

Farbstoffsensibilisatoren

Ein Überblick über die neueren Entwicklungen*

Von HANS ZWICKY

Typon AG, Burgdorf

Einleitung

Nachdem im Rahmen der Kolloquien am photographischen Institut der ETH die spektrale Sensibilisierung photographischer Emulsionen schon mehrmals behandelt wurde¹, lag es nahe, als Ergänzung zu den mehr physikalisch-chemischen Fragestellungen einmal die Farbstoffe selbst, die diese für die Photographie sehr wichtige Erscheinung verursachen, ein wenig näher zu betrachten. Die synthetischen Fragen wurden, mit einer Ausnahme, absichtlich nicht miteinbezogen. Die vorliegende Arbeit gibt einen Überblick über die Farbstoffe, die heute dem Emulsionär für die spektrale Sensibilisierung seiner Emulsionen zur Verfügung stehen.

Der größte Teil der Fortschritte auf diesem Gebiet wird in Patenten veröffentlicht². Es ist deshalb auch nicht möglich, eine Beurteilung der Wirksamkeit der beschriebenen Farbstoffe durchzuführen. Zudem werden an einen spektralen Sensibilisator verschiedenste Ansprüche gestellt. Es ist oft nicht nur die Sensibilisierungsintensität, die ausschlaggebend ist. Es kann der Sensibilisierungsbereich, die Auswaschbarkeit, die Verträglichkeit mit Farbstoffkomponenten oder irgendeine andere Eigenschaft sein, die im Vordergrund steht. Im weiteren stellt der Farbstoff nur den einen Teil des Systems dar. Der andere Teil ist das Halogensilberkorn oder, in der Gesamtheit betrachtet, die Emulsion. Nicht jede Halogensilberemulsion läßt sich gleich gut sensibilisieren, und die Qualitäten zweier Farbstoffe können in zwei verschiedenen Emulsionen recht verschieden sein, denn es gibt noch andere Emulsionsbestandteile, die sich unter Umständen auch um einen Platz an der Halogensilberkornoberfläche bewerben. Ferner kann gerade diese Kornoberfläche selbst einen maßgebenden Einfluß ausüben. Es ist nicht gleich, ob wir eine [100]-Fläche oder eine [111]-Fläche sensibilisieren müssen³; auch der Ordnungszustand an der Kristalloberfläche kann einen Einfluß haben. So wurde z.B. nachgewiesen, daß die

J-Bande von Farbstoffen⁴ an gut ausgebildeten Halogensilberoberflächen bei niedrigeren Farbstoffkonzentrationen gebildet wird als bei schlecht ausgebildeten Flächen⁵. Selbstverständlich spielt die Zusammensetzung des Halogensilbers ebenfalls eine Rolle. Eine jodidreiche Bromjodsilberemulsion sensibilisiert sich nicht gleich wie eine Chlorsilberemulsion.

Farbstoffe

Mit ganz wenigen Ausnahmen gehören alle spektralen Sensibilisatoren zu den Polymethinfarbstoffen. Es sind jedoch nicht alle Polymethinfarbstoffe Sensibilisatoren. Ein Polymethinfarbstoff besteht aus drei wesentlichen Elementen, nämlich der Polymethinkette mit einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen, einer Elektronenakzeptor- und einer Elektronendonatorgruppe. Von den vielen möglichen Elektronenakzeptor- und -donatorgruppen führen nur einige zu brauchbaren Sensibilisatoren. Die wichtigsten sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Elektronenakzeptor- und -donatorgruppen in spektralen Sensibilisatoren A-CH-(CH=CH)_n-B

A = Elektronenakzeptor	B = Elektronendonator
$\begin{array}{c} + \\ \diagup \\ =\text{N} \\ \diagdown \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagdown \\ -\text{N} \\ \diagup \end{array}$
$\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{O}=\text{C} \\ \diagup \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{O}^- \\ \diagdown \end{array}$
$\text{N}\equiv\text{C}-$	$=\text{C}=\text{N}^-$
$\begin{array}{c} + \\ \diagup \\ \text{P} \\ \diagdown \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{P} \\ \diagup \end{array}$

Für den Absorptionsbereich eines Farbstoffes sind verantwortlich: die Kettenlänge, die Art von Akzeptor- und Donatorgruppe und die Substituenten in der Kette und an den Endgruppen. Die verschiedenen Akzeptor- und Donatorgruppen können über Polymethinketten verschiedener Länge kombiniert werden, was eine große Mannigfaltigkeit von Farbstofftypen ergibt (Tabelle 2).

* Nach einem am 3. Dezember 1964 im Photographischen Institut der ETH gehaltenen Kolloquiumsvortrag.

¹ H. ZWICKY, *Chimia* 9 (1955) 37. Siehe auch H. ZWICKY, *Chimia* 15 (1961) 300; B. H. CAROLL, *Photographic Science, Symposium, Zürich 1961*, The Focal Press, London/New York.

² Neuere zusammenfassende Arbeiten sind: F. M. HAMER, *The Cyanine Dyes and Related Compounds*, Interscience Publishers, New York/London 1964. O. RIESTER, Polymethinfarbstoffe, in *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, 3. Auflage, Band 14.

³ H. BORGINON und V. DANCKAERT, *Photogr. Korr.* 98 (1962) 74.

⁴ Siehe z. B. MEES, *The Theory of the Photographic Process*, revised edition, The Macmillan Co., New York.

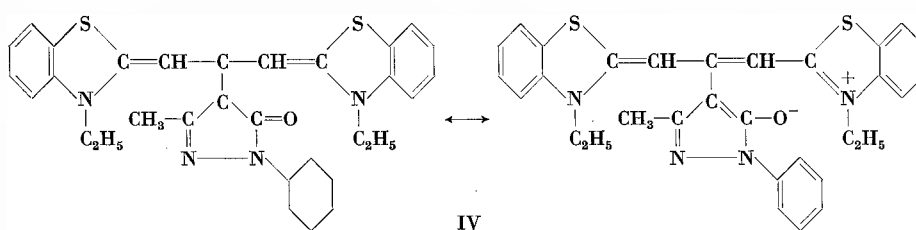
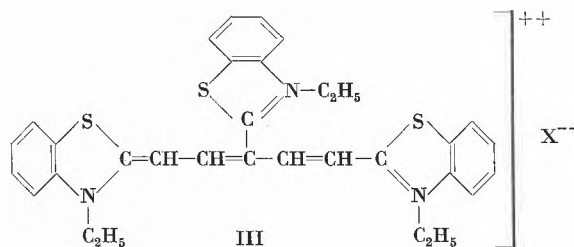
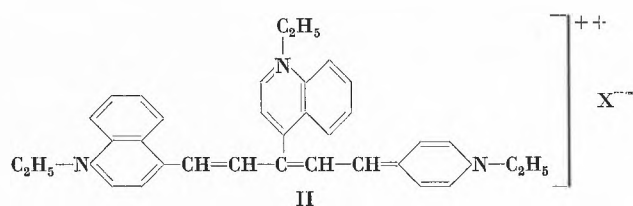
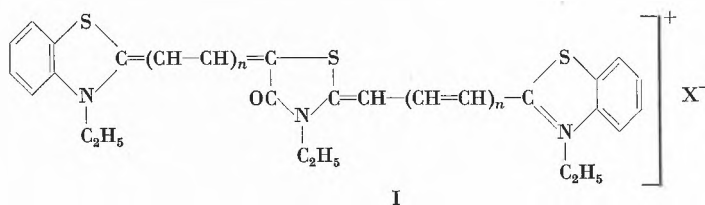
⁵ S. BOYER und J. CAPPELAERE, *J. Chim. Physique* 60 (1963) 1123.

Eine erste Unterteilung kann gemacht werden nach der Ladung des Farbstoffmoleküls. Es gibt kationische, anionische und neutrale Farbstoffe.

Bei den kationischen Farbstoffen ist die größte und wichtigste Gruppe die der Cyanine. Als besondere Typen sind in der Tabelle die Streptocyanine und die Hemicyanine aufgeführt. Zwei nicht aufgeführte Varianten, die in der Literatur oft noch vorkommen, sind die Pseudocyanine und die Isocyanine. Beides sind Farbstoffe, die

Von den Farbstoffanionen sind zu erwähnen die Oxonole und zwei zu den Nitrilfarbstoffen gehörende Typen. Ein den Streptocyaninen analoges Oxonol ist das Anion des Glutacondialdehydes.

Durch Kombination der negativen und der positiven Ladungsträger gelangen wir zu den Neutrocyaninen. Die wichtigste Gruppe stellen hier die Mercocyanine dar. Eine Untergruppe davon wird fälschlicherweise in Anlehnung an die Hemicyanine als Hemioxonole bezeichnet.



mindestens einen Chinolinkern enthalten. Die Pseudocyanine sind in 2-Stellung, die Isocyanine in 4-Stellung über eine Polymethinkette mit einem zweiten Kern verbunden. Die Phosphoranalogen zu den Cyaninen sind die Phosphinine⁶. Als Phosphinine werden auch alle andern Phosphor enthaltenden Kombinationen bezeichnet.

Neben diesen Grundtypen haben eine ganze Anzahl komplizierter aufgebaute Farbstoffe größere Bedeutung für die spektrale Sensibilisierung von Halogensilberemulsionen erlangt, von denen nur drei aufgeführt werden sollen. Eine erste Gruppe von Farbstoffen wird als Rhodacyanine bezeichnet. Ein Beispiel gibt I. Eine zweite Gruppe bilden die Farbstoffe mit dem Neocyanintyp (II und III), und eine dritte Gruppe sind die allopolaren Farbstoffe (IV).

⁶ A. VAN DORMAEL, J. NYS und H. DEPOORTER, *Sci. Ind. Photogr.* 31 (1960) 389; *Z. wiss. Photogr.* 54 (1960) 152.

Tabelle 2. Zusammenstellung der als Sensibilisatoren verwendeten Polymethinfarbstoffe

Elektronenakzeptor	Elektronendonator	Ladung	Beispiel	Bezeichnung
$\begin{array}{c} + \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \end{array}$	+		Cyanin
		+		Streptocyanin
		+		Hemicyanin
$\begin{array}{c} + \\ \diagup \\ \text{P} \\ \diagdown \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{P} \\ \diagup \end{array}$	+		Phosphinin
$\begin{array}{c} + \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{P} \\ \diagup \end{array}$	+		Phosphinin
$\text{O}=\text{C}$	$\text{C}=\text{O}^-$	-		Oxonol
		-	$\text{O}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}^-$	Glutacondialdehyd

$N \equiv C -$	$\diagup C = N^-$	-	$\begin{array}{c} NC \\ \diagdown \\ C = CH - CH = CH - C \\ \diagup \\ NC \end{array} \quad \begin{array}{c} CN \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ C = N^- \end{array}$	Nitrilfarbstoffe
$N \equiv C -$	$\diagup C - O^-$	-	$\begin{array}{c} NC \\ \diagdown \\ C = CH - CH = CH - C \\ \diagup \\ NC \end{array} \quad \begin{array}{c} S \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ S \end{array} \quad \begin{array}{c} O^- \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ N \\ \\ C_2H_5 \end{array}$	
$O = C -$	$-N <$	○	$\begin{array}{c} S \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ S \end{array} \quad \begin{array}{c} C=O \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ N \\ \\ C_2H_5 \end{array} \quad \begin{array}{c} C=CH-CH=C \\ \diagdown \\ S \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{Benzene ring} \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ N \\ \\ C_2H_5 \end{array}$	Merocyanin
$N \equiv C -$	$-N <$	○	$\begin{array}{c} S \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ S \end{array} \quad \begin{array}{c} C=O \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ N \\ \\ C_2H_5 \end{array} \quad \begin{array}{c} C=CH-CH=CH-N \\ \diagdown \\ R \end{array} \quad \begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ N \\ \diagup \\ R \end{array}$	Hemioxonol
$N \equiv C -$	$-N <$	○	$\begin{array}{c} NC \\ \diagdown \\ C = CH - CH = C \\ \diagup \\ NC \end{array} \quad \begin{array}{c} S \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ S \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{Benzene ring} \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ N \\ \\ C_2H_5 \end{array}$	Nitrilfarbstoff
$O = C -$	$=P <$	○	$\begin{array}{c} S \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ S \end{array} \quad \begin{array}{c} C=O \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ N \\ \\ C_2H_5 \end{array} \quad \begin{array}{c} C=CH-CH=C \\ \diagdown \\ \text{Benzene ring} \end{array} \quad \begin{array}{c} C_6H_5 \\ \diagdown \\ P \\ \diagup \\ C_6H_5 \end{array}$	Phosphinin
$N \equiv C -$	$=P <$	○	$\begin{array}{c} NC \\ \diagdown \\ C = CH - CH = C \\ \diagup \\ NC \end{array} \quad \begin{array}{c} S \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ S \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{Benzene ring} \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ N \\ \\ C_2H_5 \end{array} \quad \begin{array}{c} C_6H_5 \\ \diagdown \\ P \\ \diagup \\ C_6H_5 \end{array}$	Phosphinin

Bei den Rhodacyaninen liegt ein Merocyanin, kombiniert mit einem Cyanin, vor. Die Kettenlängen in den beiden Resonanzsystemen sind variierbar. Diese Gruppe enthält eine ganze Anzahl sehr guter «kupplertester» Sensibilisatoren mit engem Sensibilisierungsbereich, wie dies für Coloremulsionen nötig ist. Der Rhodaninkern kann auch durch andere Ringsysteme, wie z. B. den des Hydantoins, ersetzt werden⁷.

Mit dem Gerüst des Neocyanins lassen sich eine ganze Anzahl Farbstoffe aufbauen, von welchen III ein Beispiel mit gleichen Kernen gibt. Wird in diesen dreikernigen Farbstoffen der eine Kern durch eine Ketomethylenkomponente ausgetauscht, gelangt man zu merocyaninähnlichen Farbstoffen wie IV, wobei aber aus räumlichen Gründen die Kerne oft nicht mehr in einer Ebene liegen können. Sobald jedoch einer der Kerne aus der Ebene der andern beiden herausgedreht wird, scheidet er an der Beteiligung am Resonanzsystem aus und hat auf die Absorption höchstens noch einen geringen Einfluß als gewöhnlicher Kettensubstituent. Es gibt deshalb von V zwei verschiedene Farbstoffe, nämlich ein Cyanin mit einer Pyrazolgruppe als Kettensubstituent und ein Merocyanin mit einer Benzthiazolgruppe als Kettensubstituent. Die erste Form bedingt eine vollständige Ladungstrennung zu einem Cyaninkation und einem Pyrazolonatanion (holopolare Form), ein an sich wenig stabiler Zustand, der aber durch stark polare Lösungsmittel stabilisiert werden kann⁸.

Neben diesen erwähnten Möglichkeiten für den Aufbau mehrkerniger Farbstoffe gibt es noch viele andere, bei denen die Resonanzsysteme mehr oder weniger getrennt sind. Man kann die Rhodacyanine erweitern zu vier- und mehrkernigen Farbstoffen, oder man kann bifunktionelle Ausgangsmaterialien verwenden und auf diese Weise im Prinzip höher molekulare Farbstoffe herstellen. Die aufgeführten Beispiele enthalten aber alle wesentlichen Bestandteile der bis heute verwendeten Prinzipien, und die neueren Entwicklungen bewegen sich alle in diesem Rahmen.

Im folgenden sollen die einzelnen Bauelemente etwas näher besprochen werden, nämlich die basischen Heterozyklen mit aktiver Methylgruppe, die Ketomethylenverbindungen, die Stickstoffsubstituenten und die Kettensubstituenten.

Basische Kerne für Cyaninfarbstoffe

Die Tabelle 3 gibt eine Zusammenstellung der schon seit längerer Zeit verwendeten und auch heute noch viel gebrauchten basischen Heterozyklen. Es sind dies bei den fünfgliedrigen Ringen: Pyrrol, Pyrolin, Pyrazolenin, Oxazolin, Thiazolin, Selenazolin, Imidazol, Oxazol, Thiazol, Selenazol, Oxodiazol, Thiodiazol und Triazol. Bei den Sechsringen werden verwendet: Pyridin, Pyri-

midin, Pyridazin, Pentoxazolin und Pentiazin. Eine sehr wichtige Gruppe stellen die fünfgliedrigen Heterozyklen mit ankondensiertem Benzolring dar, nämlich: Indolenin, Benzimidazol, Benzoxazol, Benzthiazol, Benzselenazol und mit sechsgliedrigem Ring das Chinolin.

Mit allen sechs Ringsystemen der letzten Gruppe können ausgezeichnete Farbstoffe hergestellt werden, wobei symmetrische und asymmetrische Trimethincyanine mit geeigneten Substituenten im Benzolring und in der Polymethinkette in Frage kommen.

Die Tabelle 4 gibt die wichtigsten Ringsysteme aus neuerer Zeit, wobei aber kein Anspruch auf Vollständigkeit erhoben wird. In verschiedenen Fällen kann man sich fragen, ob diese Kerne einfach als Substitutionsprodukte älterer Kerne aufzufassen seien, z. B. die Bis-Thiazole⁹, die Benzthiazolo-benzthiazole¹⁰, die Oxazolo-Benzthiazole¹¹, Triazolo- und Tetrazolochinolin¹² und die Diazaindene¹³.

Recht eingehend bearbeitet wurden die Pyrolinfarbstoffe¹⁴. In neuerer Zeit wird auch das Tetrazol verwendet¹⁵, das, in Merocyaninen eingesetzt, gute Farbstoffe liefert. Zwei weitere untersuchte Ringsysteme sind das Perimidin¹⁶ und das Benzisoxazol¹⁷.

Auffallend ist die starke Bearbeitung der Azaindene. Dies mag mit der Tatsache in Zusammenhang stehen, daß mit dem Ringsystem des Indolizins, besonders des Tri- und Tetrazaindolizins, sehr gute Stabilisatoren für die photographische Schicht gefunden wurden¹⁸. Als Beispiele seien einige Tri-, Tetra- und Pentazaindene erwähnt, die man für die Synthese von Sensibilisatoren verwendet hat¹⁹. Zu der gleichen Gruppe können auch das Triazolobenzthiazol²⁰ und das Pyrimidobenzimidazol²¹ gezählt werden.

Neben der Suche nach neuen Ausgangsbasen hat man selbstverständlich an den älteren Basen nach neuen Substituenten gesucht. Zu den bekannten Alkylgruppen, den ankondensierten Benzringen, den Arylgruppen, Alkoxy- und Thioäthergruppen, Cyclohexan- und Cyclopentanringen und den Halogenen treten heute recht komplizierte Substituenten, wie Benzoxazol und Benzimidazol²². Es ist naheliegend, daß man an Basen, die bekanntermassen gute Farbstoffe liefern, die präparativen Möglichkeiten von Substituentenvariationen auszuschöpfen versucht. Es seien nur zwei Beispiele erwähnt:

⁹ U. S. P. 2553502.

¹⁰ O. NEUNHOEFFER und G. BORNKOW, *Chem. Ber.* 95 (1962) 616. U. CHIODONI und B. MARIANI, *Ann. Chim. (Rome)* 1963, 741.

¹¹ Brit. P. 853724.

¹² Fr. P. 1162947, Belg. P. 539643.

¹³ Brit. P. 870753, Brit. P. 841588.

¹⁴ Brit. P. 906802, 906804.

¹⁵ U. S. P. 2770620.

¹⁶ R. A. JEFFREYS, *J. Chem. Soc.* 1955, 2394.

¹⁷ U. S. P. 3071467, Fr. P. 1321656.

¹⁸ E. J. BIRR, *Z. wiss. Photogr.* 47 (1952) 2.

¹⁹ Brit. P. 839020, 862825, 871113, Belg. P. 540630.

²⁰ U. S. P. 2870014, 2852384, Fr. P. 1138331.

²¹ Fr. P. 1337620.

²² DDR 19683, *Abstr. Photogr. Sci. & Eng.* 3 (1964) 186.

⁷ DDR 24642, Belg. P. 593004.

⁸ L. G. S. BROOKER, *Internationaler Kongreß für reine und angewandte Chemie 1955*, Birkhäuser, Basel.

Führt man im Methylbenzoxazol in 5-Stellung eine Phenylgruppe ein, so gibt diese Base als symmetrischer Trimethinfarbstoff mit einer Meso-Äthylgruppe einen Farbstoff mit einer sehr intensiven Gelb-Grün-Sensibilisierung. Hier kann man mit Erfolg auch Furoyl- und Thienylgruppen einführen²³. Dies lohnt sich unter Umständen auch dann, wenn die Ausgangsmaterialien schwer zugänglich sind.

Das zweite Beispiel betrifft die Benzimidazolfarbstoffe. Es ist bekannt, daß man durch Chlorsubstitution in 5-

und 6-Stellung des Benzimidazols die Qualität der Farbstoffe gegenüber den nicht substituierten Verbindungen wesentlich verbessern kann. Auch hier versucht man durch Substitutionen mit Brom und Fluor, mit Nitrilgruppen, mit Acylgruppen, mit Acylaminogruppen usw., eventuell in Kombination mit andern Substituenten, zu ebenbürtigen oder besseren Farbstoffen zu gelangen²⁴. Es gibt außerordentlich viele Möglichkeiten; die Kunst liegt hier auf der präparativen Seite.

²³ Schw. P. 369017, 373259, D. Auslegeschrift 1063028.

²⁴ Brit. P. 955962, 955964, Belg. P. 540705, 590607, Can. P. 564975, DDR 23539.

Tabelle 3. Ältere basische Kerne für Cyaninfarbstoffe

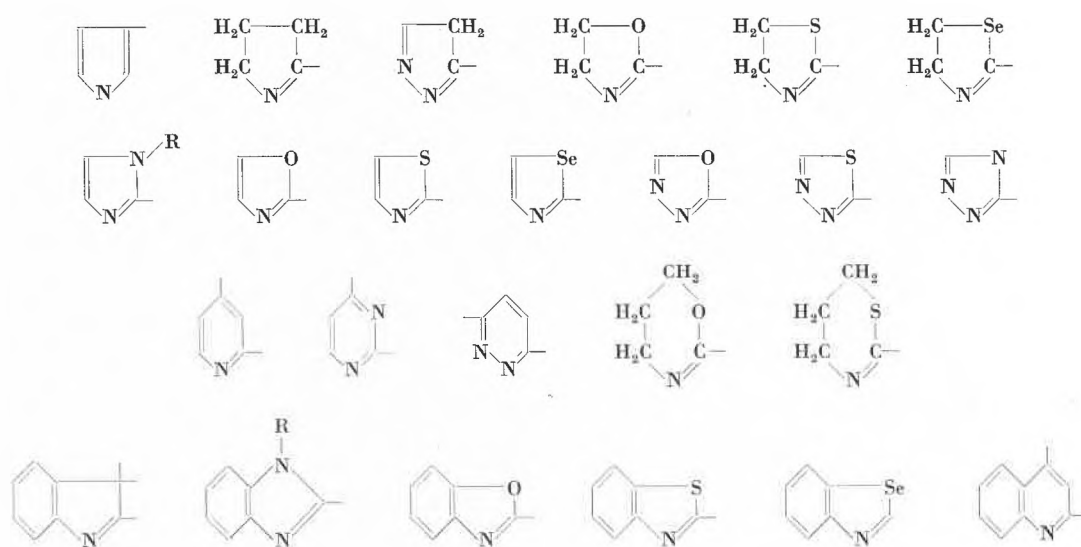
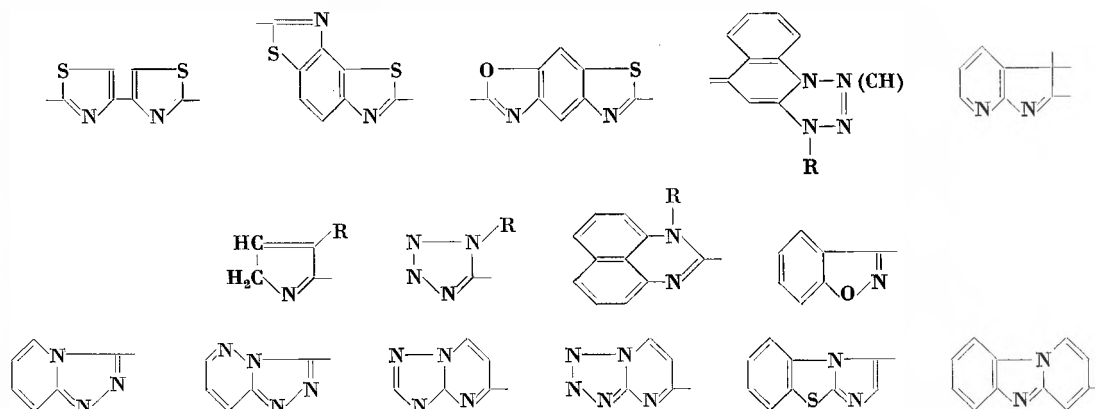


Tabelle 4. Neuere basische Kerne für Cyaninfarbstoffe



Ketomethylene für Merocyanine

Zu den schon längere Zeit bekannten und zum Teil mit großem Erfolg verwendeten Ketomethylenen zählen die Thiohydantoine, Thiooxazolidone, Rhodanine, die beiden Pyrimidazolone, Pyrazolone, das Indandion, das

²⁵ U.S.P. 2556545.

²⁶ J. Chem. Soc. 1951, 2185, 1955, 1791.

²⁷ U.S.P. 2561245, Can.P. 508146.

²⁸ U.S.P. 2865917, 2719152.

²⁹ U.S.P. 2748114, Belg.P. 539724.

³⁰ U.S.P. 303681, Brit.P. 908424, Belg.P. 578052.

³¹ Fr.P. 1228475.

³² U.S.P. 2527265, 2527266.

³³ Brit.P. 874809.

³⁴ U.S.P. 2569418.

³⁵ U.S.P. 2584314.

³⁶ Brit.P. 807460, Can.P. 580413.

³⁷ Fr.P. 1167731, Can.P. 593297.

Thionaphthenon und die Thiobarbitursäurederivate (Tabelle 5).

Eine Auswahl neuerer Ketomethylene gibt die Tabelle 6. In den meisten Fällen handelt es sich um nahe Verwandte der älteren Heterozyklen, die zum Teil als deren Substitutionsprodukte aufgefaßt werden können²⁵⁻³⁵.

Wie bei den basischen Kernen wurden auch bei den Ketomethylenen die verschiedensten Substituenten geprüft. So hat man im Rhodanin- und Thiohydantoinring neben den bekannten Alkyl- und Arylgruppen Carboxyalkyl und Sulfoalkylgruppen u. a. eingeführt, um die Löslichkeit und die Auswaschbarkeit zu verbessern. Das gleiche Ziel versuchte man aber auch mit basischen Gruppen zu erreichen wie Pyridyl, z. B. im N-Pyridylrhodanin³⁶ und N-Pyridylthiohydantoin³⁷.

Tabelle 5. Ältere Ketomethylene für Merocyanine

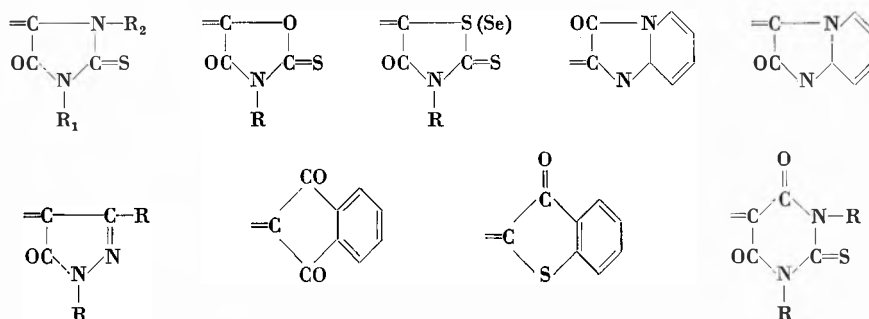
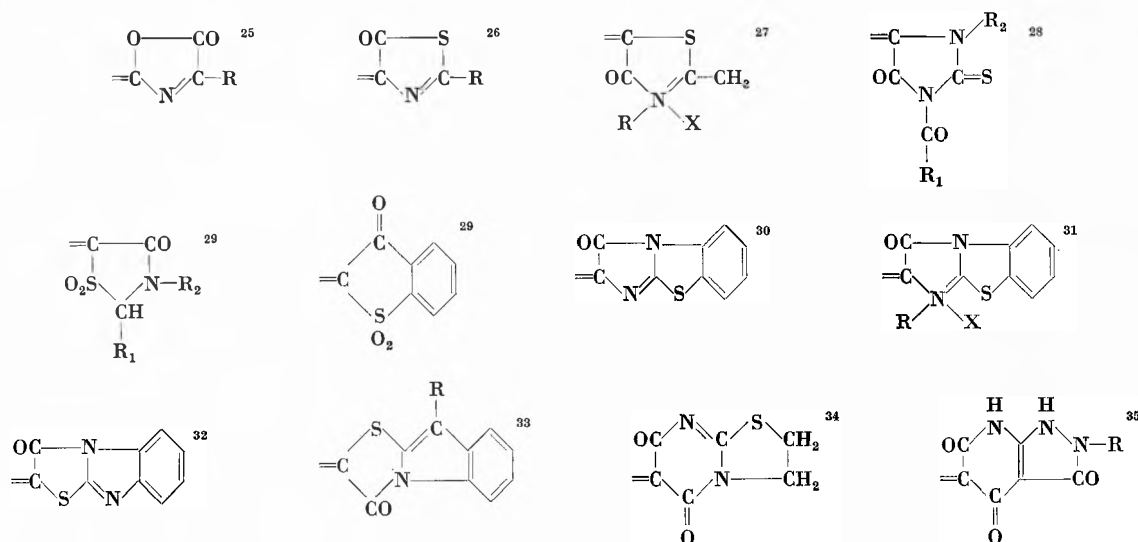


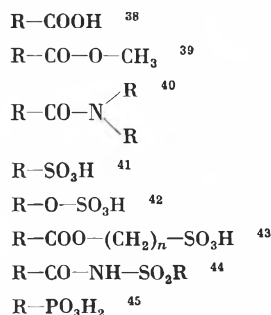
Tabelle 6. Neuere Ketomethylene für Merocyanine



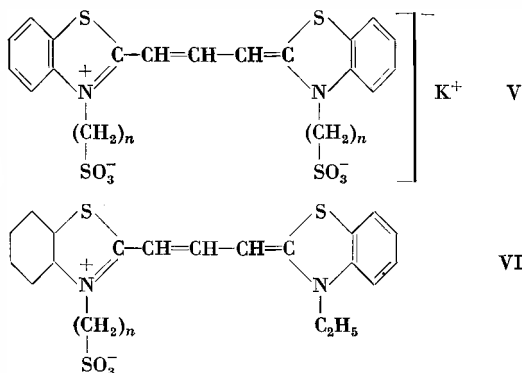
Stickstoffsubstituenten

Die Substituenten an den Stickstoffatomen beeinflussen im allgemeinen die Lage der Absorptionsbanden eines Polymethinfarbstoffes nicht sehr wesentlich. Für die Verwendbarkeit der betreffenden Farbstoffe als Sensibilisatoren können sie aber unter Umständen von ausschlaggebender Bedeutung sein. Früher hat man fast ausschließlich niedrige Alkylgruppen, wie Methyl-, Äthyl- und Propylgruppen, verwendet. Dazu kamen Hydroxyalkylgruppen und deren Ester sowie zyklische Substituenten und bifunktionelle Quaternierungsmittel, die zu mehrkernigen Farbstoffen führten. Mit dem Aufkommen des Farbfilmes zeigten sich aber große Schwierigkeiten, indem viele Farbstoffe nicht komponentenfest waren. Der Sensibilisator wurde von der Halogensilberkornoberfläche verdrängt. Abgesehen von den bereits erwähnten Rhodacyaninen erwiesen sich Farbstoffe mit sauren Stickstoffsubstituenten diesbezüglich viel günstiger, und auch die Auswaschbarkeit der Farbstoffe konnte im allgemeinen wesentlich verbessert werden. Die Tabelle 7 zeigt einige dieser neueren Stickstoffsubstituenten.

Tabelle 7. Stickstoffsubstituenten für basische Kerne



Werden für ein Cyanin zwei saure Substituenten verwendet, so entsteht aus dem Farbstoffkation ein Anion (V); mit nur einem Substituenten bildet sich ein Betain (VI).

38 DRP 704141, K. MEYER, *Z. wiss. Photogr.* 52 (1958) 170.

39 D. Auslegeschrift 1159577.

40 Belg. P. 542012.

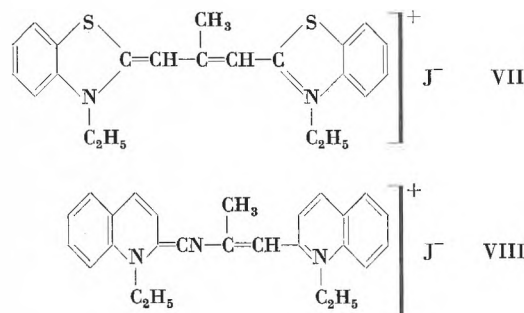
41 z. B. U. S. P. 2503776, D. Auslegeschrift 1163671.

Fr. P. 1318099.

42 Belg. P. 548605.

Kettensubstituenten

Durch Einführung von Substituenten in die Polymethinkette lassen sich in vielen Fällen die sensibilisierenden Eigenschaften eines Farbstoffes wesentlich beeinflussen. Das bekannteste Beispiel dafür sind die beiden Farbstoffe VII und VIII.



Während im ersten Fall durch Einführung einer Methylgruppe die sensibilisierenden Eigenschaften voll und ganz erhalten bleiben, wirkt die gleiche Methylgruppe im zweiten Fall gegenteilig. Der Farbstoff VIII sensibilisiert nicht mehr. BRKOOER gab dafür auch die Begründung⁴⁶. Im Benzthiotrimethincyanin führt die Methylgruppe zu einem kompakteren Farbstoff, die Van-der-Waals-Radien überlappen aber noch nicht, und der Farbstoff behält seine ebene Gestalt. Beim methylsubstituierten Pinacyanol (VII) dagegen ist eine ebene Konfiguration nicht mehr möglich, die beiden Stickstoffkerne liegen nicht mehr mit der Polymethinkette in einer Ebene, und der Farbstoff sensibilisiert nicht mehr. Die Erfahrung lehrte, daß die kompakten Farbstoffe besonders leicht J-Aggregate an der Halogensilberoberfläche ausbilden, die durch ihre hohe Intensität ausgezeichnet sind. Durch Einführung einfacher Mesosubstituenten, insbesondere an Trimethinfarbstoffen, wird es deshalb möglich, bei vielen Farbstoffen einen wesentlichen Einfluß auf ihre Eigenschaften als spektrale Sensibilisatoren auszuüben.

Die bekanntesten Meso-Substituenten sind die Methyl- und Äthylgruppe, man kann aber auch Phenyl-, Alkoxy- und Alkylmercaptogruppen sowie Halogen einführen. Mesosubstituierte Farbstoffe sind in gewissem Sinne auch viele der bereits besprochenen mehrkernigen Sensibilisatoren. Verschiedentlich wurden in neuerer Zeit Kettenüberbrückungen durch Alkylgruppen untersucht⁴⁷⁻⁵¹. Ein Beispiel dafür zeigt das Merocyanin IX.

43 Brit. P. 886271.

44 D. Auslegeschrift 1081311, Brit. P. 904332.

45 Brit. P. 886270.

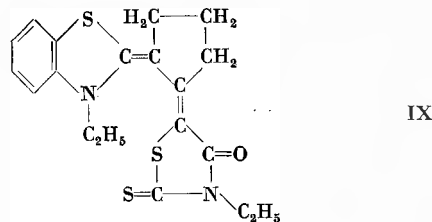
46 L. G. S. BROOKER, *Science and Application of Photography*, London 1955.47 G. E. FICHEN und J. D. KENDALL, *Chimia* 15 (1961) 110.

48 Can. P. 564934.

49 Fr. P. 1210647, Can. P. 593314.

50 Br. P. 868798, Fr. P. 1192173.

51 Can. P. 660301, Brit. P. 926691.

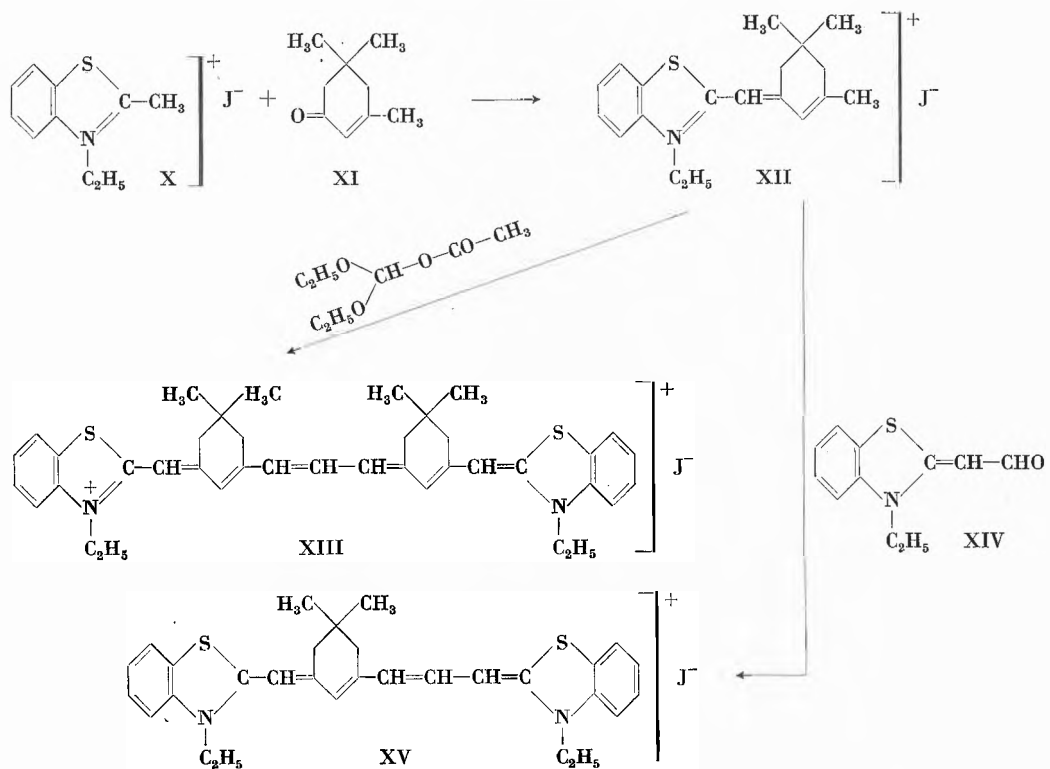


Analoge Überbrückungen sind auch bei Cyaninen möglich.

Wenn diese Kettenüberbrückungen bei den kurzkettingen Farbstoffen eine nicht allzu große Rolle spielen dürften, so ist ihre Bedeutung für die Synthese von langkettigen Infrarotfarbstoffen um so größer. Es hat sich nämlich gezeigt, daß man auf diese Weise mit gut zugänglichen Ausgangsmaterialien bis zu den Undecamethincyaninen gelangen kann, wie dies die folgenden Beispiele zeigen⁸:

Durch Kondensation eines Methylcycloammoniumsalzes, z.B. dem des 2-Methylbenzthiazols (X) mit Isophoron (XI), erhält man ein Zwischenprodukt der Formel XII, in welchem die endständige Methylgruppe der Polymethinkette eine erhöhte Reaktionsfähigkeit aufweist. An dieser aktiven Methylgruppe lassen sich alle die bekannten Reaktionen der «Cyaninchemie» durchführen. Zum Beispiel gelangt man durch Kondensation mit Diäthoxymethylacetat direkt zu einem Undecamethincyanin (XIII) oder aber mit einem sogenannten ω -Aldehyd (XIV) zu einem Heptamethincyanin (XV). Durch eine Waltersche Synthese mit 2-Methylmercaptobenzthiazoliumsalz kann man aber auch zu einem Pentamethincyanin gelangen.

Man erreicht mit diesen Kettenüberbrückungen bei den langen Polymethinketten eine Stabilisierung der losen Moleküle, was sich auf die Wirksamkeit bei der spektralen Sensibilisierung günstig auswirken kann.



Zusammenfassung

Durch Variationen der Polymethinkette, der Elektronendonator- und Elektronenakzeptorgruppen und der Substituenten an diesen wesentlichen Bestandteilen eines Polymethinfarbstoffes sowie durch Verknüpfung verschiedener chromophorer Systeme steht heute dem Emulsionär zur spektralen Sensibilisierung seiner Halogensilberemulsionen eine außerordentlich reiche Auswahl von Farbstoffen zur Verfügung. Diese Reichhaltigkeit ist u. a. eine der Voraussetzungen für die Fortschritte der Photographie in neuerer Zeit.