

Untersuchungen über polykondensierte Trimethinfarbstoffe*.

Von

M. Pailer und Editha Renner-Kuhn.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 24. Februar 1954.)

Es wird die Darstellung höher molekularer Trimethinfarbstoffe der allgemeinen Formel III beschrieben. Die Auftrennung des Farbstoffgemisches erfolgte chromatographisch. Von den einzelnen Farbstoffen wurden die Absorptionsmaxima bestimmt, die sich nur sehr wenig unterscheiden.

Aus verschiedenen Gründen schien uns die Darstellung von leichtlöslichen Trimethinfarbstoffen höheren Molekulargewichtes interessant. Es sollten polykondensierte Farbstoffe vom Typ I dargestellt werden. Als Ausgangsmaterial wählten wir Di-(1-methyl-benzthiazolyl-4) (II). Das Dijodäthylat dieser Verbindung wurde mit einem Überschuß von Orthoameisensäureäthylester in der üblichen Weise zu Trimethinfarbstoffen der allgemeinen Formel III kondensiert. Es bildeten sich dabei erwartungsgemäß Farbstoffe verschiedener Molekülgröße. Im Chromatogramm trat eine Aufspaltung des Farbstoffgemisches in gleichfarbige Schichten ein, die verschiedenen Polykondensationsgraden entsprachen. Der Polykondensationsgrad P läßt sich durch indirekte „Endgruppen“-analyse bestimmen, und zwar aus dem Jodgehalt. Die Berechnung erfolgt nach der Formel:

$$P = \frac{100 - (\% J)}{\frac{m(\% J)}{J} - 100}$$

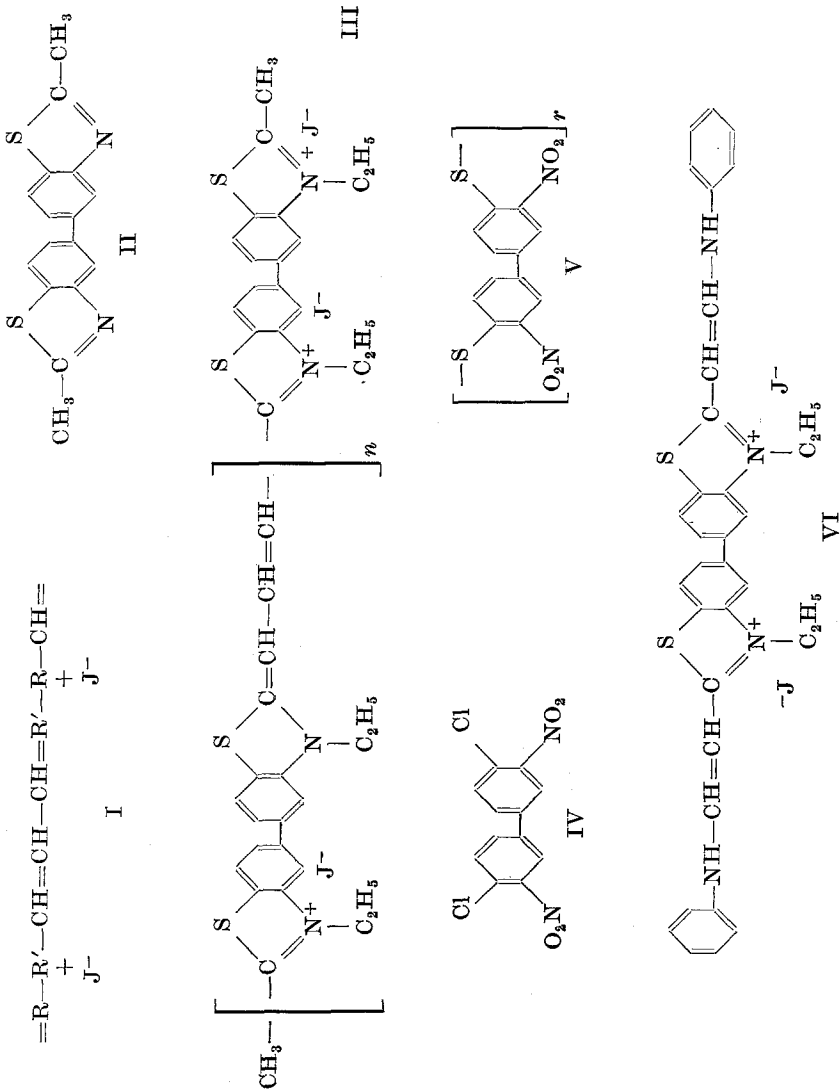
m = Molgewicht der monomeren Einheit, J = Atomgewicht von Jod.

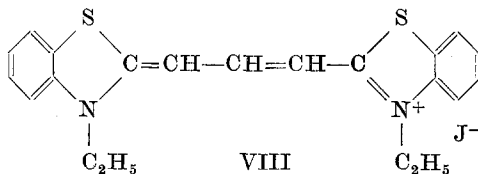
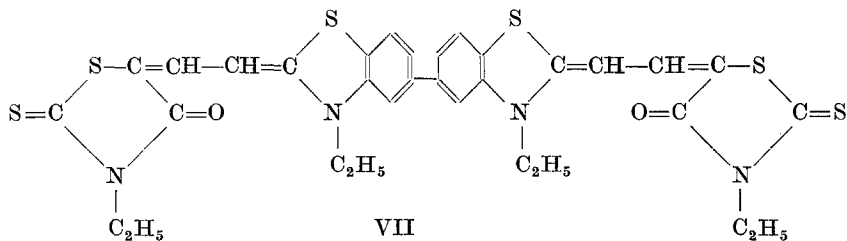
Mit Hilfe dieser Gleichung kann man nun sowohl an den chromatographisch getrennten Schichten den Grad der Kondensation feststellen,

* Herrn Prof. Dr. L. Ebert zum 60. Geburtstag gewidmet.

als auch an Rohsubstanzen einen mittleren Polykondensationsgrad berechnen.

Die Unterschiede zwischen den Jodgehalten der einzelnen Polymerhomologen werden naturgemäß mit zunehmendem Kondensationsgrad kleiner. In dem Maße, als sich die $d(\% J)$ -Werte der Fehlergrenze der Analysenmethode nähern, wird P ungenauer. Durch eine einfache Fehlerrechnung läßt sich indes zeigen, daß für die bei unseren Produkten





auftretenden Polykondensationsgrade ($P_{\max.} = 6$) diese Berechnungsform wohl als eindeutig anzusehen ist.

Es wurden aus den Chromatogrammen Schichten mit Jodgehalten von 34,5%, 31,4% und 30,0% isoliert, was Polykondensationsgraden von 2, 3 und 4 entspricht. Der mittlere Polykondensationsgrad \bar{P} lag bei einem Kondensationsansatz von 10 Molen Orthoameisenester und 1 Mol Dijodäthylat der Verbindung II in Alkohol bei 4,2 (Triäthylamin als Kondensationsmittel). In Pyridin erhielten wir mit Triäthylamin als Kondensationsmittel Farbstoffe von $\bar{P} = 5,8$. Die Verwendung von Essigsäureanhydrid als Kondensationsmittel verschlechterte die Gesamtausbeute und lieferte ein Farbstoffgemisch vom $\bar{P} = 3,9$.

Mit Hilfe der Gleichung

$$M = P \cdot m + J$$

(P = Polykondensationsgrad, m = Molgewicht der monomeren Einheit, J = Atomgewicht Jod) läßt sich das mittlere Molgewicht (M) berechnen. Bei der in Pyridin durchgeführten Kondensation erhielten wir ein Produkt vom mittleren Molgewicht 2950.

Sämtliche erhaltenen Farbstoffe waren in Alkohol gut, in Wasser relativ gut löslich.

Von den einzelnen Polymerhomologen wurden in methylalkoholischer Lösung Spektren aufgenommen. Die Maxima lagen durchwegs zwischen 575 $m\mu$ und 580 $m\mu$. Das Gebiet der Absorption ist gegenüber dem des einfachen Benzthiazolfarbstoffes (VIII) nur unwesentlich verschoben. Ebenso ist die Grünlücke vorhanden.

Ein vom Dijodäthylat der Verbindung II hergestellter Merocyaninfarbstoff erwies sich als sehr schwer löslich. (Näheres im experimentellen Teil.)

Das als Ausgangsmaterial verwendete Di-(1-methylbenzthiazolyl-4) (II) wurde auf folgendem Wege dargestellt:

Aus 3,3'-Dinitro-4,4'-dichlordiphenyl (IV) (aus Dinitrobenzidin durch *Sandmeyer*-Reaktion erhalten) wurde durch Kochen mit Natriumpolysulfid in alkoholischer Lösung ein gelbes Polysulfid (V) gefällt, das schon *H. Hodgson* und *P. Holt*¹ als Zwischenprodukt bei der Darstellung von 3,3'-Dinitro-4,4'-dimethylthiol-diphenyl erhalten hatten. Die Reduktion der Nitrogruppe wurde in Eisessig mit Zinkstaub und konz. Salzsäure durchgeführt. Dabei wurde gleichzeitig die S—S-Bindung gesprengt und das Mercaptan als Zinksalz isoliert. Der Ringschluß zum Thiazol (II) wurde mit Acetanhydrid erreicht. Während sich beim Kochen mit Äthyljodid am Rückflußkühler nur ein Monojodäthylat bildete, wurden beim Erhitzen im Einschlußrohr auf 140° beide Stickstoffe quaternisiert.

Experimenteller Teil.

Reduktion des Polysulfids V zum 3,3'-Diamino-4,4'-dithioldiphenyl: 47 g des Polysulfids V wurden in 250 ml Eisessig unter Erwärmen gelöst und abwechselnd portionenweise 80 g Zinkstaub und 100 ml konz. HCl innerhalb 1 Std. eingetragen. Die Flüssigkeit geriet hierbei ins Sieden und die Zugabe von Zinkstaub und Säure wurde so reguliert, daß die Reaktion nicht zu stürmisch wurde. Zuletzt wurde 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht, heiß vom überschüssigen Zinkstaub abfiltriert und das Filtrat in dünnem Strahl unter Rühren in 5 l kaltes Wasser gegossen. Es fiel sofort die weiße Zinkverbindung aus. Nach 1- bis 2tägigem Stehen wurde dekantiert, die Zinkverbindung abfiltriert, mit Wasser und Alkohol gewaschen und bei 60° im Vak. getrocknet. Ausbeute 35 g, das sind 74,4% d. Th.

$C_{12}H_{10}N_2S_2Zn$. Ber. Zn 20,9. Gef. Zn 20,4.

Ringschluß zum Di-(1-methyl-benzthiazolyl-4) (II): 34 g Zinkverbindung wurden mit 200 ml Benzol und 200 ml Acetanhydrid 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel und das überschüssige Acetanhydrid wurden im Vak. verdampft und der Rückstand durch Schütteln mit $CHCl_3$ und 5%iger NaOH in Lösung gebracht. Die wäßr. Schicht wurde 5mal mit je 40 ml $CHCl_3$ ausgeschüttelt, die vereinigten $CHCl_3$ -Lösungen mit Kalziumchlorid getrocknet, das Lösungsmittel verdampft und der zähflüssige Rückstand an der Hochvakuumpumpe destilliert. Bei 190 bis 200° ging ein farbloses Öl über, das alsbald erstarrte und bei 190° resublimiert wurde. Umkristallisiert aus $CHCl_3$ und Äther, weiße Schuppehen vom Schmp. 208°. Ausbeute 16,3 g, das sind 51% d. Th.

$C_{16}H_{12}N_2S_2$. Ber. C 64,8, H 4,05, N 9,3. Gef. C 64,8, H 4,1, N 9,0.

Di-(1-methyl-benzthiazolyl-4)-dijodäthylat: 10 g (II) wurden mit 17 g Äthyljodid im Einschlußrohr 4 Tage auf 140° erhitzt. Das gebildete Jod-

¹ *H. Hodgson* und *P. Holt*, J. Chem. Soc. London 1937, 37.

äthylat wurde mit Aceton aus dem Rohr gespült, abgesaugt und zuerst aus Wasser und dann aus Eisessig umkristallisiert. Hellgelbe Nadeln. Schmp. 237° (Zers.). Ausbeute 14,7 g, das sind 87% d. Th.

$C_{20}H_{22}N_2S_2J_2$. Ber. J 41,8. Gef. J 41,6.

Polykondensation zu dem Farbstoffgemisch der Formel III.

4 g Dijodäthylat wurden in 50 ml heißem Alkohol gelöst und mit 14 g Orthoameisensäureäthylester und 0,5 ml Triäthylamin versetzt. Nach 5stündigem Kochen war die Lösung undurchsichtig schwarzrot. Die heiße Lösung wurde filtriert. Nach Stehen des Filtrats über Nacht im Eisschrank hatte sich ein Teil des Farbstoffes als schwarzgrün schillerndes, kristallinisches Pulver abgeschieden (2,9 g). Der Rest wurde mit Äther gefällt, abgesaugt, in wenig Alkohol aufgenommen und durch Zugabe einer kleinen Menge gesättigter KJ-Lösung zur Kristallisation gebracht (0,4 g). Ausbeute 3,3 g.

Chromatogramm: Aluminiumoxyd nach *Brockmann*, Lösungsmittel $CHCl_3$, entwickeln mit $CHCl_3$ -Alkohol-Gemischen (bis 5% Alkohol).

Bei der Auftrennung unseres Farbstoffgemisches wurden sieben rote Schichten beobachtet: Die Schichten wurden mechanisch getrennt, die untersten drei nochmals chromatographiert und die einzelnen Farbstoffe eluiert. Aus der Chloroformlösung wurde die reine Komponente durch Zusatz von Äther ausgefällt. Auf diese Weise wurden aus insgesamt 0,65 g eingesetztem Rohprodukt 0,4 g der Schicht 5, 0,08 g der Schicht 6 und 0,06 g der Schicht 7 gewonnen.

Berechnung der Polykondensationsgrade aus dem Jodgehalt der einzelnen Schichten.

| | |
|--------------|---------------------------|
| Schicht 7: | Gef. J 34,5. Ber. P 1,98. |
| Schicht 6: | Gef. J 31,4. Ber. P 3,2. |
| Schicht 5: | Gef. J 30,0. Ber. P 4,3. |
| Rohsubstanz: | Gef. J 30,1. Ber. P 4,2. |

Eine genaue Bestimmung des Polykondensationsgrades der weiteren Schichten war aus Substanzmangel nicht möglich. Die restlichen Schichten wurden nach mechanischer Trennung mit Methanol eluiert und von allen Farbstoffen in methanol. Lösung Spektren aufgenommen.

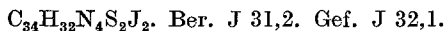
Absorptionsmaxima: Schicht 1: 581 $m\mu$, Schicht 2: 583 $m\mu$, Schicht 3: 578 $m\mu$, Schicht 4: 577 $m\mu$, Schicht 5: 575 $m\mu$, Schicht 6: 576 $m\mu$, Schicht 7: 575 $m\mu$.

Polykondensation in Pyridin: Die Reaktion verlief analog der obigen. Der Jodgehalt der Rohsubstanz betrug 29,1%, was einem mittleren Polykondensationsgrad von 5,8 entspricht. Aus 5 g Dijodäthylat wurden 3,7 g rohes Farbstoffgemisch erhalten.

Darstellung eines Merocyaninfarbstoffes aus dem Dijodäthylat von II.

Di-(1-anilidovinyl-benzthiazolyl-4)-dijodäthylat (VI): 4 g Dijodäthylat wurden mit 4 g Äthylisofomanilid auf 130° erhitzt. Nach $\frac{1}{2}$ stünd. Erhitzen wurde erkalten gelassen und mit Äther ein braunes Produkt gefällt, das aus viel Methanol umkristallisiert wurde. Nebenbei entstandener Farbstoff

bleibt dabei in Lösung. Gelbe Nadelchen. Schmp. 271° (Zers.). Ausbeute 1,85 g, das sind 35% d. Th.



Di-(N-äthyl-benzthiazolyl-4)-1,1'-di-(N-äthylrhodanin)-merocyanin (VII). 1,8 g (VI) wurden in 20 ml Pyridin mit 1 g N-Äthylrhodanin 1 Std. unter Rückfluß gekocht. Die Lösung färbte sich tiefviolett. Beim Stehen im Eisschrank fällt ein braunviolettes Produkt aus; glänzende Blättchen aus Pyridin. Schmp. 167°. Ausbeute 1,1 g, das sind 55% d. Th. Absorptionsmaximum: 552 m μ .

Die Analysen wurden von Dr. G. Kainz im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Institutes ausgeführt.