



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 245 190 A1

4(51) C 09 B 23/12

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 09 B / 251 767 2

(22) 06.06.83

(44) 29.04.87

(71) VEB Filmfabrik Wolfen, 4440 Wolfen 1, DD

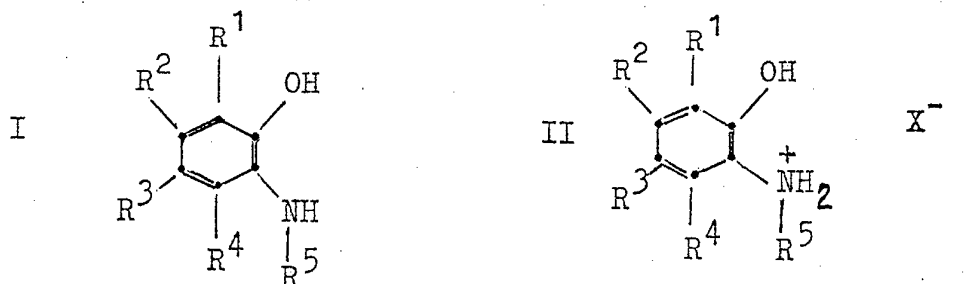
(72) Hoppe, Fred, Dipl.-Chem.; Fanghänel, Egon, Prof. Dr.; Bach, Günther, Dr., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Oxacarbocyaninen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Oxacarbocyaninen. Derartige Verbindungen sind als Sensibilisatoren für fotografische Schichten, in der Lasertechnik und in der Elektrofotografie von Interesse. Die Herstellung geschieht erfindungsgemäß dadurch, daß ein 1-Amino-2-hydroxybenzen oder dessen Ammoniumsalz mit einer trans- Glutaconsäure unter Zusatz von Trimethylsilylpolyphosphat in einem organischen Lösungsmittel kondensiert wird.

Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Oxacarboxyaninen, **gekennzeichnet dadurch**, daß ein 1-Amino-2-hydroxybenzen der Formel I oder das entsprechende Ammoniumsalz der Formel II



wobei

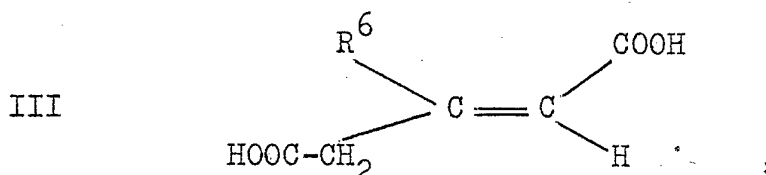
R¹ bis R⁴ H, Alkyl, Aralkyl, Aryl, Halogen, Alkoxy, Teile eines ankondensierten aliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Ringes,

R⁵ Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Sulfoalkyl und

X⁻ Rest einer anorganischen Säure

bedeuten,

mit einer trans- Glutaconsäure der Formel

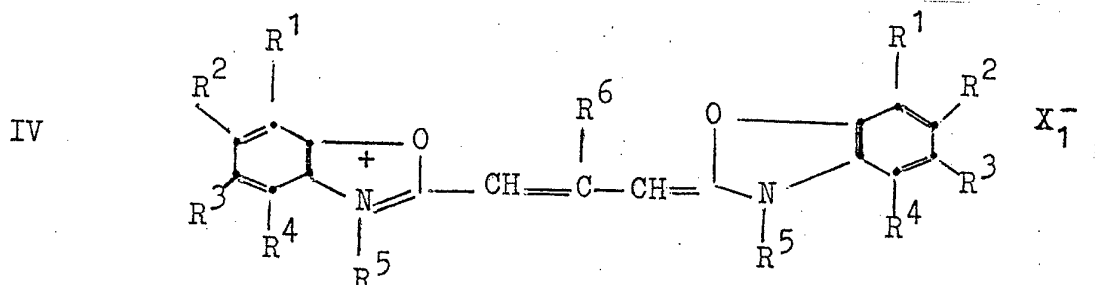


wobei

R⁶ H und Alkyl

bedeuten,

in einem Lösungsmittel wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorethan oder Benzen unter Zusatz von Trimethylsilylpolyposphat, zu einem Oxacarboxyanin der Formel



wobei

R¹ bis R⁶ die obengenannte Bedeutung besitzen,

X₁⁻ ein anorganisches Anion, wie Chlorid, Perchlorat, Tetrafluoroborat, Iodid oder ein organisches Anion, wie Tosylat bedeuten, kondensiert wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Oxacarboxyaninen. Derartige Verbindungen besitzen Bedeutung für die Sensibilisierung fotografischer Schichten, in der Elektrofotografie und in der Lasertechnik.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Trimethincyanine lassen sich durch Umsetzung von 1-Amino-2-thio-, 1-Amino-2-hydroxy-, 1-Amino-2-selenobenzenen bzw. 1,2-Diamino benzenen mit 3-Halogen-3-H- (bzw. Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-) glutarsäuredichloriden und anschließender Behandlung mit Alkali gewinnen (DD-PS 20326).

Diese Verfahren haben den Nachteil, daß man von den schwer zugänglichen 3-Halogen-3-H-(Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-) glutarsäuredichloriden ausgeht, daß man N-sulfoalkylsubstituierte Trimethincyanine nicht herstellen kann, und daß nur die freien Amine einsetzbar sind.

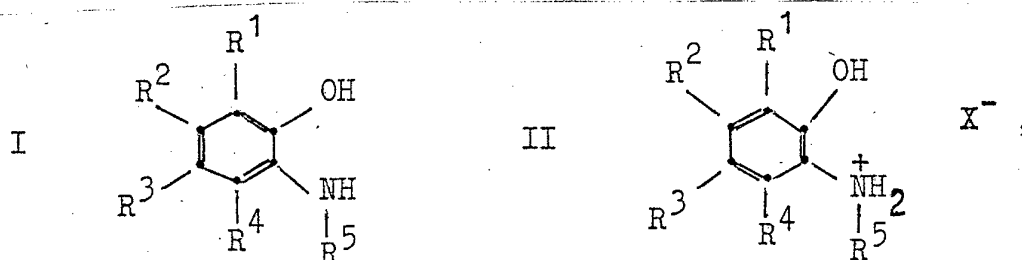
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein ökonomisches Verfahren zur Herstellung von Oxacarbocyaninen zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Oxacarbocyanine, insbesondere deren N-sulfoalkylsubstituierte Derivate, aus leicht zugänglichen Ausgangsstoffen in einem Reaktionsschritt zu synthetisieren.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß ein Amino-2-hydroxybenzen der Formel I oder das entsprechende Ammoniumsalz der Formel II



wobei

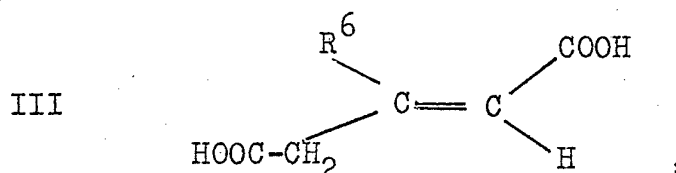
R^1 bis R^4 H, Alkyl, Aryl, Halogen, Alkoxy, Teile eines ankondensierten aliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Ringes,

R^5 Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Sulfoalkyl und

X^- Rest einer anorganischen Säure

bedeuten,

mit einer trans-Glutaconsäure der Formel

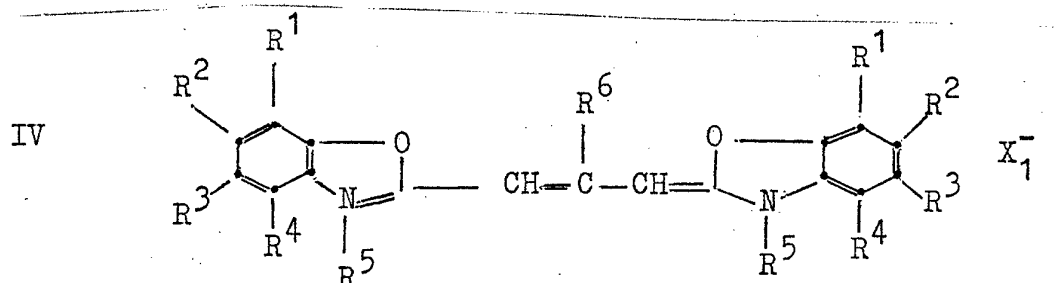


wobei

R^6 H und Alkyl

bedeuten,

in einem Lösungsmittel wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorethan oder Benzen unter Zusatz von Trimethylsilylpolyposphat, zu einem Oxacarbocyanin der Formel



wobei

R^1 bis R^6 die obengenannte Bedeutung besitzen,

X_1^- ein anorganisches Anion wie Chlorid, Perchlorat, Tetrafluoroborat, Iodid oder ein organisches Anion wie Tosylat

bedeuten,

kondensiert wird.

Dieses Verfahren ermöglicht die Farbstoffkondensation, gegenüber dem Stand der Technik, bei relativ niedrigen Temperaturen und in einem Reaktionsschritt. Besondere Vorteile bestehen darin, daß als Ausgangspunkte die Verbindungen der Formeln I und II benutzt werden, welche leichter herstellbar sind als die bisher verwendeten 2-Methyl-3-alkyl-benzoxazoliumsalze, und Derivate (z. B. R_5 = Sulfoalkyl, R_6 = $-\text{CH}_3$, $R_3 + R_4 = -[\text{CH}]_4 =$) mit relativ hohen Ausbeuten erhalten werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

5 mmol eines Amins der Formel I werden in 35 ml eines Gemisches aus Trimethylsilylphosphat in Methylenchlorid suspendiert. Nach Zugabe von 2,5 mmol einer trans- Glutaconsäure der Formel III wird 2–3 Stunden unter Rühren am Rückfluß erhitzt. Anschließend tropft man zu dieser Suspension eine wäßrige Natriumtetrafluorborat- bzw. Natriumperchloratlösung. Das ausgefallene Oxacarbocyanin wird abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert.

Beispiel 2

5 mmol eines Ammoniumsalzes der Formel II werden in 50–60 ml eines Gemisches aus Trimethylsilylphosphat in Methylenchlorid suspendiert und 40–60 Minuten unter Rühren und Hindurchleiten eines Schutzgases am Rückfluß erhitzt. Anschließend gibt man unter Rühren 2,5 mmol einer trans- Glutaconsäure der Formel III hinzu und erhitzt weitere 3–5 Stunden am Rückfluß. Weiter gemäß Beispiel 1.

Beispiel 3

5 mmol eines Amins der Formel I werden zusammen mit 2,5 mmol einer trans- Glutaconsäure der Formel III in 35 ml eines Gemisches aus Trimethylsilylphosphat in Methylenchlorid suspendiert. Es wird 4–5 Stunden am Rückfluß erhitzt. Das mit anderen salzartigen Produkten ausgefallene Oxacarbocyanin wird abgesaugt und in wenig Methanol digeriert. Der Rohfarbstoff wird abgesaugt und in einer größeren Menge Methanol suspendiert. Man tropft unter Rühren solange eine methanolische Natriumacetatlösung zu, bis der Rohfarbstoff gelöst ist. Anschließend wird auf 1/4 des ursprünglichen Volumens eingeeengt. Das ausgefallene Oxacarbocyanin wird abgesaugt und eventuell aus Methanol umkristallisiert.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Oxacarbocyanine sind in Tabelle 1 zusammengefaßt, wobei R^1 und $R^2 = H$.

Tabelle 1

Farbstoff	R^3	R^4	R^5	R^6	Ausbeute [%]	Beispiel Nr.
1	C_6H_5	H	C_2H_5	CH_3	25	1,2
2	C_6H_5	H	$(CH_2)_4SO_3Na$	CH_3	15	3
3	$-(CH)_4=$	$-(CH)_4=$	C_2H_5	CH_3	23	2
4	$-(CH)_4=$	$-(CH)_4=$	$(CH_2)_4SO_3Na$	CH_3	15	3