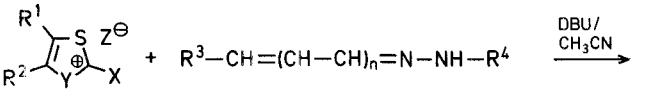
Azomethyliden-Heterocyclen aus Heterocyclium-Salzen und Hydrazonen

A. M. RICHTER, C. K. J. TSCHÖTSCH, E. FANGHÄNEL*

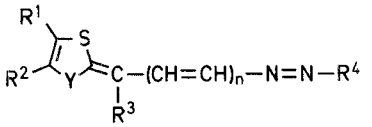
Sektion Chemie der Technischen Hochschule „Carl Schorlemmer", Leuna-Merseburg, Geusaer Str., DDR-4200 Merseburg, Deutsche Demokratische Republik

Azomethyliden-Heterocyclen sind als Farbstoffe und Farbstoffzwischenprodukte von allgemeinem Interesse[1]. Sie können durch Kupplung heterocyclischer Methylen-Basen mit Diazonium-Salzen gewonnen werden[2]. Dieser Methode sind aber wegen der zum Teil aufwendigen Synthesen der Methylen-Basen Grenzen gesetzt. In der Reaktion der nucleofug substituierten Heterocyclium-Salze **1** und **2** mit den Hydrazonen **3** und **4** in Gegenwart einer Base fanden wir einen präparativ einfachen Zugang zu Azomethyliden-Heterocyclen **5**, **6** und **7**, wobei auch solche Vertreter erhältlich sind, die bisher nicht zugänglich waren (R^4 = Acyl, Tosyl; n = 1). Sowohl die Heterocyclium-Salze **1** und **2** als auch die Hydrazone **3** und **4** können in weiten Grenzen variiert werden (Tabelle).



1 X = SCH_3, Y = S, Z = J, ClO_4
2 X = SC_2H_5, Y = Se, Z = BF_4

3 n = 0
4 n = 1



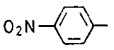
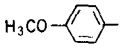
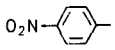
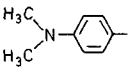
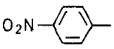
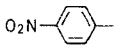
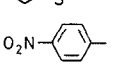
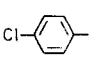
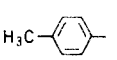
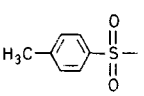
5 Y = S, n = 0
6 Y = S, n = 1
7 Y = Se, n = 1

Ein weiterer Vorteil des Verfahrens beruht auf der Möglichkeit, die oft leicht zugänglichen Heterocyclium-Salze[3] **1** und **2** einsetzen zu können. Als Basen haben sich insbesondere bicyclische Amidine, z. B. 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU)[4,5] bewährt. Die Azomethyliden-Heterocyclen **5**, **6** und **7** sind tiefgefärbte, in polaren Lösungsmitteln gut lösliche Verbindungen. Die Lage der längstwelligen Absorptionsmaxima entspricht den Erwartungen[6,7]. Die nur geringe langwellige Verschiebung des Absorptionsmaximums für eine zusätzliche vinyloge Einheit von 27–46 nm beim Übergang von **5** zu **6** legt einen merocyaninartigen Charakter der Verbindungen nahe. Ihre Umfassende spektroskopische Charakterisierung erfolgt an anderer Stelle. Mikroanalyse und massenspektroskopische Untersuchungen stützen die Struktur der hergestellten Azo-Derivate.

Azomethyliden-Heterocyclen 5, 6, 7; allgemeine Arbeitsvorschrift:
Eine Lösung von Hydrazon **3**, **4** (3 mmol) in Acetonitril wird mit dem heterocyclischen Salz[3] **1**, **2** (3 mmol) versetzt und dazu 1,8-Diazabi-

Heruntergeladen von: NYU. Urheberrechtlich geschützt.

Tabelle. Azomethyliden-Heterocyclen **5** (n = 0, Y = S), **6** (n = 1, Y = S) und **7** (n = 1, Y = Se)

Produkt Nr.	R^1	R^2	R^3	R^4	Ausbeute [%]	F [°C]	Summenformel[a]	U.V. (CH_3CN) λ_{max} [nm] (logε)
5 a	$-(CH_2)_4-$				24	155°	$C_{20}H_{18}N_2S_2$ (350.5)	493 (4.06)
5 b	$-(CH_2)_4-$				40	195–196°	$C_{21}H_{18}N_2OS_2$ (378.5)	515 (3.87)
5 c	$-(CH_2)_4-$				33	180°	$C_{19}H_{17}N_3S_2$ (351.5)	506 (3.89)
5 d	$-(CH_2)_4-$				42	195°	$C_{21}H_{17}N_3S_3$ (407.6)	566 (4.42)
5 e	$-(CH_2)_4-$				42	200°	$C_{20}H_{17}N_3O_2S_2$ (395.5)	559 (4.52)
5 f	$-(CH_2)_4-$				22	106°	$C_{21}H_{20}N_2OS_2$ (380.5)	498 (4.02)
5 j	$-(CH_2)_4-$				22	112–113°	$C_{18}H_{16}N_2OS_2$ (340.5)	517 (4.12)
5 k	$-(CH_2)_4-$				48	138°	$C_{18}H_{16}N_2S_3$ (356.5)	513 (4.29)
5 l	$-(CH_2)_4-$				18	95°	$C_{22}H_{19}N_3S_2$ (389.6)	504 (3.66)
5 m	$-(CH_2)_4-$				44	199°	$C_{20}H_{17}N_3O_2S_2$ (395.5)	493 (4.36)
5 n	$-(CH_2)_4-$				41	175°	$C_{20}H_{17}ClN_2S_2$ (385.0)	499 (4.34)
5 o	$-(CH_2)_4-$				20	180°	$C_{22}H_{23}N_3S_2$ (393.6)	502 (4.17)
5 p	$-(CH_2)_4-$		H		45	186°	$C_{14}H_{13}N_3O_2S_2$ (319.4)	545 (4.40)
5 q	$-(CH_2)_4-$		CH_3		30	216°	$C_{15}H_{15}N_3O_2S_2$ (333.4)	557 (4.38)
6 a	$-(CH_2)_4-$				43	231°	$C_{22}H_{20}N_2S_2$ (376.6)	520 (3.93)
6 b	$-(CH_2)_4-$				15	170°	$C_{23}H_{20}N_2OS_2$ (404.6)	561 (3.58)
6 c	$-(CH_2)_4-$				34	219°	$C_{21}H_{19}N_3S_2$ (377.5)	538 (4.07)
6 d	$-(CH_2)_4-$				31	255°	$C_{23}H_{19}N_3S_2$ (401.6)	595 (4.46)
6 e	$-(CH_2)_4-$				19	225°	$C_{22}H_{19}N_3O_2S_2$ (421.6)	594 (4.06)
6 g	$-(CH_2)_4-$				37	235–236°	$C_{22}H_{19}ClN_2S_2$ (411.0)	535 (4.29)
6 h	$-(CH_2)_4-$				24	235–236°	$C_{23}H_{22}N_2S_2$ (390.6)	523 (4.26)
6 i	$-(CH_2)_4-$				40	167°	$C_{23}H_{22}N_2O_2S_3$ (454.6)	522
6 r					49	101–102°	$C_{26}H_{20}N_2S_2$ (426.6)	531 (3.62)
6 s					16	93–95°	$C_{26}H_{18}N_2S_2$ (422.6)	510 (3.66)
6 t		H			12	181°	$C_{24}H_{18}N_2S_2$ (398.6)	515 (4.27)
7 t		H			28	168°	$C_{24}H_{18}N_2SSe$ (445.5)	528 (3.93)

[a] Die Mikroanalysen zeigten folgende maximale Abweichungen von den berechneten Werten: C, ±0.29; H, ±0.12; N, ±0.20; S, ±0.21.

Heruntergeladen von: NYU. Urheberrechtlich geschützt.

cyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU; 0.76 g, 5 mmol) gegeben. Die Lösung wird bei 25°C gerührt, bis die Farbstoffbildung beendet ist (Kontrolle durch UV/VIS-Spektroskopie). Ausgefallene Produkte werden abgesaugt, mit wenig Acetonitril gewaschen und getrocknet. Bei leichtlöslichen Vertretern wird die Hauptmenge des Acetonitrils im Vakuum abdestilliert. Schmierig anfallende Farbstoffe werden durch Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid mit Chloroform, Ether oder *n*-Hexan/Ether (3/1) gereinigt.

Eingang: 8. März 1983

---

* Korrespondenz-Adresse.

1 R. Raue, W. Kruckenberg, *German Patent (DOS)* 2630233 (1978), Bayer AG; *C. A.* **88,** 137896 (1978).

2 E. Enders, in Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. X/3, herausgegeben von E. Müller, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1965, S. 520; Lit.-Zusammenfassung siehe dort.

3 E. Fanghänel, *J. Prakt. Chem.* **317,** 123 (1975).

4 H. Oediger, H. J. Kabbe, F. Möller, K. Eiter; *Chem. Ber.* **99,** 20212 (1966).

5 H. Oediger, F. Möller, *Angew. Chem.* **79,** 53 (1967).

6 S. Dähne, *Z. Chem.* **5,** 441 (1965).

7 M. Klessinger, *Chemie Unserer Zeit* **12,** 1 (1978).

Heruntergeladen von: NYU. Urheberrechtlich geschützt.