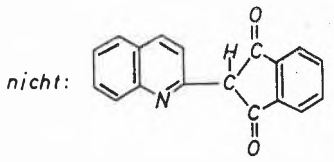
Über Neutrocyanine

Von O. Riester

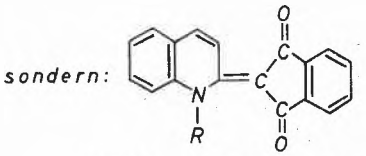
Agfa Aktiengesellschaft, Leverkusen

Als Neutrocyanine bezeichnen wir nicht-ionogene Polymethinfarbstoffe. Sie zeigen bei der Elektrophorese keine Wanderung, im Gegensatz zu den basischen Cyaninen und zu den Azidocyaninen, von denen ein Teil auch Oxonole genannt wird.

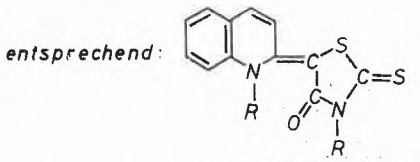
Das schon im Jahre 1882 von Jacobsen gefundene Chinolingelb wurde lange Zeit als Chinophthalon I formuliert. Wizinger postulierte aber die Formel mit einer Doppelbindung zwischen beiden Zyklen, und Richard Kuhn hat durch Alkylieren am Ringstickstoff bewiesen, daß die Farbigkeit dieser Verbindung nur mit der Formel II vereinbar ist.



Chinophthalon

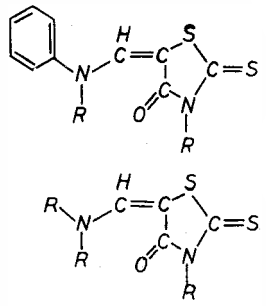


R=H Chinolingelb

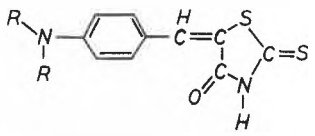


Merocyanin

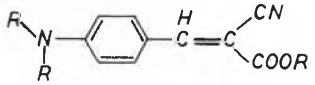
Aus dieser Erkenntnis ergibt sich eine Brücke zu den von Kendall und von Brooker synthetisierten Merocyaninen, die demnach Analoge des Chinolingelbs sind. Die Merocyanine und ebenso deren Vinylenhomologe erwiesen sich als Sensibilisatoren für photographische Halogensilberemulsionen und wurden deshalb in der Industrie weiterentwickelt.



Hemioxonole

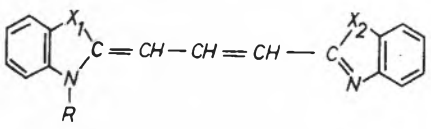


Feigls Reagens

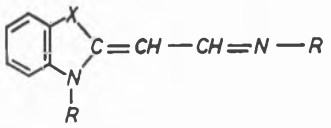


Cellitongelb

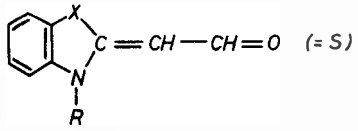
Es ergab sich weiter, daß der basische Teil des Moleküls auch ein einfaches Amin sein kann. Die Farbstoffe dieser Untergruppe wurden als Hemioxonole bezeichnet. Ebenfalls zu den Neutrocyaninen gehört das schon lange bekannte Feigls Reagens und einige Cellitone-Gelbfarbstoffe. Aus den letzteren ergab sich, daß auch der azide Ring durch eine offene Gruppierung ersetzt werden kann.



„entquarternierte" Cyanine



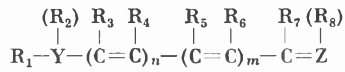
ω-Aldehydanile



ω-(Thio) Aldehyde

Die sogenannten entquarternierten Cyanine sowie die ω-Aldehyde und deren Anile fallen ebenfalls unter den Begriff Neutrocyanine. Als allgemeine Formel für diese Farbstoffgruppe kann folgende dienen:

Allgemeine Formel der Neutrocyanine

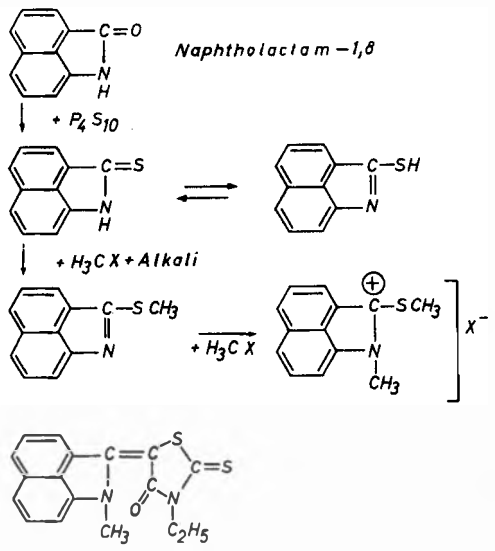


Y und Z = N, O, S, Se

$R_6 + R_7$-Ring	=	Hemioxonole
$R_2 + R_3$, $R_6 + R_7$-Ring	=	Merocyanine
$R_2 + R_3$, $R_7 + R_8$-Ring	=	entquarternierte Cyanine
$R_2 + R_3$-Ring	=	ω-Aldehyd (-Anile)
$R_3 + R_4$-Benzolring	=	Phenyloge

Eine ungeradzahlige Polymethinkette erstreckt sich zwischen zwei Heteroatomen, von denen eines alle Valenzen betätigt, während das andere ungesättigt ist. Durch Ringschluß zwischen den Resten R ergeben sich dann die verschiedenen Untergruppen. Von den Merocyaninen sind solche, die den Oxazol-, Thiazol- usw. -Ring enthalten, wohlbekannt.

Einen neuen Ringschluß haben wir ausgehend vom Naphtholactam (Naphthostyril) bereits 1936 bis 1942 auf folgendem Wege erhalten:



In dieser Untersuchung sollen zunächst solche Neutrocyanine verglichen werden, die den Rhodaninring, im folgenden kurz als ® bezeichnet, enthalten. An seiner Stelle wurden zwar auch andere Gruppierungen mit aktiven Methylengruppen in die entsprechenden Neutrocyanine übergeführt. Jedoch sollen diese letzteren, vor kurzem auch von DOKUNICHIN und Mitarbeitern auf einem sehr ähnlichen Wege erhaltenen Neutrocyanine aus dem Naphtholactam hier außer Betracht bleiben.

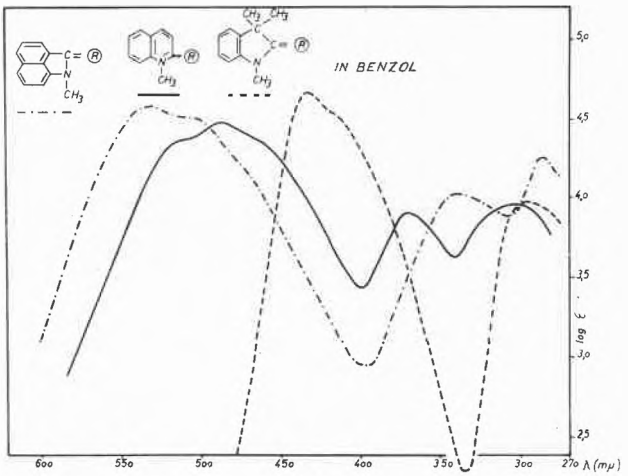


Abb. 1

Die Extinktionskurve in Benzol zeigt ein auffallend langwelliges Maximum bei 531 mμ, welches auf eine Ausdehnung des konjugierten Systems vom Stickstoff des Naphthostyrils über Teile des Naphthalinrings bis zum Thion-Schwefel des Rhodanins schließen läßt. Die Spannung im Molekül ist durch den 5-Ring in 1,8-Stellung des Naphthalins und den anschließenden Rhodaninring sicherlich nicht mehr normal. Mit dem BRIEGLEB-STUART-Modell ist kein spannungsfreier Aufbau möglich, aber immerhin noch eine planare Lage des Moleküls zu realisieren. Das Maximum im UV bei 340 mμ dürfte dem Naphtholactamsystem zukommen. Auf das andere Maximum bei 295 mμ wird später zurückgekommen werden (vgl. Abb. 1).

Das bekannte Merocyanin mit dem Chinolinring zeigt mehrere langwellige Absorptionsmaxima, die kaum mehr definierten Konjunktionssystemen zuzuordnen sind und auf einen räumlich gespannten («overcrowed» nach BROOKER) Zustand hindeuten. Im BRIEGLEB-STUART-Modell sind Chinolin- und Rhodaninring nicht mehr in eine Ebene zu bringen.

Eine sehr viel einfachere Absorptionskurve mit zwei Maxima zeigt das Trimethylindolin-Merocyanin. Der ebene Bau des Moleküls ist hier völlig ungestört möglich, und durch die ringschließende Isopropylgruppe wird der Benzolring in die planare Lage einbezogen. Das Maximum, bei 432 mμ entspricht einer Ausdehnung des Schwingungssystems bis zum Thion-Schwefel (vgl. Abb. 2).

Eine Formulierung mit negativer Ladung am Ketosauerstoff ist nicht angebracht, wie der Vergleich mit

dem Absorptionsmaximum des 2-Acetyl-methylen-trimethyl-indolins zeigt, dessen Absorptionsmaximum bei 345 mμ fast genau mit dem Minimum des Merocyanins bei 335 mμ zusammenfällt. Das kurzwellige Maximum bei 296 mμ fällt dagegen mit dem Absorptionsmaximum des N-Äthylrhodanins bei 297 mμ zusammen, was vermuten läßt, daß dieses Maximum durch den Rhodaninring verursacht wird. Andererseits weist aber auch das 2-Methylentrimethylindolin eine Absorption in diesem Gebiet auf, so daß eine Klärung durch konstitutionelle Abwandlung folgen muß. Die Farbstoffe der Hemioxo-

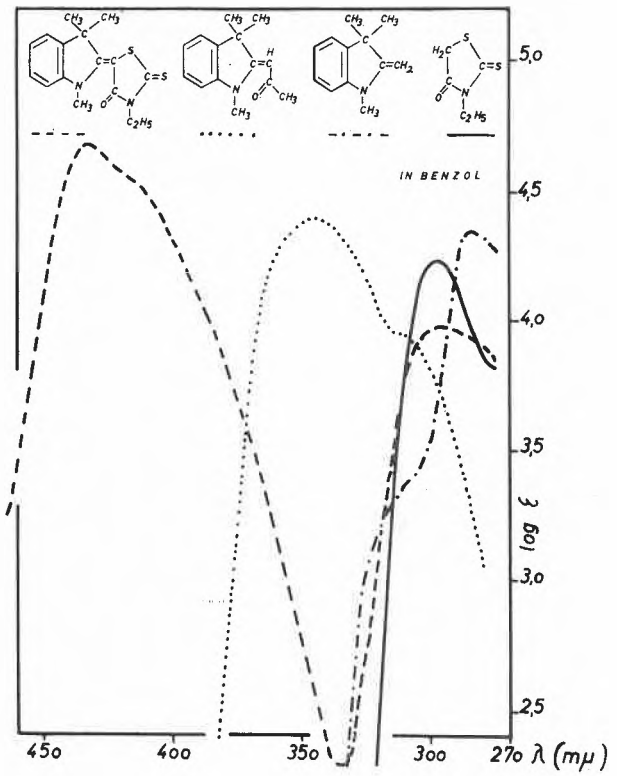
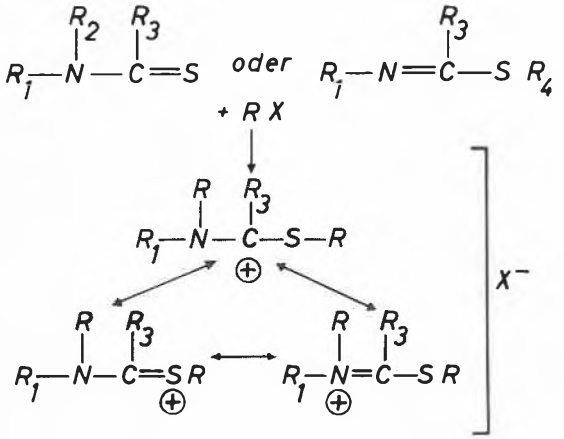
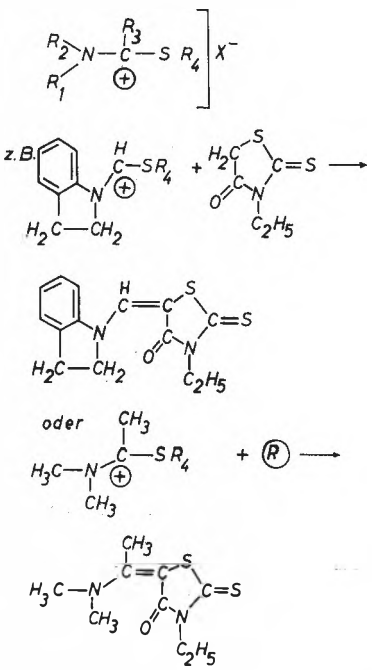


Abb. 2

nolreihe erschienen uns hierfür besonders geeignet. Zu ihrer Herstellung haben wir einen neuen Weg benutzt, der über die Aminomercapto-carbeniumsalze führt.



Die Synthese geht aus von den substituierten Säureamiden, die durch Destillation von organischen Aminen und Säuren sehr leicht zugänglich sind. Umsetzung mit Phosphorpentasulfid gibt in an sich bekannter Weise die Thioamide. Die folgende Umsetzung mit Alkylhalogeniden und dergleichen führt zu den reaktionsfähigen Carbeniumsalzen. Diese können auch in anderen mesomeren Grenzformeln geschrieben werden. Sie können auch ausgehend von den Alkylisothioamiden erhalten werden, sofern R_1 und R_2 nicht ringgeschlossen sind. Die Carbeniumsalze reagieren unter Mercaptanabspaltung mit aktiven Methylengruppen, von denen hier zwei Beispiele mit Rhodanin angeführt seien.



Die Absorptionsspektren derartiger Neutrocyanine (vgl. Abb. 3) ergeben durch ihre Gegenüberstellung einige Aussagen über den Zusammenhang von Konstitution und Farbe.

Das Hemioxonol aus Dihydroindol zeigt im Vergleich mit dem Merocyanin des Trimethylindolins zunächst, daß das langwellige Absorptionsmaximum an derselben Stelle liegt. Die Art des Ringschlusses ist also von sekundärer Bedeutung. Auf jeden Fall ist der Benzolring dadurch in die planare Lage gebracht und damit in die Konjunktion einbezogen. Ein Ringschluß durch eine Trimethylenkette, wie sie beim entsprechenden Tetrahydrochinolin-Farbstoff vorliegt, bewirkt, daß der Benzolring nicht mehr ganz planar zum übrigen Molekül liegt und daß damit eine hypsochrome Verschiebung eintritt. Bei dem entsprechenden Farbstoff aus Methylanilin ist eine Planarität nicht mehr vorhanden, und das Absorptionsmaximum wird noch mehr nach kurzen Wellen verschoben, wobei gleichzeitig die Extinktionshöhe vermindert wird. Es verdient aber festgehalten zu werden, daß das zweite Maximum im UV bei allen Farbstoffen immer fast an derselben Stelle liegt.

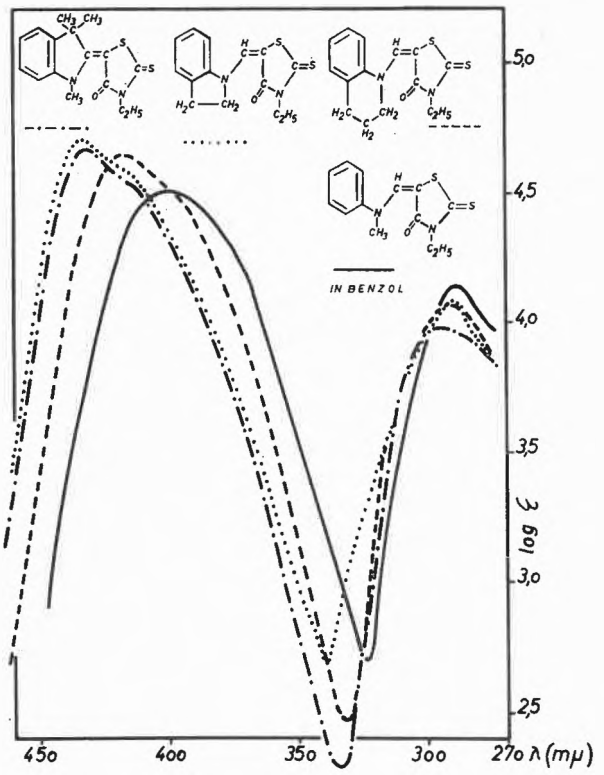


Abb. 3

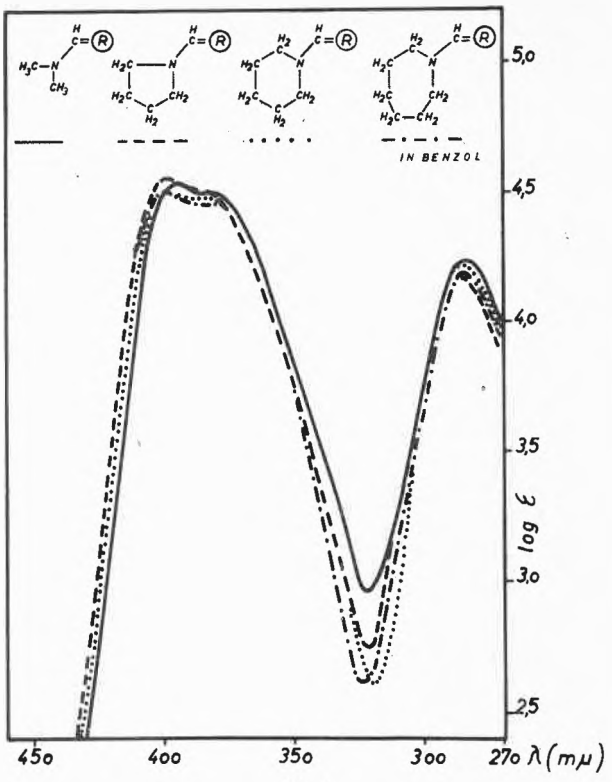


Abb. 5

Das Neutrocyanin, das wir vom Homocarbostyril (vgl. Abb. 4) ausgehend hergestellt haben, muß ebenfalls eine Herausdrehung des Benzolrings aus der Ebene zeigen.

Dementsprechend ist sein Absorptionsmaximum bei 403 mμ kaum verschieden von dem des Hemioxonols aus Methylanilin bzw. dessen C-Methylanalogen, die

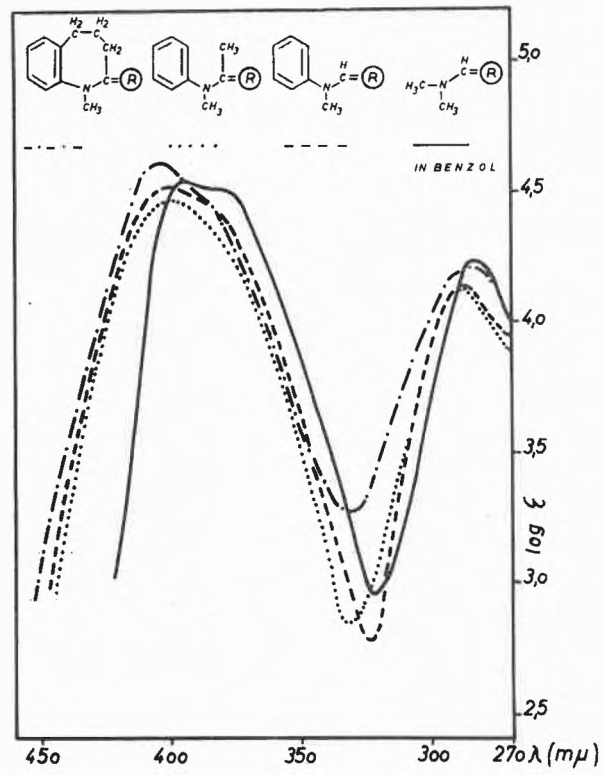


Abb. 4

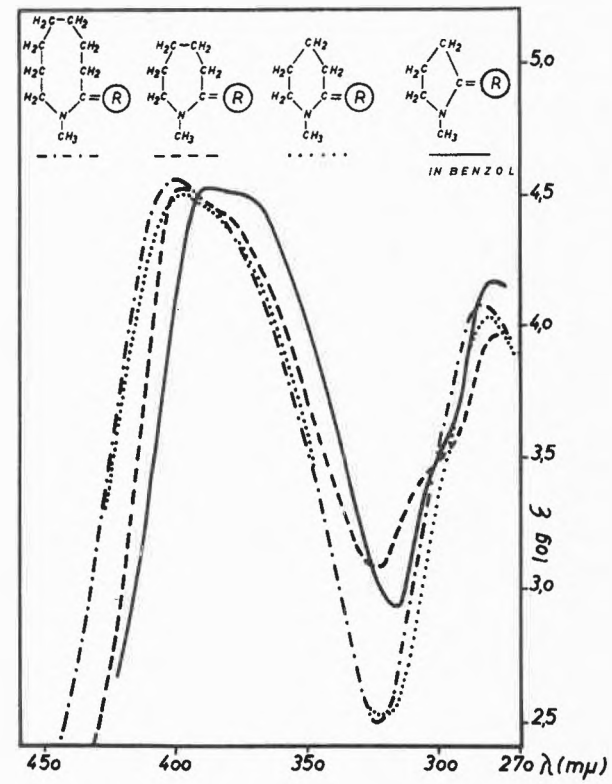


Abb. 6

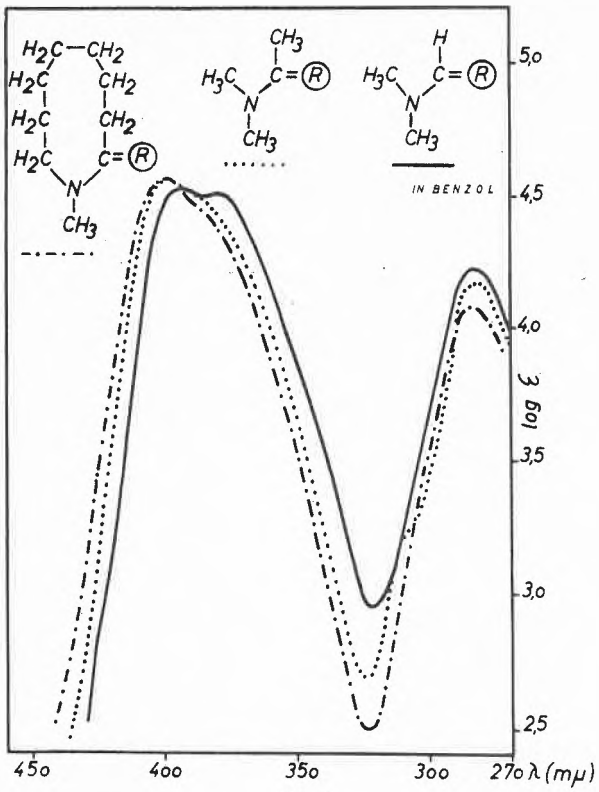


Abb. 7

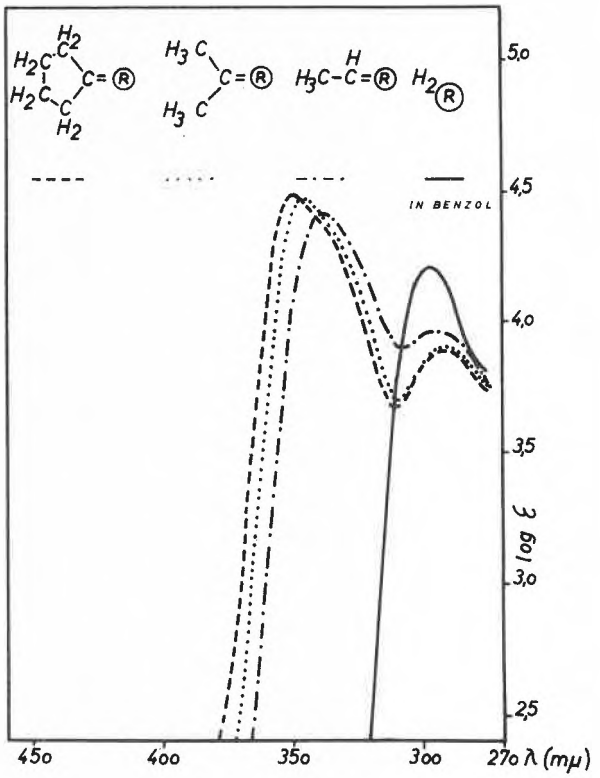


Abb. 9

beide bei 400 mμ liegen. Im Vergleich zu dem Hemioxonol, das sich vom Dimethylamin ableitet, ist nach dem Obengesagten auch nur eine geringfügige Veränderung des Absorptionsmaximums zu erwarten, wie auch dessen Absorptionskurve mit dem langwelligen Maximum bei 394 mμ zeigt. Der Ringschluß durch eine aliphatische Kette (vgl. Abb. 5) wird ebenfalls ohne Einfluß auf das Absorptionsmaximum sein, gleichgültig, ob dieser Ring eben sein kann oder ob Methylengruppen herausgedreht werden.

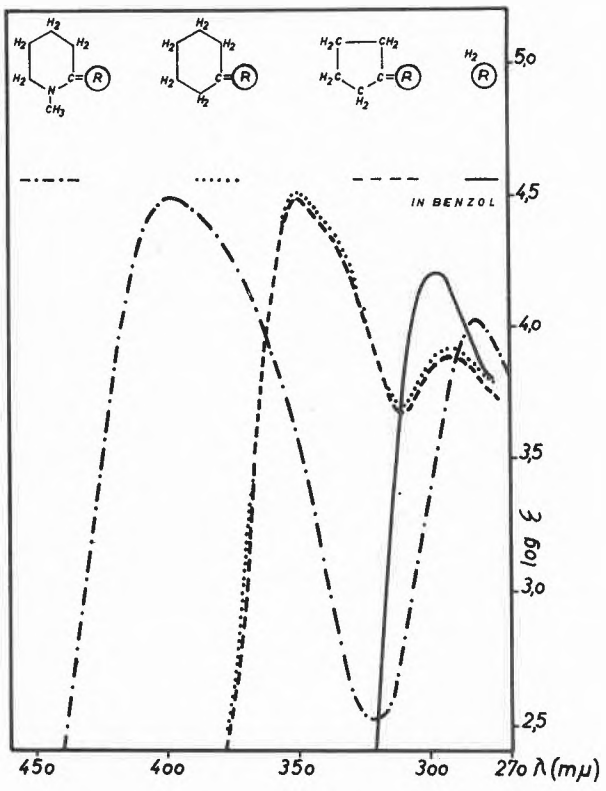


Abb. 8

Das gleiche gilt für den Ringschluß nach der Methinkette hin, Farbstoffe, die wir schon früher hergestellt haben (vgl. Abb. 6). Nur der 5-Ring ergibt als Besonderheit einen geringen hypsochromen Effekt.

Die kleine Differenz im Absorptionsmaximum, die zwischen einem zur Methinkette ringgeschlossenen und dem auf der Aminseite offenen Neutrocyanin besteht (vgl. Abb. 7), kann auch durch eine Methylsubstitution am Methinkohlenstoff hervorgerufen werden. Das kurzwellige Maximum liegt aber in allen Fällen bei 280 bis 285 mμ.

Der Ersatz des stickstoffhaltigen Ringes durch einen Carbozyklus (vgl. Abb. 8) erbringt dagegen eine wesentliche Rückverschiebung des langwelligen Maximums um 50 mμ, da jetzt die Konjunktion verkürzt ist. Dagegen fällt nun das kurzwellige Maximum bei 292 mμ fast ganz mit dem des Rhodanins (297 mμ) zusammen.

Vereinfacht man das Molekül noch weiter, indem der Carbozyklus durch eine Isopropylidengruppe ersetzt wird, so ändert sich das langwellige Maximum kaum und ebensowenig das kurzwellige (vgl. Abb. 9). Selbst das Äthylidenrhodanin unterscheidet sich kaum von diesen. Man darf also annehmen, daß das kurzwellige Maximum

der optischen Wirkung des Rhodaninrings zuzuschreiben ist.

Bei den obengenannten eigentlichen Neutrocyaninen ist das Schwingungssystem des Rhodanins allerdings etwas verzerrt und ergibt dadurch kleine Unterschiede im zugehörigen kurzwelligen Absorptionsmaximum. Ist ein aromatisches Amin im Molekül vorhanden, können sich außerdem noch dessen Absorptionskurven mit denen des Rhodanins überlagern.

Zusammenfassend kann gesagt werden:

Für das langwellige Absorptionsmaximum ist eine Konjunktion über das ganze Molekül, soweit es planar ist, bestimmend. Die bisherige starre Formulierung mit Ladungsverteilung an den Heteroatomen entspricht nicht allen Resonanzmöglichkeiten im Molekül. Vielmehr ist auch den einzelnen Teilen des Farbstoffmoleküls eine gewisse Eigenständigkeit beschieden, die sich in den einzelnen Absorptionsmaxima offenbart.