

SIEGFRIED REINDL, ANTON KALOJANOFF und MARTIN STRELL

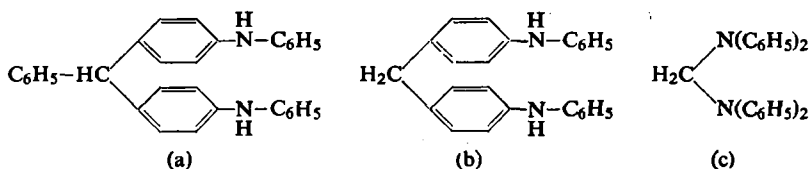
Polymethinfarbstoffe, IX¹⁾Polymethinfarbstoffe des Diphenyl- und β,β' -Dinaphthylamins

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

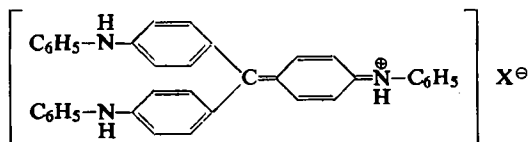
(Eingegangen am 5. Juli 1961)

Die Herstellung von Polymethinfarbstoffen durch Umsetzung von Polyalenaldehyden der Benzol- und Pyrrolreihe mit Diphenylamin und β,β' -Dinaphthylamin unter dem Einfluß von Mineralsäuren wird beschrieben.

Über die Kondensation von Aldehyden mit Diphenylamin bzw. Dinaphthylamin finden sich in der Literatur nur wenig Angaben: Durch Erhitzen von Benzaldehyd und Diphenylamin mit Zinkchlorid als Kondensationsmittel wurde von R. MELDOLA²⁾ 4,4'-Dianilino-triphenylmethan (a) erhalten. Aus Formaldehyd und Diphenylamin im Überschuß gewann D. CRAIG³⁾ unter Verwendung von konz. Salzsäure 4,4'-Dianilino-diphenylmethan (b). In Benzol als Lösungsmittel erfolgt die Kondensation an der NH-Gruppe, und es entsteht Tetraphenylmethylen-diamin (c):



Beim Verrühren von geschmolzenem Diphenylamin mit Formaldehydlösung und nachfolgendem Einlaufenlassen in heiße Natriumhydrogensulfatlösung wurde eine Verbindung der Formel $(C_6H_5)_2NCH_2(SO_3Na)$ erhalten⁴⁾. Den Namen „Diphenylaminblau“ erhielt ein Triphenylmethanfarbstoff, der beim Verschmelzen von Diphenylamin mit Oxalsäure entsteht⁵⁾:



A. R. LEEDS⁶⁾ gewann aus Acrolein und Diphenylamin in Äthanol eine Verbindung der Formel $(C_{12}H_{10}N)_2C_3H_4$. G. T. PILJUGIN⁷⁾ stellte *N*-Aryl-chinaldiniumsalze dar durch Umsetzung von α,β -Dinaphthylamin sowie *p*-Hydroxydiphenylamin und *Di-o*-tolylamin mit Paraldehyd. Im Falle des α,β -Dinaphthylamins wurde 1-[β -Naphthyl]-7,8-benzochinaldiniumchlorid erhalten.

1) VIII. Mittel.: M. STRELL und S. REINDL, *Arzneimittelforsch.* **11**, 552 [1961].

2) *J. chem. Soc. [London]* **41**, 192 [1882].

3) *J. Amer. chem. Soc.* **55**, 3723 [1933].

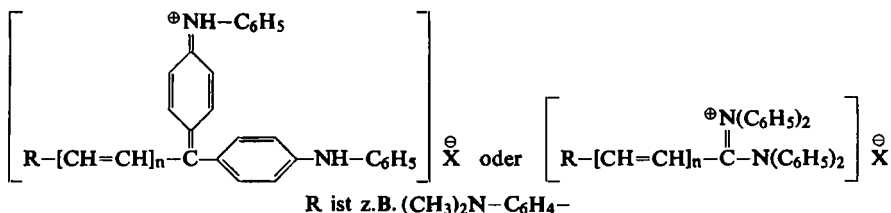
4) BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK, *Dtsch. Reichs-Pat.* 158 718, zit. nach *C.* **1905** I, 784.

5) A. BAEYER und V. VILLIGER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **37**, 2872 [1904].

6) *Ber. dtsh. chem. Ges.* **15**, 1158 [1882].

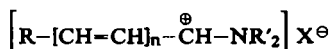
7) *J. allg. Chem.* **25**, (87), 793 [1955], zit. nach *C.* **1956**, 6116.

Uns interessierte das Verhalten des Diphenylamins bzw. β,β' -Dinaphthylamins gegenüber den Vinylogen des *p*-Dimethylamino-benzaldehyds sowie Polyenalen der Pyrrolreihe. Nach den bisherigen Erfahrungen könnte die Kondensation von Diphenylamin mit Polyenalen der Benzol- und Pyrrolreihe unter dem Einfluß von Mineralsäuren, besonders von Überchlorsäure, zu Verbindungen folgender Konstitution führen:



Diese Formeln waren jedoch mit den Spektren der Farbstoffe nicht in Einklang zu bringen.

Nach den Analysenergebnissen mußten an der Dehydratisierung nicht zwei, sondern jeweils nur ein Mol. Diphenylamin beteiligt sein. Den Farbstoffen kommt folgende Konstitution zu:



Ihre Absorptionsmaxima sind denjenigen der aus Polyenalen mit Methylanilin bzw. Piperidin erhaltenen Farbstoffe sehr ähnlich. Ein weiterer Beweis für die angenommene Konstitution konnte mit Hilfe folgender Reaktion geführt werden: Die Umsetzung dieser Farbsalze, z. B. des Produktes aus *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd und Diphenylamin, mit 2.4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol lieferte dasselbe Methin wie *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd allein mit diesem Pyrrol, wie die übereinstimmenden Schmelz- und Misch-Schmelzpunkte zeigten. Unsere Methinfarbstoffe sind somit als Diarylaldehydammoniumsalze aufzufassen.

Einfache Pyrrolaldehyde wie z. B. 2.4-Dimethyl-3-äthyl-5-formyl-pyrrol reagierten nicht mit Diphenylamin; es entstand durch Selbstkondensation ein Dipyrrolmethen.

Die Trimethinverbindungen ($n = 1$) wurden durch Umsetzung von Diphenylamin bzw. β,β' -Dinaphthylamin mit *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd oder Pyrrolpropenal dargestellt und als gut kristallisierende Perchlorate isoliert.

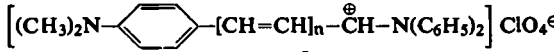
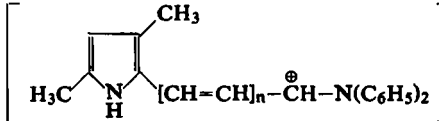
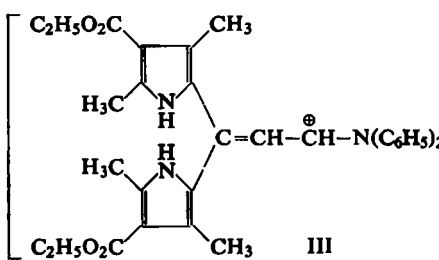
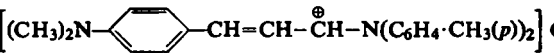
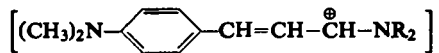
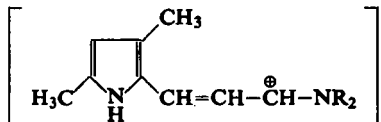
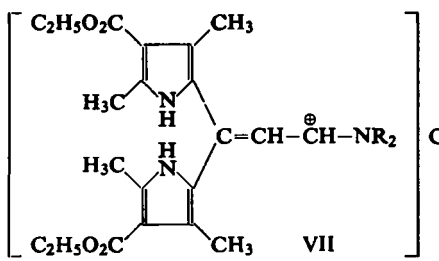
Die Bildung der Pentamethinfarbstoffe ($n = 2$) erfolgt analog. Vom 5-[*p*-Dimethylamino-phenyl]-pentadienal stand nur eine sehr geringe Menge zur Verfügung, die lediglich für einen Reagenzglasversuch reichte. Hier und bei 5-[3.5-Dimethyl-pyrrol-(2)]-pentadienal zeigte es sich, daß die Reaktionsfähigkeit der Polyenale mit wachsender C-Kette zunimmt — eine Beobachtung, die mit der anderer Autoren übereinstimmt⁸⁾.

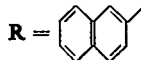
Die Reindarstellung der Pentamethinfarbstoffe gelang nur unvollständig.

Ein Heptamethinfarbstoff ($n = 3$), hergestellt aus 3.5-Dimethylpyrrolheptatrienal und Diphenylamin mit Überchlorsäure, konnte nur spektroskopisch nachgewiesen werden. Er zeigt Endabsorption im langwelligen Gebiet.

⁸⁾ Dissertat. F. KREIS, Techn. Hochschule München 1954.

Übersicht über die dargestellten Farbstoffe

Formel	n =	Kristall- form Schmp.	Lösungs- farbe in Äthanol	Abs.- Max. in m μ
	1	grüne Blättchen 196°	blutrot	538
I	2	blaugrüne Nadeln 141–143°	blau	632
	1	blauviol. Nadeln 198°	braunrot	472
II	2	blauviolett amorph 145–148°	blau- violett	580
	3	—	tiefblau	End- absorpt. im Rot
III		rotbraune Prismen 166°	rot- orange	480
		grüne Blättchen 212–213°	blutrot	540
IV		blaue Nadeln 191°	blutrot	542
		rotbraune Nadeln 216°	orange- rot	475
V		grüne Blättchen 265°	rot	504
				
VI				
				
VII				



Alle Farbstoffe mit Ausnahme des „Heptamethins“ zeigen verhältnismäßig scharfe Absorptionsbanden im Sichtbaren. Ein Vergleich der Maxima ergibt, daß die Substitution des Diphenylamins durch den Dinaphthylamin-Rest bei den Trimethinen nur eine geringe Verschiebung zu längeren Wellen zur Folge hat. Lediglich bei 1.1-Bis-[2.4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrryl-(5)]-3-[β,β' -dinaphthylamino]-trimethinperchlorat (VII) trat eine merkliche Verschiebung nach Rot auf.

Vergleicht man Vinyloge innerhalb einer Reihe (I, $n = 1$ mit I, $n = 2$ und II, $n = 1$ mit II, $n = 2$), so zeigt sich, daß die Verlängerung um eine Vinylengruppe, ebenso wie bei anderen Reihen von Polymethinfarbstoffen, eine Verschiebung des Absorptionsmaximums um ca. 100 $m\mu$ in das langwellige Gebiet bewirkt. Andererseits wird der bathochrome Effekt der *p*-Dimethylaminophenylgruppe ersichtlich, wenn man I, $n = 1$ mit II, $n = 1$ bzw. I, $n = 2$ mit II, $n = 2$ vergleicht: Der Ersatz des 2.4-Dimethylpyrryl-Restes in den Fällen II durch den *p*-Dimethylaminophenyl-Rest ergibt eine Verschiebung von ca. 50–60 $m\mu$ ins Langwellige.

Konstitution, Kristallform, Lösungsfarbe in Äthanol sowie Absorptionsmaxima aller hergestellten Farbstoffe sind aus der Tabelle ersichtlich.

S. REINDL dankt dem FONDS DER CHEMIE für die Gewährung eines Stipendiums. Herrn Prof. Dr. R. WIZINGER-AUST, Basel, danken wir für wertvolle Hinweise.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1-[p-Dimethylamino-phenyl]-3-diphenylamino-trimethinperchlorat (I, n = 1): Die gelbe Lösung von 175 mg (0.001 Mol) *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd und 338 mg (0.002 Mol) Diphenylamin in Äthanol wird mit 170 mg 60-proz. Überchlorsäure versetzt; dabei schlägt die Farbe sofort nach Rotviolett um. Schon in der Kälte scheidet sich beim Umrühren des Reaktionsgemisches mit dem Glasstab das Farbstoffperchlorat aus. Man erhitzt noch einige Minuten und läßt über Nacht stehen. Nach Absaugen erhält man grüne Kristalle. Glänzende Blättchen (aus Äthanol), Schmp. 195–196°. Ausb. 360 mg (80% d. Th.).

$C_{23}H_{23}N_2]ClO_4$ (426.9) Ber. C 64.70 H 5.43 N 6.56 Gef. C 64.72 H 5.45 N 6.67

1-[3.5-Dimethyl-pyrryl-(2)]-3-diphenylamino-trimethinperchlorat (II, n = 1) wird analog aus 3-[3.5-Dimethyl-pyrryl-(2)]-propenal, Diphenylamin und Überchlorsäure in Äthanol erhalten. Blauviolette Nadeln, Schmp. 197–198°. Ausb. 95% d. Th.

$C_{21}H_{21}N_2]ClO_4$ (400.8) Ber. C 62.92 H 5.28 N 6.98 Gef. C 62.94 H 5.26 N 7.01

1.1-Bis-[2.4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrryl-(5)]-3-diphenylamino-trimethinperchlorat (III): Aus 3.3-Bis-[2.4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrryl-(5)]-propenal, Diphenylamin und Überchlorsäure. Rotbraune Prismen vom Schmp. 165–166°. Ausb. 63% d. Th.

$C_{33}H_{36}N_3O_4]ClO_4$ (638.1) Ber. C 62.10 H 5.69 N 6.58 Gef. C 61.53 H 5.64 N 6.11

1-[p-Dimethylamino-phenyl]-3-[di-p-tolylamino]-trimethinperchlorat (IV): Aus *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd, 4,4'-Dimethyl-diphenylamin und Überchlorsäure. Grüne Blättchen (aus Äthanol), Schmp. 212–213°. Ausb. 93% d. Th.

$C_{25}H_{27}N_2]ClO_4$ (454.9) Ber. N 6.15 Gef. N 6.06

1-[p-Dimethylamino-phenyl]-3-[β,β' -dinaphthylamino]-trimethinperchlorat (V): Aus *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd, β,β' -Dinaphthylamin und Überchlorsäure. Blaue Nadeln (aus Äthanol), Schmp. 191°. Rohausb. 47.5% d. Th.

$C_{31}H_{27}N_2]ClO_4$ (527.0) Ber. C 70.64 H 5.16 N 5.31 Gef. C 70.69 H 5.29 N 5.45

1-[3.5-Dimethyl-pyrryl-(2)]-3-[β,β'-dinaphthylamino]-trimethinperchlorat (VI): Aus 3-[3.5-Dimethyl-pyrryl-(2)]-propenal, β,β'-Dinaphthylamin und Überchlorsäure. Aus Chloroform rotbraune Nadeln vom Schmp. 216°. Ausb. 75% d. Th.

$C_{29}H_{25}N_2]ClO_4$ (500.9) Ber. N 5.59 Gef. N 5.70

1.1-Bis-[2.4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrryl-(5)]-3-[β,β'-dinaphthylamino]-trimethinperchlorat (VII): Aus 3.3-Bis-[2.4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrryl-(5)]-propenal, β,β'-Dinaphthylamin und Überchlorsäure. Der nach einem Tag sich bildende geringe amorphe Niederschlag wird nach Absaugen verworfen und das Filtrat längere Zeit aufbewahrt. Es bilden sich grüne, glänzende Blättchen vom Schmp. 265—266°. Ausb. 22% d. Th.

$C_{41}H_{40}N_3O_4]ClO_4$ (738.2) Ber. C 66.70 H 5.46 N 5.69 Gef. C 66.15 H 5.62 N 5.49

1-[p-Dimethylamino-phenyl]-5-diphenylamino-pentamethinperchlorat (I, n = 2): Eine Probe 5-[p-Dimethylamino-phenyl]-pentadien-(1.3)-al-(5) und Diphenylamin wurde in Äthanol gelöst. Nach Zugabe von 60-proz. Überchlorsäure erfolgte Farbumschlag über Grün nach Blau. Blaugrüne Nadeln vom Schmp. 141—143°.

1-[3.5-Dimethyl-pyrryl-(2)]-5-diphenylamino-pentamethinperchlorat (II, n = 2): Aus 5-[3.5-Dimethyl-pyrryl-(2)]-pentadien-(1.3)-al-(5), Diphenylamin und Überchlorsäure in Äthanol. Nach Einengen blaugrüne amorphe Substanz vom Schmp. 145—148°. Ausb. 70% d. Th.

$C_{23}H_{23}N_2]ClO_4$ (426.9) Ber. N 6.56 Gef. N 6.36