

Merocyaninfarbstoffe aus 1,2,4-Triazin

Von

Engelbert Kiša und Jaromír Hadáček

Vom Lehrstuhl für organische Chemie der Universität Brünn
(Brno, ČSSR)

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 21. August 1968)

Hydrazinderivate von 1,2,4-Triazinen liefern mit Acetessigester Pyrazolonderivate. Diese kondensieren sich mit Salzen quartärer heterocyclischer Basen zu Merocyaninfarbstoffen. Darstellung und Spektren von drei Typen solcher Farbstoffe werden beschrieben.

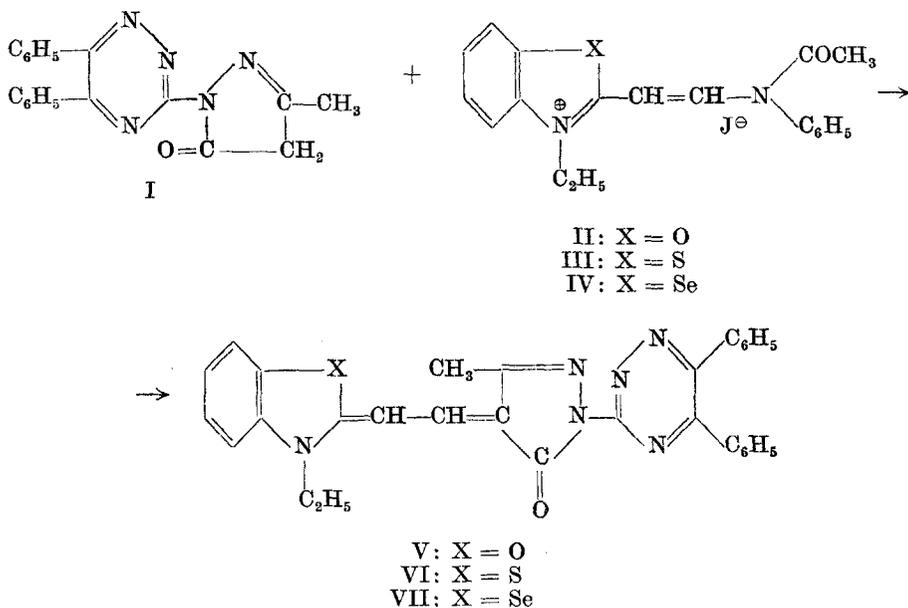
Hydrazine derivatives of 1,2,4-triazines with acetoacetic ester yield the corresponding pyrazolones. These condense with salts of quaternary heterocyclic bases to merocyanin dyes. The preparation and the spectra of three types of such dyes are described.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Reaktivität von 3-Hydrazinderivaten der asymm. Triazine haben wir unsere Aufmerksamkeit auf die Darstellung von Dimethinmerocyaninfarbstoffen mit einem 1,2,4-Triazinkern gelenkt. Als Ausgangsstoff wurde 1-[5,6-Diphenyl-1,2,4-triazinyl-(3)]-3-methyl-5-pyrazolon benutzt, das wir mit Salzen verschiedener quartärer heterocyclischer Basen umsetzten, und zwar: 2- β -Acetanilidovinyl-3-äthylbenzoxazoliumjodid¹, 2- β -Acetanilidovinyl-3-äthylbenzthiazoliumjodid², 2- β -Acetanilidovinyl-3-äthylbenzselenazolium-jodid³.

¹ A. W. Anish, U.S. Pat. 2 429 178 (1947); E. B. Komtt, U.S. Pat. 2 487 882 (1949).

² L. G. S. Brooker, F. L. White, G. H. Keyes, C. P. Smyth und P. F. Oesper, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 3192 (1941).

³ L. G. S. Brooker, G. H. Keyes, R. H. Sprague, R. van Dyke, E. van Lare, G. van Zandt, F. L. White, H. W. Cressman und S. G. Dent, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5332 (1951).



Die Ausbeuten und Schmelzpunkte der als Ausgangsstoffe benutzten Salze sind in folgender Tabelle angeführt:

Formel	Verbindung	Ausb., % d. Th.	Schmp., °C	Dargestellt nach
II	2- β -Acetanilidovinyl-3-äthylbenzoxazoliumjodid	93	213—215	1
III	2- β -Acetanilidovinyl-3-äthylbenzthiazoliumjodid	96	234—236	2
IV	2- β -Acetanilidovinyl-3-äthylbenzselenazoliumjodid	66	220—222	3

Die Elektronenspektren der dargestellten Farbstoffe zeigen sowohl im UV- als auch im sichtbaren Bereich die erwartungsgemäße bathochrome Verschiebung vom Sauerstoff- zu Selen-substituierten Heterocyclus^{4, 5}.

Wie aus den IR-Spektren ersichtlich, sind die C=O-Banden bei den Farbstoffen im Vergleich zu den quartären Basen zu höheren Werten verschoben, während bei den Aromaten-Banden eine Verschiebung zu niedrigeren Werten stattfindet.

⁴ J. Hadáček und D. Matulová, Publ. Fac. Sci. Univ. J. E. Purkyně Brno **462**, 161 (1965).

⁵ J. Čierník und A. Mistr, Coll. Czech. Chem. Comm. **31**, 4669 (1966).

Verbindung	C=O, K	C=O, K	C=C Aromat., K
I	1735		1545
II	1720	1648	1583
III	1720	1646	1587
IV		1635	1593
V		1696	1560
VI		1692	1569
VII		1697	1575

Experimenteller Teil

Die IR-Spektren wurden auf dem Zeiss-Jena Spektralphotometer UR 10 in Nujol aufgenommen.

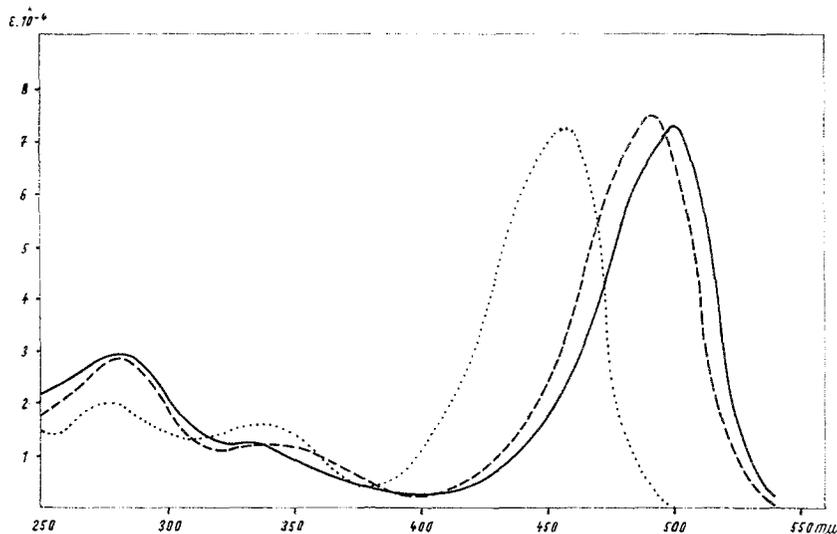


Abb. 1. Spektren. ····· V, Konz. $1,25 \cdot 10^{-5} m$. - - - - VI, Konz. $1 \cdot 10^{-5} m$;
— VII, Konz. $1 \cdot 10^{-5} m$

Das UV und sichtbare Gebiet der Spektren wurden auf dem Zeiss-Jena Universalspektrophotometer VSU 1 in Äthanol gemessen. Konzentration s. Abb. 1, 1 cm-Küvetten.

1-[5,6-Diphenyl-1,2,4-triazinyl-(3)]-3-methyl-5-pyrazolon (I)

Zu 0,004 Mol 3-Hydrazino-5,6-diphenyl-1,2,4-triazin (Schmp. 171—175°) werden unter ständigem Rühren 0,009 Mol Acetessigester zugegeben. Die Reaktionsmischung erwärmt sich, sie wird für weitere 2 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt und das so erhaltene Pyrazolon abgesaugt, 2mal mit Äther

gewaschen und aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 73% d. Th., Schmp. 138—140°.

$C_{19}H_{15}N_5O$. Ber. C 69,29, H 4,59, N 21,26.
Gef. C 68,99, H 4,77, N 20,98.

1-[5,6-Diphenyl-1,2,4-triazinyl-(3)]-3-methyl-4-[3-äthylbenzoxazolyliden-2-äthandryliden]-5-pyrazolon (V)

0,001 Mol 2- β -Acetanilidovinyl-3-äthylbenzoxazoliniumjodid und 0,001 Mol I wurden in absolutem Äthanol unter Zugabe von 0,5 ml Triäthylamin gelöst. Die verfärbte Reaktionsmischung wurde 70 Min. bei 80—90° erwärmt. Nach beendeter Reaktion wurde das Produkt abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 80% d. Th., Schmp. 318—320°.

$C_{30}H_{24}N_6O_2$. Ber. C 71,98, H 4,83, N 16,79.
Gef. C 71,65, H 4,96, N 16,93.

1-[5,6-Diphenyl-1,2,4-triazinyl-(3)]-3-methyl-4-[3-äthylbenzthiazolyliden-2-äthandryliden]-5-pyrazolon (VI)

Die Darstellung erfolgt in gleicher Weise wie die der Verbindung V. Zur Vollendung der Reaktion genügt eine kürzere Erwärmungsdauer. Ausb. 85% d. Th., Schmp. 314—318°.

$C_{30}H_{24}N_6OS$. Ber. C 69,74, H 4,68, N 16,27.
Gef. C 69,34, H 4,73, N 16,35.

1-[5,6-Diphenyl-1,2,4-triazinyl-(3)]-3-methyl-4-[3-äthylbenzselenazolyliden-2-äthandryliden]-5-pyrazolon (VII)

Die Darstellung ist gleich der für V mit kürzerer Erwärmungsdauer. Ausb. 82% d. Th., Schmp. 308°.

$C_{30}H_{24}N_6OSe$. Ber. C 63,94, H 4,29, N 14,91.
Gef. C 63,77, H 4,42, N 14,77.