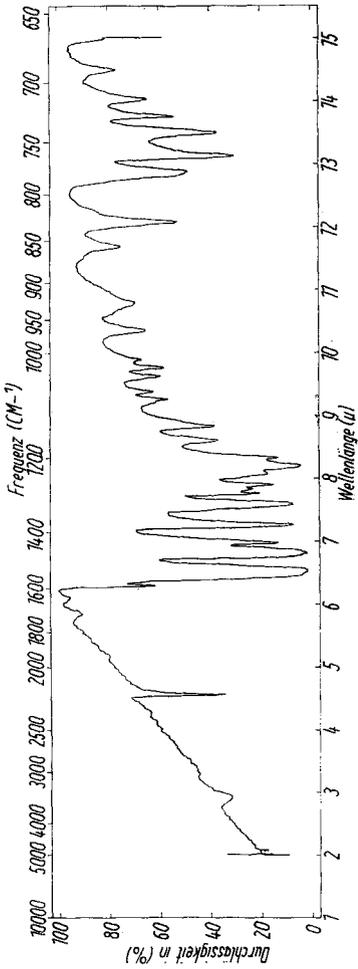


VI

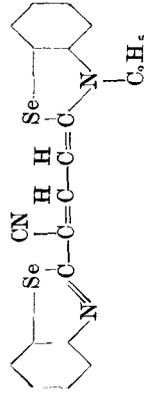
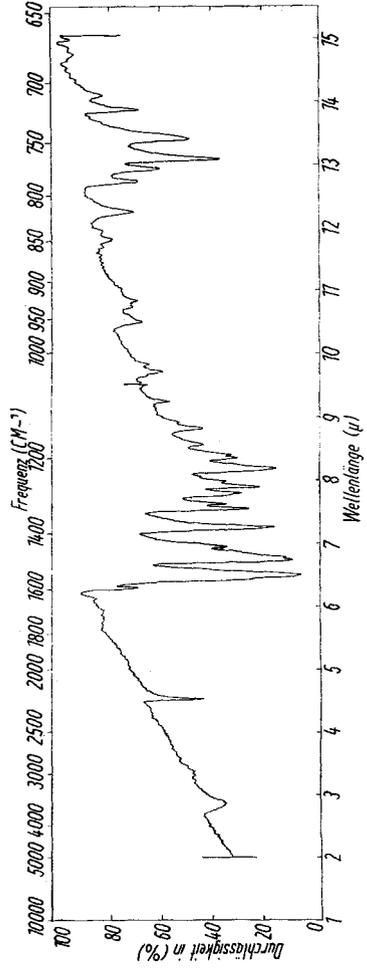


IV

Tabelle 1 (Fortsetzung)

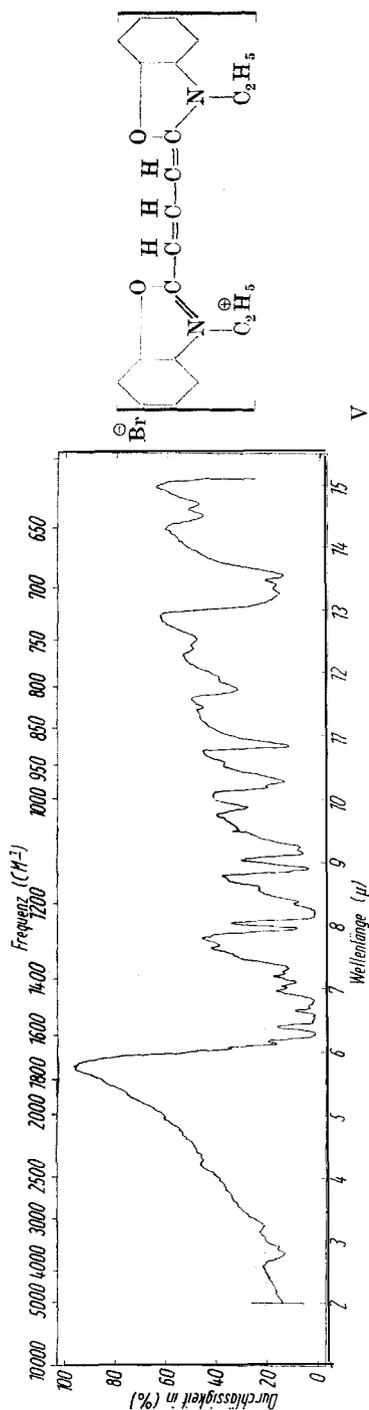


XI



XVI

Tabelle 1 (Fortsetzung)



verschwindet, wenn man an Stelle der CN-Gruppe einen Heterokern einführt. Zum Vergleich haben wir durch Umsetzung von Dibenzoxazolymethan an Stelle von I. den Farbstoff IV synthetisiert.

Dibenzoxazolyl-methan wird erhalten durch Zusammenschmelzen von 2-Amino-phenol mit Cyanessigsäure-äthylester und fraktionierte Destillation des Reaktionsgemisches oder besser durch Umsetzung von 2-Aminophenol mit Malonester nach W. RIED und J. PATSCHORKE⁷⁾.

Den Spektren der Farbstoffe (IV) und (VI) stellen wir noch das IR-Spektrum des bekannten Sensibilisierungsfarbstoffs Bis-[3-äthylbenzoxazol-(2)]-trimethincyaninbromid⁸⁾ entgegen (V in Tab. 1), um den Unterschied im Gesamtbild dieser neuartigen Farbstofftypen gegenüber der klassischen Form der Sensibilisierungsfarbstoffe darzulegen. Er unterscheidet sich von den Farbstoffen (IV) und (VI) vor allem dadurch, daß er in der konjugierten Kette nicht substituiert ist und salzartigen Charakter besitzt.

Einen Überblick über die übrigen neu hergestellten Farbstoffe gibt die Tab. 2.

Interessant ist die Verschiebung des Absorptionsmaximums (gemessen in Methanol) dieser basischen

⁷⁾ W. RIED u. J. PATSCHORKE, Liebigs Ann. Chem. **599**, 44 (1958).

⁸⁾ W. KÖNIG u. W. MEIER, J. prakt. Chem. [2] **109**, 342 (1925); F. M. HAMER, J. chem. Soc. London **1927**, 2803.

Trimethincyaninfarbstoffe⁹⁾ in Abhängigkeit von der Basizität der verwendeten Heterokerne und der Stellung des CN-Substituenten in der chromophoren Kette (Tab. 3).

Der Mittelwert ($\bar{\lambda}$), der sich aus den Absorptions-Maxima eines Farbstoffpaares errechnet, das hinsichtlich der zwei Heterokerne des Moleküls symmetrisch aufgebaut (\times) ist, stimmt nicht überein mit dem Absorptions-Maximum der Farbstoffe, die die entsprechenden Heterokerne in unsymmetrischer Anordnung (\odot) enthalten. Die Absorptions-Maxima können, bezogen auf den errechneten Mittelwert, nach kürzeren oder längeren Wellenlängen hin verschoben sein.

Von den beiden möglichen Farbstoffen (\odot), die mit gewissen Einschränkungen als Hybride aus dem zugrunde gelegten Farbstoffpaar (\times) aufgefaßt werden können, zeigt jeweils derjenige die stärkste Verschiebung zum kurzwelligen Teil des Spektrums hin, bei dem die CN-Gruppe in Nachbarschaft zum stärkstbasischen Heteroring steht.

Während bei den bekannten Cyaninfarbstoffen in der Regel¹⁰⁾ die Absorptions-Maxima der unsymmetrischen Farbstoffe vom errechneten Mittelwert des symmetrischen Farbstoffpaares nach kürzeren Wellenlängen hin verschoben sind, treten bei den von uns in der Trimethinkette unsymmetrisch durch CN-substituierten basischen Farbstoffen auch Verschiebungen nach dem langwelligen Gebiet auf, und zwar dann, wenn der CN-Substituent dem schwächstbasischen Heteroring benachbart ist.

Beschreibung der Versuche

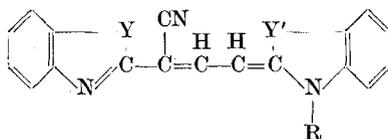
A. Darstellung der heterocyclisch substituierten Brenztraubensäureoxime

XXVI: Benzoxazolyl-(2)-brenztraubensäureoxim

Die Suspension von 10 g Benzoxazolyl-(2)-brenztraubensäureäthylester-oxim³⁾ in 200 ml Äther versetzt man mit 80 ml einer Lösung von 2,3 g Na in 100 ml Äthanol, gibt nach 6 Minuten 6 ml Wasser zu, und läßt das Gemisch unter gelegentlichem Umschütteln und Anreiben der Glaswand etwa 30 Minuten bei Zimmertemperatur stehen. Es scheiden sich schwachgelbe Kristalle ab, die abgesaugt und mit Äther trockengewaschen, mit 80 ml 10proz. Essigsäure 15 Minuten lang verrieben und abgesaugt werden. Die gebildete freie Oximsäure kristallisiert mit 1 Mol Wasser und ist nur schwer in reiner Form zu isolieren. Zur Darstellung der Farbstoffe wird daher das Rohprodukt (Zers.-Intervall 156–160°) verwendet.

⁹⁾ Weitere basische Trimethincyanine mit unsymmetrischer Substitution in der Polymethinkette: General Aniline and Film Corporation, Engl. Pat. 609033 v. 15. Okt. 1945. Gevaert Photoproducten N. V., Erf. A. E. VAN DORMAEL u. P. F. F. DE SMET, Dtsch. Bundespat. 827750 v. 24. Sept. 1950 (Prior: in Großbritannien v. 2. April und 24. Juni 1947), C. 1955, 4013; A. VAN DORMAEL u. J. NYS, Bull. Soc. chim. Belgique 57, 547–554 (1948).

¹⁰⁾ L. G. S. BROOKER, XIVth Intern. Congr. of pure and appl. Chem., Zürich 1955, Experientia (Basel) suppl. II vgl. auch: J. NYS u. A. VAN DORMAEL, Bull. Soc. chim. Belgique 65, 809 (1956); O. RIESTER, Mittelteil. a. d. Forschungslab. der Agfa Leverkusen-München, Bd. I, 51 (1955).

Tabelle 2
 α -Cyan-substituierte basische

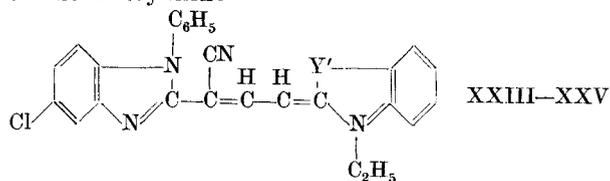
VI-XXII

Nr.	Y	Y'	R	Aussehen	Schmp. (°C) (Zers.)
VI	O	O	C ₂ H ₅	gelbes feines Kristallpulver	224-226
VII		S		rote Kristalle mit Goldglanz	236-239
VIII		Se		rotes Kristallpulver mit Goldglanz	267-269
IX		CH=CH		tiefdunkelgrüne glänzende Nadeln	188-190
X	S	O	C ₂ H ₅	dunkelviolette glänzende feine Nadeln	192-194
XI ¹⁾		S		rote Blättchen mit grünem Metallglanz	209-211
XII ¹⁾		Se		grobe rote Blättchen mit grünem Glanz	206-208
XIII		CH=CH		dunkelgrüne glänzende feine Nadeln	192-194
XIV	Se	O	C ₂ H ₅	dunkelrote glänzende sternförmige Kristalle	196-197
XV		S		tiefdunkelgrünes Kristallpulver	217-219
XVI		Se		dunkelrotes Kristallpulver mit grünem Metallglanz	213-214
XVII		CH=CH		dunkelgrünes glänzendes Kristall- pulver mit Goldglanz	224-226
XVIII ⁶⁾	CH=CH	O	C ₂ H ₅	dunkelrote feine Nadeln	183-187
XIX ^{6,1)}		S		orangerote Nadelbüschel mit grünem Glanz	174-176
XX ¹⁾		Se		dunkelrote Nadeln mit grünem Glanz	191-193
XXI		CH=CH		dunkelgrünblaue glänzende Nadeln	181-183
XXII	S	O	(CH ₂) ₃ - SO ₃ H	oranges Kristallpulver	317-319
XXIII	—	O	—	gelbe Nadeln	264-265
XXIV	—	S	—	rotglänzende kleine Blättchen	232-234
XXV	—	Se	—	dunkelrote glänzende Kristalle	265-268
IV				orange feine Nadeln	213-214

s. Formel Seite 3

Ausbeute 6,4 g (73% d. Th.)

C₁₀H₈O₄N₂ · H₂O (238,2) ber.: N 11,76;
gef.: N 11,94.Nach dem Umkristallisieren aus Essigsäureäthylester und 30stündigem Trocknen im
Vakuum bei 70°:C₁₀H₈O₄N₂ (220,2) ber.: N 12,72;
gef.: N 12,71

Tabelle 2
 Trimethincyanine


Lösungsfarbe in Methanol	Maxima (m μ)		Summenformel	Mol.-Gew.
	Absorpt.	Sensibil.		
gelb	457	495	C ₂₀ H ₁₅ N ₃ O ₂	329,3
gelborange	494	530	C ₂₀ H ₁₅ N ₃ OS	445,4
gelborange	499	540	C ₂₁ H ₁₅ N ₃ OSe	392,3
rot mit Violetstich	510	580	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O	339,4
gelb	469	510	C ₂₀ H ₁₅ N ₃ OS	345,4
orange	507	550	C ₂₀ H ₁₅ N ₃ S ₂	361,5
orange	511	555	C ₂₀ H ₁₅ N ₃ SSe	408,4
violettrot	522	590	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ S	355,4
gelb	473	520	C ₂₀ H ₁₅ N ₃ OSe	392,3
orange mit Rotstich	511	560	C ₂₀ H ₁₅ N ₃ SSe	408,4
orange mit Rotstich	518	565	C ₂₀ H ₁₅ N ₃ Se ₂	455,3
violettrot	527	595	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ Se	402,3
gelb	452	580 ¹¹⁾	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O	339,4
orange	484	620 ¹¹⁾	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ S	355,4
rotorange	487	630 ¹¹⁾	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ Se	402,3
dunkelrot mit Violetstich	524	660 ¹¹⁾	C ₂₄ H ₁₈ N ₃	349,4
gelb	469	510	C ₂₁ H ₁₇ N ₃ O ₄ S ₂	439,5
gelb	442	495	C ₂₆ H ₁₉ ClN ₄ O	438,9
gelborange	480	530	C ₂₆ H ₁₉ ClN ₄ S	454,9
gelborange	483	535	C ₂₆ H ₁₉ ClN ₄ Se	501,9
gelb	465	510	C ₂₆ H ₁₉ O ₃ N ₃	421,4

Die gelbe Lösung des Säureoxims in Pyridin färbt sich auf Zugabe von Benzoylchlorid intensiv orange. Die Färbung ist unbeständig und schlägt bald nach grünbraun um; wir konnten daher ihren Träger nicht in Substanz isolieren.

Benzselenazolyl-(2)-brenztraubensäureoxim

XXVII: a) Benzselenazolyl-(2)-brenztraubensäure-äthylester: Zu einer Lösung von 15,6 g Kalium in einer Mischung aus 100 ml absol. Äther und 70 ml absol. Äthanol werden

Tabelle 2 (Fortsetzung)

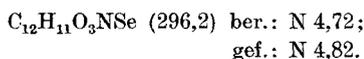
Analysen

Nr.	N	C	H	S
VI	ber. 12,76 gef. 12,91	ber. 72,93 gef. 72,95	ber. 4,59 gef. 4,92	
VII	ber. 12,16 gef. 12,34	ber. 69,54 gef. 69,34	ber. 4,37 gef. 4,53	
VIII	ber. 10,71 gef. 10,52	ber. 61,23 gef. 61,03	ber. 3,85 gef. 3,58	
IX	ber. 12,38 gef. 12,49	ber. 77,86 gef. 78,29	ber. 5,65 gef. 5,26	
X	ber. 12,16 gef. 12,06	ber. 69,54 gef. 69,42	ber. 4,37 gef. 4,52	ber. 9,28 gef. 9,37
XI ¹⁾	ber. 11,62 gef. 11,65	ber. 66,45 gef. 66,58	ber. 4,18 gef. 4,37	
XII ¹⁾	ber. 10,28 gef. 10,24	ber. 58,82 gef. 58,64	ber. 3,72 gef. 4,12	
XIII	ber. 11,82 gef. 11,90	ber. 74,33 gef. 74,36	ber. 4,81 gef. 4,73	
XIV	ber. 10,71 gef. 10,74	ber. 61,23 gef. 61,25	ber. 3,85 gef. 3,53	
XV	ber. 10,28 gef. 9,99	ber. 58,82 gef. 58,16	ber. 3,72 gef. 3,61	
XVI	ber. 9,22 gef. 9,22	ber. 52,76 gef. 52,69	ber. 3,32 gef. 3,58	
XVII	ber. 10,44 gef. 10,47	ber. 65,67 gef. 66,33	ber. 4,25 gef. 4,30	
XVIII ⁶⁾	ber. 12,38 gef. 12,56	ber. 77,86 gef. 78,46	ber. 5,04 gef. 5,38	
XIX ^{6.1)}	ber. 11,82 gef. 12,17	ber. 74,34 gef. 74,00	ber. 4,82 gef. 4,79	
XX ¹⁾	ber. 10,44 gef. 10,48	ber. 65,67 gef. 65,21	ber. 4,26 gef. 4,60	
XXI	ber. 12,03 gef. 12,01			
XXII	ber. 9,56 gef. 9,52	ber. 57,39 gef. 57,51	ber. 3,89 gef. 3,82	ber. 14,59 gef. 14,52
XXIII	ber. 12,76 gef. 12,68	ber. 71,14 gef. 71,44	ber. 4,36 gef. 4,29	
XXIV	ber. 12,31 gef. 12,37			ber. 7,05 gef. 7,14
XXV	ber. 11,16 gef. 11,18	ber. 62,22 gef. 62,13	ber. 3,81 gef. 4,10	
IV	ber. 9,97 gef. 10,07	ber. 74,10 gef. 74,11	ber. 4,54 gef. 4,65	

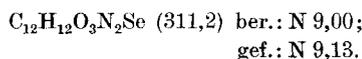
bei 0° 29,2 g Oxalsäure-diäthylester und 10 Minuten später 39,4 g 2-Methyl-benz-selenazol gegeben. Nach kurzer Zeit fällt ein gelber körniger Niederschlag aus. Man läßt 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, saugt dann ab, wäscht den Niederschlag mit Äther trocken und verrührt ihn mit 500 ml 10proz. Essigsäure.

Der dabei gebildete Ester XXVII wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und als Rohprodukt weiter verwendet.

Aus Äthanol gelbe feine Nadelbüschel vom Schmp. 193°. Aus Chloroform/Petroläther gelbe sechseckige Blättchen vom Schmp. 215°.



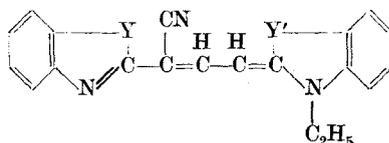
XXVIII: b) Benz-selenazolyl-(2)-brenztraubensäure-äthylester-oxim: 37g XXVII, 9,5 g Hydroxylamin-hydrochlorid und 14 g wasserfreies Kaliumacetat werden unter Zusatz eines Tropfens Eisessig in 250 ml Methanol unter Rückfluß 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen gießt man in 2,8 l Eiswasser. Das in weißen Flocken abgeschiedene Esteroxim XXVIII wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Aus Essigester gelbe rhomboedrische Kristalle vom Schmp. 159–161°. Ausbeute 18 g (46% d. Th.)



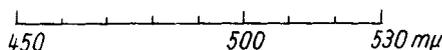
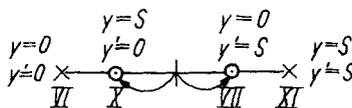
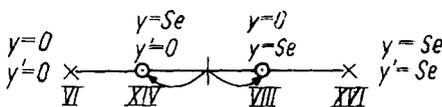
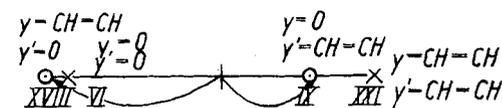
XXIX: c) Benz-selenazolyl-(2)-brenztraubensäureoxim: 18,6g XXVIII werden in 500 ml Äther suspendiert und mit 60 ml einer Lösung von 4,6 g Na in 100 ml absolutem Alkohol versetzt. Nach 5 Minuten werden noch 8 ml Wasser hinzugefügt. Im Laufe von etwa 20 Minuten scheidet sich ein öliger Niederschlag ab, der durch Umschütteln an den Gefäßwänden verteilt, und durch Verreiben kristallin wird. Nach weiteren 10 Minuten wird abgesaugt und mit Äther trocken gewaschen. Die so erhaltene Substanz wird mit 100 ml 10proz. Essigsäure 15 Minuten lang verrieben. Das gebildete Säureoxim wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausbeute 21,8 g (63% d. Th.). Gelbe Nadeln aus Wasser, die nach 24stündigem Trocknen im Vakuum bei 70° ein Zersetzungsintervall von 143–145° zeigen.

Tabelle 3

Verschiebung der Absorptionsmaxima der Farbstoffe:



in Abhängigkeit von der Basizität der verwendeten Heterokerne und der Stellung des CN-Substituenten in der chromophoren Kette.



$C_{10}H_8N_2O_3Se$ (283,1) ber.: N 9,89;
gef.: N 10,07.

Ihre Lösung in Pyridin färbt sich auf Zugabe von Acetanhydrid oder Benzoylchlorid tief orange.

[1-Phenyl-5-chlor-benzimidazolyl-(2)]-brenztraubensäureoxim

XXX: a) [1-Phenyl-5-chlor-benzimidazolyl-(2)]-brenztraubensäure-äthylester: Zu einer Lösung von 15,6 g Kalium in einer Mischung aus 100 ml absolutem Äther und 70 ml absolutem Äthanol werden bei 0° 14,6 g Oxalsäure-diäthylester gegeben und 10 Minuten später eine Lösung von 24,4 g 1-Phenyl-5-chlor-2-methyl-benzimidazol in 100 ml absolutem Äthanol hinzugegeben. Nach 4tägigem Aufbewahren bei Raumtemperatur saugt man den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Äther trocken und verrührt mit 250 ml 20proz. Essigsäure. Der dabei in Freiheit gesetzte Ester (XXX) wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Aus Essigester Schmp. 161–164°.

Ausbeute 21,8 g (63% d. Th.)

$C_{18}H_{15}O_3N_2Cl$ (342,8) ber.: N 8,17;
gef.: N 8,33.

XXXI: b) [1-Phenyl-5-chlor-benzimidazolyl-(2)]-brenztraubensäure-äthylester-oxim: 45 g XXX, 14,6 g wasserfreies Kaliumacetat, 10,2 g Hydroxylamin-hydrochlorid und 2 Tropfen Eisessig werden mit 270 ml Methanol 4 Stunden unter Rückfluß gekocht; der abgeschiedene Kristallbrei wird nach Beendigung der Reaktion abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Aus Essigester farblose Blättchen vom Schmp. 193–197°.

Ausbeute 41 g (87% d. Th.)

$C_{18}H_{16}O_3N_3Cl$ (357,8) ber.: N 11,74;
gef.: N 11,82.

XXXII: c) [1-Phenyl-5-chlor-benzimidazolyl-(2)]-brenztraubensäureoxim: Man versetzt die Suspension von 32,3 g XXXI in 500 ml Äther mit 200 ml einer Lösung von 2,3 g Na in 100 ml Äthanol und in Abständen von 5 Minuten 3mal mit je 5 ml Wasser, wobei nach jeder Zugabe geschüttelt und angerieben wird. Nach 45 Minuten wird die kristalline Fällung abgesaugt, mit Äther gewaschen und mit 200 ml 10proz. Essigsäure 15 Minuten lang verrieben. Das abgesaugte Säureoxim wird mit wenig Wasser gewaschen, aus Essigester umkristallisiert und im Vakuum 3 Tage bei 100° getrocknet. Farblose Blättchen, Schmp. 156–160° (Zers.)

Ausbeute 27 g (92% d. Th.)

$C_{16}H_{12}O_3N_3Cl$ (329,8) ber.: N 12,74; gef.: N 12,84;
ber.: Cl 10,75; gef.: Cl 10,77.

Die Darstellung des Benzthiazolyl-(2)-brenztraubensäure-oxims (XXXIII) und des Chinolyl-(2)-brenztraubensäureoxims (XXXIV) erfolgte nach den Angaben von BORSCHÉ und DOELLER³⁾.

B. Darstellung der Farbstoffe

Farbstoff IV (Tab. 2): 2,5 g Dibenzoxazolylmethan und 4,5 g [2-Acetanilido-vinyl]-3-äthyl-benzoxazol-p-toluolsulfonat werden in einer Mischung aus 30 ml Pyridin und 10 ml Acetanhydrid 4 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird in Wasser gegossen, der abgeschiedene Farbstoff mit wenig heißem Methanol verrieben, abgesaugt und aus Aceton umkristallisiert.

Darstellung der Farbstoffe VI–XXI und XXIII–XXV (Tab. 2): 30 mMol der unter A. beschriebenen heterocyclisch substituierten Brenztraubensäureoxime XXVI, XXIX, XXXII, XXXIII und XXXIV werden mit je 30 mMol 3-Äthyl-2-[2-phenylimino-äthyliden]-2,3-dihydro-benzthiazol, 3-Äthyl-2-[2-phenyliminoäthyliden]-2,3-dihydro-benzselenazol und den entsprechenden [2-Acetanilido-vinyl]-äthyl-jodiden des Benzoxazols und Chinolins-(2) in 45 ml Acetanhydrid und 15 ml Pyridin 6 Minuten unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird in Wasser gegossen, wobei sich der Farbstoff meist schmierig abscheidet. Es wird dekantiert und der Rohfarbstoff mit wenig Methanol auf dem Wasserbad erwärmt, wobei Kristallisation eintritt. Die Umkristallisation erfolgt aus Aceton.

Die Farbstoffe zeigen in alkoholischer und ätherischer Lösung im sichtbaren Gebiet des Spektrums eine zweite¹²⁾ mehr oder weniger stark ausgeprägte Absorptionsbande, die etwa 10–20 m μ kurzwelliger als die Hauptbande liegt. Bei Zugabe von verdünnter Salzsäure zur Farbstofflösung vertieft sich die Farbe; die beiden Absorptionsbanden verschwinden und es bildet sich ein neues langwelliger gelegenes Absorptionsmaximum aus (in Methanol + HCl bei Farbstoff VI 460 m μ , XII: 530 m μ , XVI: 535 m μ , XX: 575 m μ , XXV: 510 m μ).

Darstellung der Farbstoffe des Typs XXII (Tab. 2).

Hierzu werden 30 mMol der beschriebenen Brenztraubensäureoxime XXVI, XXIX, XXXII, XXXIII und XXXIV mit den 2-Acetanilidovinyl-3-sulfonylalkylbetainen¹³⁾ des Benzoxazols, Benzthiazols und des Benzselenazols (je 30 mMol) in einer Mischung aus 40 ml Acetanhydrid und 25 ml Pyridin 7 Minuten unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird mit 300–400 ml Äther verdünnt, wobei sich das Pyridinsalz der Farbstoffsulfonsäure ausscheidet. Es wird 40 Minuten bei Zimmertemperatur stehengelassen, abgesaugt, und der Farbstoff mit Äther nachgewaschen.

Zur Überführung des Salzes in die freie Sulfonsäure und zur Reinigung löst man es in eiskalter konz. Salzsäure und verdünnt mit Wasser unter Eiskühlung. Der kristallin abgeschiedene Farbstoff wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Methanol umkristallisiert.

¹¹⁾ Die bei den Farbstoffen XVIII, XIX, XX, XXI angegebenen Werte geben die langwellige Sensibilisierungsgrenze an. Die Sensibilisierungsmaxima sind bei diesen Farbstoffen nicht scharf ausgeprägt.

¹²⁾ Die aus XXXII hergestellten Farbstoffe zeigen nur eine Absorptionsbande.

¹³⁾ Die Herstellung der quartären Betainsalze der heterocyclischen Basen erfolgte nach der von HELBERGER und Mitarb.⁵⁾ für z. B. Pyridin und Chinaldin beschriebenen Methode.

Frankfurt/Main, Wissenschaftliches Laboratorium der ADOX-Fotowerte Dr. C. Schleussner GmbH.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. August 1962.