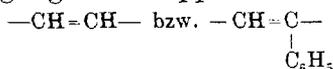


78. Über die Vinylenhomologen der Triphenylmethanfarbstoffe II¹⁾

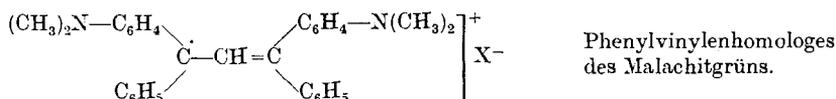
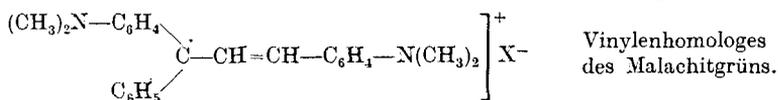
von H. Lorenz und R. Wizinger.

(29. III. 45.)

Im Jahre 1941 berichteten R. Wizinger und G. Renckhoff¹⁾ über Farbsalze, welche sich formal von den Triphenylmethanfarbstoffen ableiten durch Einfügung der Gruppe

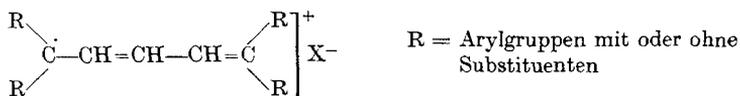


zwischen das Zentralatom und einen der Benzolringe wie z. B.

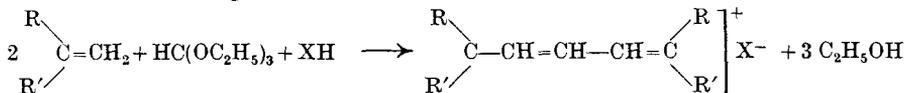


Man kann diese Verbindungen auch als Triaryl-vinylen-carbeniumsalze bzw. als Tetraaryl-vinylen-carbeniumsalze bezeichnen.

Die Absorptionsmaxima sind gegenüber denjenigen der analogen Triphenylmethanfarbstoffe erheblich nach längeren Wellen verschoben; verschiedentlich liegen sie im beginnenden Ultrarot. Es erschien uns daher reizvoll, noch eine weitere Vinylengruppe einzubauen und so die Absorption abermals weiter hinauszuschieben. Zunächst gingen wir an die Synthese der Tetraaryl-divinylen-carbeniumsalze der allgemeinen Konstitution:

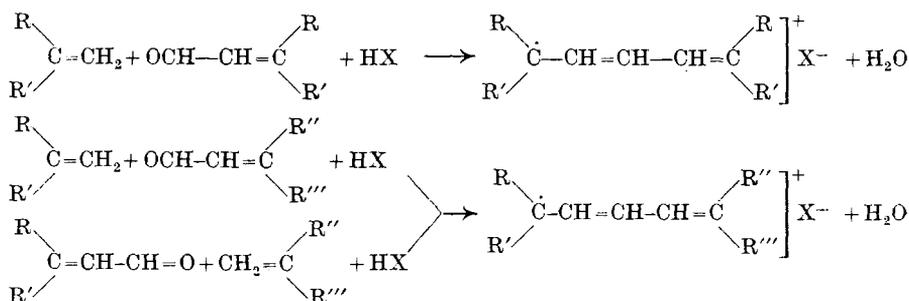


Zwei Wege zeichneten sich ab: 1. Kondensation von zwei Mol Diaryläthylen mit Orthoameisensäure-ester bei Gegenwart von Säure. 2. Kondensation eines Diaryl-acroleins mit einem Diaryl-äthylen in saurer Lösung. Der erste Weg führt naturgemäss nur zu symmetrischen Verbindungen:

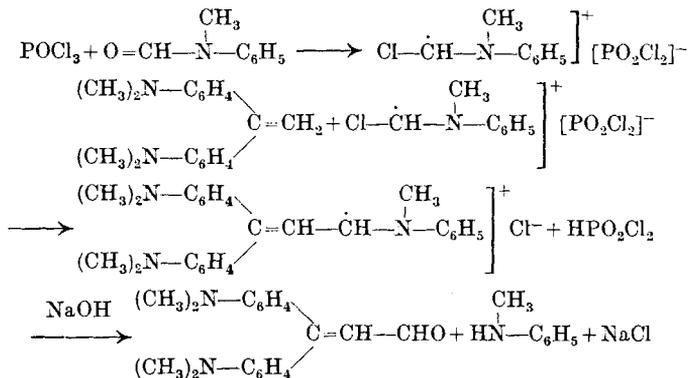


Die zweite Methode liefert sowohl symmetrische wie unsymmetrische Farbsalze, wobei die letzteren auf zweierlei Weisen erhalten werden können:

¹⁾ I. Helv. **24**, 369 E (1941).



Die Diaryl-acroleine (β -Phenyl-zimtaldehyde) waren bisher noch unbekannt; es hieß also zunächst eine geeignete Synthese zu finden. Wie der eine von uns gemeinsam mit *A. Bellefontaine* in einer Reihe von Vorversuchen festgestellt hatte, lässt sich die Methode von *Vilsmeier*¹⁾, die bislang nur für die Gewinnung aromatischer Aldehyde angewandt wurde, auch auf die Diaryl-äthylene übertragen²⁾. Wir haben nun das Verfahren weiter ausgearbeitet. Es sei am Beispiel des Tetramethyl-diaminodiphenyl-äthylens erläutert:



Das bei der Einwirkung von Formyl-methylanilin und Phosphoroxychlorid neben dem Phosphorsäuredichlorid sich bildende Zwischenprodukt lässt sich beobachten, wenn man das Reaktionsgemisch, statt es mit Natronlauge zum Aldehyd zu hydrolysieren, vorsichtig mit Natriumacetat behandelt. Es ist intensiv violettrot. Die Methode wurde angewandt bei Diphenyl-äthylen, Monomethoxy-diphenyl-äthylen, Dimethoxy-diphenyl-äthylen, Dimethylamino-diphenyl-äthylen und Tetramethyldiamino-diphenyl-äthylen.

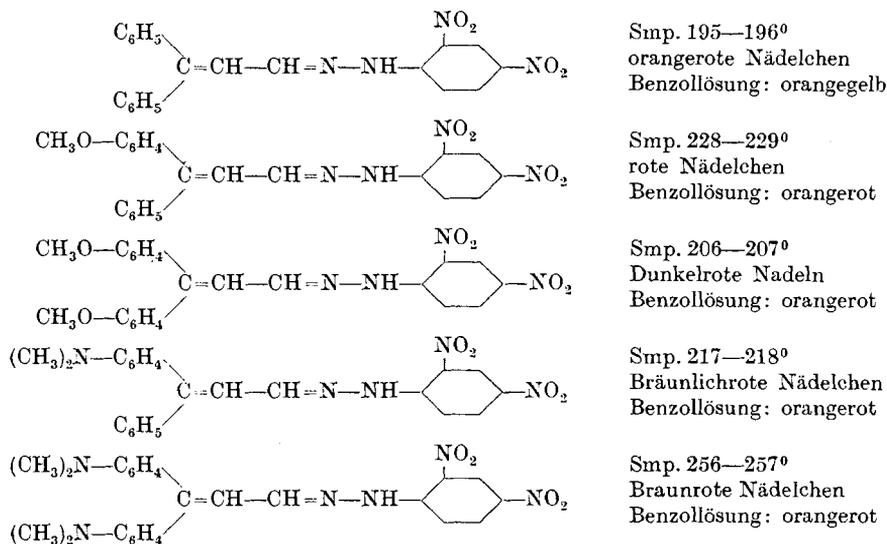
Zum Gelingen der Versuche ist es nötig, bei der Kondensation und Aufarbeitung eine Reihe von Bedingungen sorgfältig einzuhalten,

¹⁾ *A. Vilsmeier* und *A. Haak*, *B.* **60**, 121 (1927).

²⁾ *R. Wizinger* und *A. Bellefontaine* 1935, unveröffentlicht. Das Verfahren wurde dann von *M. Coenen* noch auf eine ganze Reihe verwandter Äthylene, insbesondere auch auf Styrole, ausgedehnt; s. hierzu: D. Patentanmeldung I 58352 IV d/120 und Diss. *H. Lorenz*, Bonn 1939.

bezüglich deren auf den experimentellen Teil verwiesen sei. Die Rohprodukte sind zur weiteren präparativen Arbeit meist hinreichend rein. Da sich die völlige Reinigung als schwierig und verlustreich erwies, und sie für die weiteren Synthesen im Rahmen dieser Arbeit auch nicht nötig war, begnügten wir uns zunächst mit der Charakterisierung der neuen Diaryl-acroleine in Form ihrer Dinitrophenylhydrazone.

Diese sind in Methanol schwer löslich und scheiden sich daher aus der methanolischen Lösung der Komponenten fast quantitativ ab, so dass sich der Gehalt des Rohproduktes bequem angenähert bestimmen lässt. Die erhaltenen Dinitrophenylhydrazone seien hier kurz beschrieben:



Wie dies für Nitrophenylhydrazone charakteristisch ist, zeigen auch diese Verbindungen mit alkoholischem Alkali unter Salzbildung sehr intensive Farbreaktionen; die betreffenden Lösungen sind tief blaurot bis violettrot.

Nachdem nun fünf verschiedene Diaryl-acroleine zur Verfügung standen, war grundsätzlich die Möglichkeit gegeben, alle erdenklichen Kondensationen mit den fünf zugrundeliegenden Diaryl-äthylenen durchzuführen. Es sind somit 25 Kondensationen denkbar, die zu 15 verschiedenen Tetraaryl-divinylen-carbeniumsalzen führen. Von diesen sind fünf symmetrisch und zehn unsymmetrisch gebaut. Jedes der zehn unsymmetrischen Farbsalze kann, wie oben angedeutet, durch zwei Kondensationsreaktionen erhalten werden.

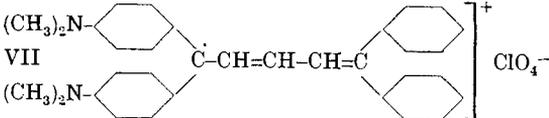
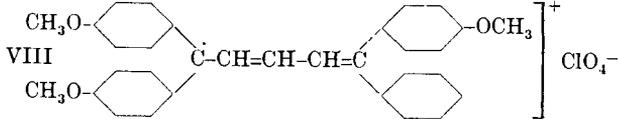
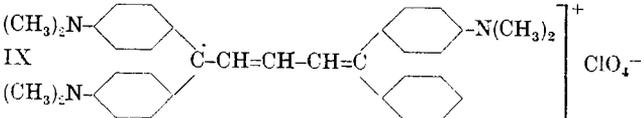
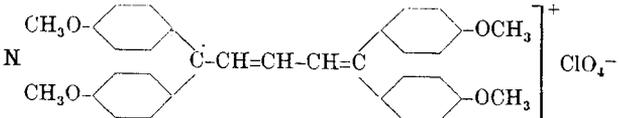
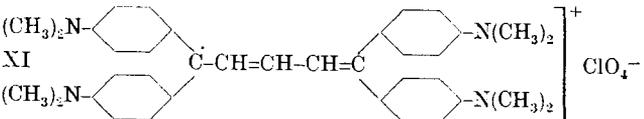
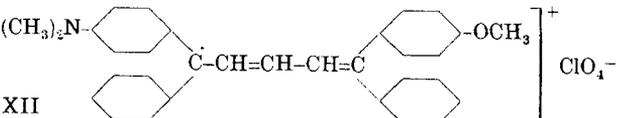
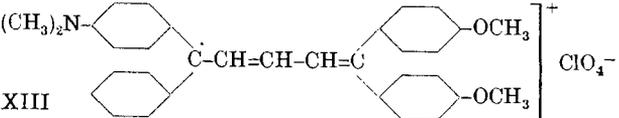
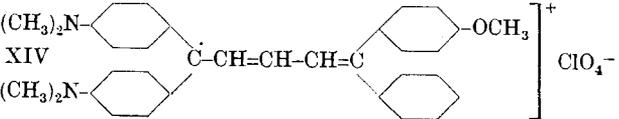
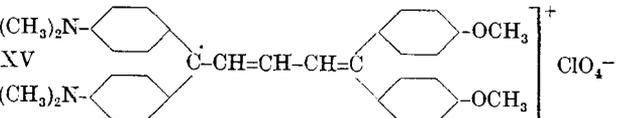
Die Kondensationen wurden in der Regel in einem Gemisch von Essigsäure-anhydrid, Eisessig und Überchlorsäure durchgeführt (betr. bestimmter Vorsichtsmassnahmen s. experimenteller Teil). In manchen Fällen bildeten sich die Farbsalze schon in Eisessig/Essigsäure-

anhydrid allein; zur Überführung in die leicht isolierbaren Perchlorate genügte dann der Zusatz von Natriumperchlorat. Zur Gewinnung analysenreiner Präparate war verschiedentlich häufiges, sorgfältiges Umkrystallisieren nötig.

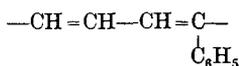
Von den 15 zu erwartenden Farbsalzen wurden 13 gefasst. Das auxochromfreie Tetraphenyl-divinylen-carbeniumperchlorat (I) sowie das Monomethoxy-tetraphenyl-divinylen-carbeniumperchlorat (II) konnten nur in Lösung beobachtet werden. Sie spalten ausserordentlich leicht Säure ab, wobei je nach den Bedingungen sich Allene oder auch Carbinole bilden können (die Untersuchung dieser Produkte wurde noch zurückgestellt). In der folgenden Zusammenstellung bedeutet:

- I. Aussehen der festen Substanz.
- II. Schmelzpunkt.
- III. Farbe der Lösung in Eisessig.
- IV. Farbe der Lösung in Pyridin.
- V. Absorptionsmaximum in Eisessig.

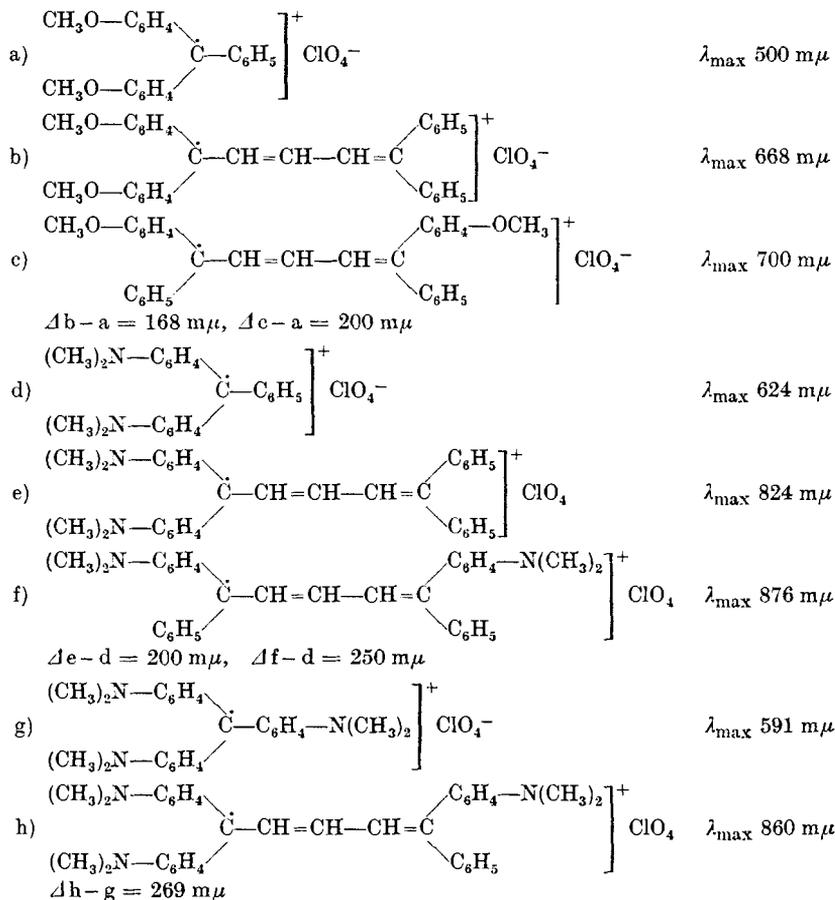
I		ClO_4^-	I. — II. — III. blau IV. farblos
II		ClO_4^-	I. — II. — III. blaugrün IV. farblos
III		ClO_4^-	I. dunkelblaues Pulver II. 127—128° III. blau IV. blassgrün (fast farblos)
IV		ClO_4^-	I. messingglänzende Kryställchen II. 148—149° (u. Zers.) III. grün IV. farblos V. 700 mμ
V		ClO_4^-	I. goldglänzende Kryställchen II. 193—194° (u. Zers.) III. violett IV. farblos V. 876 mμ
VI		ClO_4^-	I. grünglänzende Kryställchen II. 137—138° III. violett IV. farblos V. 668 mμ

<p>VII</p> 	<p>I. grünschimmernde Nadelchen II. 167—168° III. blau IV. blau V. 824 mμ</p>
<p>VIII</p> 	<p>I. grünlichschwarzes Pulver II. 155—156° (u. Zers.) III. graugrün IV. blassbraun</p>
<p>IX</p> 	<p>I. messingglänzende Kryställchen II. 176—177° III. blauviolett IV. blau V. 860 mμ</p>
<p>N</p> 	<p>I. kupferglänzende Nadelchen II. 172—173° III. graugrün IV. farblos V. 710 mμ</p>
<p>XI</p> 	<p>I. rötlich messing- glänzende Kryst. II. 231° (u. Zers.) III. blau IV. blau V. 878 mμ</p>
<p>XII</p> 	<p>I. schwarzes Pulver II. 167—168° (u. Zers.) III. blau IV. hellbraun</p>
<p>XIII</p> 	<p>I. dunkelgrünes Pulver II. 210—212° (u. Zers.) III. blau IV. farblos</p>
<p>XIV</p> 	<p>I. grünglänzende Nadelchen II. 209—210° III. blau IV. blau V. 825 mμ</p>
<p>XV</p> 	<p>I. goldbraune Nadelchen II. 230—231° (u. Zers.) III. blau IV. blau V. 782 mμ</p>

zwischen Zentralatom und einem Benzolring. Über den bathochromen Effekt der Gruppe



unterrichtet folgende Gegenüberstellung:



Man sieht also, dass der bathochrome Effekt recht beachtlich grösser ist, wenn die Gruppe zwischen das Zentralatom und einen auxochromhaltigen Benzolkern eingeschaltet wird als bei der Einführung zwischen Zentralatom und einen auxochromfreien Benzolkern.

Von den Farbsalzen mit zwei Auxochromen (vgl. die Paare b, c und e, b) absorbieren die symmetrischen bei längeren Wellen als die unsymmetrischen. Dieser Erscheinung sind wir schon bei den Tri- und Tetraaryl-monovinyliden-carbeniumsalzen begegnet¹⁾, z. B. bei:

¹⁾ R. Wizinger und G. Renckhoff, l. c.

Dinitrophenylhydrazon. Zu einer Lösung von 1 g Dinitrophenylhydrazin in 80 cm³ heissem Methanol werden einige Tropfen Eisessig und dann eine Lösung von 1 g Diphenyl-acrolein in 20 cm³ Methanol gegeben. Nach kurzem Sieden scheidet sich das Dinitrophenylhydrazon in nahezu quantitativer Ausbeute ab. Nach dem Umkrystallisieren aus Pyridin und Wasser feine rotorange Nadelchen vom Smp. 195—196°. Die Lösung in Benzol ist orangegelb, diejenige in Pyridin orange. Mit alkoholischem Alkali intensiv blaurote Lösung.

$C_{21}H_{16}O_4N_4$	Ber. C 64,94	H 4,16	N 14,44%
	Gef. „ 64,67	„ 4,30	„ 14,50%

Anisyl-phenyl-acrolein.

Ein Ansatz von 46 g Phosphoroxychlorid, 13,5 g Formyl-methylanilin und 21 g Anisyl-phenyl-äthylen wird wie bei Diphenyl-acrolein aufgearbeitet. Das nach dem Verdampfen des Benzols hinterbleibende Rohprodukt verharzt zum Teil bei der Vakuumdestillation. Zur präparativen Weiterarbeit ist es jedoch geeignet (Gehalt an Anisyl-phenyl-acrolein über 90%).

Dinitrophenylhydrazon. Darstellung wie beim Diphenyl-acrolein aus 1 g Dinitrophenylhydrazin und 1,2 g Rohprodukt. Feine rote Nadelchen (aus Pyridin und Wasser) vom Smp. 228—229°. Benzollösung und Pyridinlösung orangerot. In alkoholischem Alkali tiefblaurote Lösung.

$C_{22}H_{18}O_5N_4$	Ber. C 63,14	H 4,38%
	Gef. „ 63,26	„ 4,46%

Dianisyl-acrolein.

Ansatz von 46 g Phosphoroxychlorid, 13,5 g Formyl-methylanilin und 24 g Dianisyl-äthylen wie bei Diphenyl-acrolein aufarbeiten. Das Rohprodukt, ein hellbraunes zähes Öl, ist zur Weiterarbeit geeignet. (Gehalt an Dianisyl-acrolein rund 90%.)

Dinitrophenylhydrazon. Aus 1 g Dinitrophenylhydrazin und 1,4 g rohem Dianisyl-acrolein wie unter Diphenyl-acrolein angegeben. Dunkelrote Kryställchen vom Smp. 206—207°. Benzol- und Pyridinlösung orangerot. In alkoholischem Alkali tiefblaurote Lösung.

$C_{23}H_{20}O_6N_4$	Ber. C 61,57	H 4,50	N 12,49%
	Gef. „ 61,61	„ 4,54	„ 12,20%

Dimethylamino-diphenyl-acrolein.

Ein Ansatz von 25 g Phosphoroxychlorid, 15 g Formyl-methylanilin und 9 g Dimethylamino-diphenyl-äthylen wird wie in den obigen Beispielen aufgearbeitet. Der Rückstand der Destillation mit Wasserdampf wird einigemal aus Methanol umkrystallisiert. Hellgelbe Blättchen vom Smp. 141—142°. Am Licht färbt sich der Aldehyd im Laufe der Zeit dunkel.

Dinitrophenylhydrazon. 0,3 g Dimethylamino-diphenyl-acrolein werden zu einer siedenden Lösung von 0,25 g Dinitrophenylhydrazin in 30 cm³ Methanol und 1 cm³ Eisessig gegeben. Nach einigen Minuten erkalten lassen. Feine bräunlich rote Nadelchen vom Smp. 217—218° (aus Pyridin und Wasser). Lösung in Benzol rotorange, in Pyridin rot. In alkoholischem Alkali intensiv violettrote Lösung.

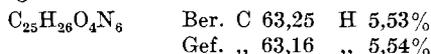
$C_{23}H_{21}O_4N_5$	Ber. C 64,01	H 4,91	N 16,23%
	Gef. „ 63,89	„ 4,96	„ 15,88%

Tetramethyldiamino-diphenyl-acrolein.

Ansatz: 35 g Phosphoroxychlorid, 27 g Formyl-methylanilin, 10 g Tetramethyldiamino-diphenyl-äthylen. Die Aufarbeitung erfolgt wie in den anderen Fällen, nur soll die Temperatur während der Kondensation möglichst nicht über 0° steigen. Eine Reaktionsdauer von zwölf Stunden genügt. Der Rückstand der Destillation mit Wasserdampf muss mehrfach aus Methanol umgelöst werden, bis er nur noch hellbraun anfällt.

Dann wird noch dreimal aus wasserhaltigem Alkohol umkrystallisiert. Gelbe Nadelchen vom Smp. 171—172°. Zur Weiterarbeit ist auch ein nur vorgereinigtes Präparat geeignet.

Dinitrophenylhydrazon. Darstellung durch dreistündiges Kochen einer Lösung von 0,2 g Dinitrophenylhydrazin und 0,25 g Acrolein in 25 cm³ Methanol. Scheidet sich erst nach einigem Stehen aus. Braunrote Nadelchen vom Smp. 256—257° (aus Pyridin und Wasser). Benzollösung orangerot, Pyridinlösung rot. Mit alkoholischem Alkali intensiv violettrote Lösung.



Kondensation von Diphenyl-acrolein mit Diphenyl-äthylen (I).

1,8 g Diphenyl-äthylen und 2,1 g Diphenyl-acrolein werden unter kurzem Erwärmen in einem Gemisch von 5 cm³ Eisessig und 10 cm³ Essigsäure-anhydrid zur Lösung gebracht. Nach dem Abkühlen gibt man in kleinen Anteilen ein Gemisch von 1 cm³ 70-proz. Überchlorsäure, 5 cm³ Eisessig und 5 cm³ Essigsäure-anhydrid zu (Vorsicht!)¹⁾. Die Lösung wird rasch tiefblau und schliesslich tiefgrün.

Die Isolierung des Farbsalzes ist bisher nicht gelungen.

Giesst man nach etwa 30 Minuten das Kondensationsgemisch in 150 cm³ Äther und gibt 5 cm³ Pyridin zu, so fällt ein farbloses Produkt aus, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 220—221° schmilzt.

Den Analyseergebnissen zufolge liegt das Allen $(C_6H_5)_2C=C=CH-CH=C(C_6H_5)_2$, allerdings nicht völlig rein, vor. Von einer weiteren Untersuchung wurde einstweilen Abstand genommen.

Gibt man zur farblosen Eisessiglösung einen Tropfen Überchlorsäure, so erhält man die tiefblaue Farbe des Tetraphenyl-divinyl-carbeniumperchlorats (I). Beim Überblasen mit Bromdampf wird das Präparat intensiv blaugrün. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine intensiv grüne Lösung.

Kondensation von Diphenyl-acrolein mit Anisyl-phenyl-äthylen (II).

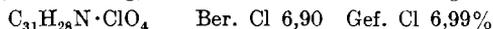
Behandelt man 2,1 g Diphenyl-acrolein und 2,1 g Anisyl-phenyl-äthylen wie unter (I) angegeben mit Eisessig, Essigsäure-anhydrid und Überchlorsäure, so entsteht eine tiefgrüne Lösung. — Das Farbsalz konnte noch nicht isoliert werden. — Giesst man die tiefgrüne Lösung in wasserhaltiges Methanol, so tritt Entfärbung ein, und ein flockiger Niederschlag scheidet sich aus. Nach der Analyse eines mehrfach aus wasserhaltigem Alkohol umgelösten Präparates (die völlige Reinigung gelang nicht) liegt 1-Anisyl-1-phenyl-5,5-diphenyl-divinyl-carbinol vor. In Eisessig löst es sich mässig intensiv blaugrün (partielle Farbsalzbildung), auf Zusatz von wenig Überchlorsäure wird die Lösung intensiv blaugrün (Bildung des Methoxy-tetraphenyl-divinyl-carbenium-perchlorats II).

1-Dimethylaminophenyl-1-phenyl-5,5-diphenyl-divinyl-carbenium-perchlorat (III).

2,1 g Diphenyl-acrolein und 2,2 g Dimethylamino-diphenyl-äthylen werden durch kurzes Erwärmen in 5 cm³ Eisessig und 10 cm³ Essigsäure-anhydrid gelöst. Nach dem Erkalten wird ein Gemisch von 5 cm³ Eisessig, 1 cm³ 10-proz. Überchlorsäure und 5 cm³ Essigsäure-anhydrid (Vorsicht!, s. unter I) zugegeben. Die Kondensation vollzieht sich rasch. Nach etwa einer halben Stunde wird das Farbsalz mit 150 cm³ trockenem Äther ausgefällt. Es scheidet sich zunächst ölig ab. Das Öl wird einige Male gründlich mit Äther behandelt und dann in 85-proz. Ameisensäure aufgenommen. Zu der rotviolettten Lösung wird in kleinen Anteilen Wasser zugegeben, bis die Farbe nach grünstichigblau umschlägt. Nach einigem Stehen scheidet sich der Farbstoff als dunkelblaues Pulver ab. Die Operation wird zweimal wiederholt.

¹⁾ Dieses Gemisch ist so zu bereiten, dass man zuerst Überchlorsäure und Eisessig mischt und dann unter dauerndem Schütteln und guter Kühlung langsam in kleinen Anteilen das Essigsäure-anhydrid zugibt. Reihenfolge unbedingt einhalten, sonst äusserst heftige Reaktion!

Smp. 127—128°. Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff. Mit blauer Farbe löslich in heissem Methanol, Eisessig, Essigsäure-anhydrid. In Pyridin fast völlige Entfärbung (Allenbildung). In konz. Schwefelsäure blaugrüne Lösung.

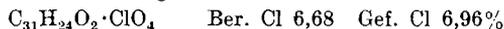


1-Anisyl-1-phenyl-5-anisyl-5-phenyl-divinylen-carbenium-perchlorat (IV).

2 g Anisyl-phenyl-äthylen und 2,4 g Anisyl-phenyl-acrolein werden wie unter (III) angegeben zur Kondensation gebracht und das Farbsalz mit 150 cm³ Äther niedergeschlagen. Dieses wird nochmals in Essigsäure-anhydrid aufgelöst und mit Äther erneut ausgefällt. Dann wird in Chloroform, dem wenige Tropfen Essigsäure-anhydrid zugefügt werden, aufgelöst, und die Lösung mit dem halben Volumen Tetrachlorkohlenstoff vorsichtig überschichtet. Nach längerem Stehen scheiden sich messingglänzende Kryställchen aus.

Smp. 148—149° (u. Zers.) Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff. Schwer löslich in Methanol. Mit grüner Farbe löslich in Eisessig, Essigsäure-anhydrid, Chloroform. In Pyridin Entfärbung. In konz. Schwefelsäure grüne Lösung.

Dasselbe Farbsalz bildet sich, wenn 4 g Anisyl-phenyl-äthylen und 2 g Orthoameisensäure-äthylester (Überschuss) mit dem Gemisch von Eisessig, Essigsäure-anhydrid und Überchlorsäure zur Reaktion gebracht werden.

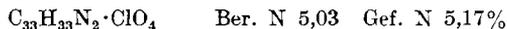


1-Dimethylaminophenyl-1-phenyl-5-dimethylaminophenyl-5-phenyl-divinylen-carbenium-perchlorat (V).

0,25 g reines Dimethylaminodiphenyl-acrolein und 0,22 g Dimethylaminodiphenyl-äthylen werden in einem Gemisch von 5 cm³ Essigsäure-anhydrid und 3 cm³ Eisessig 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Dann gibt man 0,1 g Natriumperchlorat zu, erwärmt noch einige Zeit und fällt nach dem Abkühlen mit Äther. Umkrystallisieren aus Eisessig.

Goldglänzende Kryställchen. Smp. 193—194° (u. Zers.). Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff. Wenig löslich in Alkohol. Löslich mit violetter Farbe in Eisessig, Essigsäure-anhydrid, Chloroform. In Pyridin nach kurzer Zeit Entfärbung. In konz. Schwefelsäure blaugrüne Lösung.

Das Farbsalz kann auch dargestellt werden, indem man 0,44 g Dimethylaminodiphenyl-äthylen und 0,5 g Orthoameisensäure-ester in 5 cm³ Essigsäure-anhydrid fünf Minuten lang zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten 1 cm³ des Gemisches von Eisessig-Überchlorsäure-Essigsäure-anhydrid (s. unter I) zugibt. Aufarbeiten und Umkrystallisieren wie oben.



1,1-Dianisyl-5,5-diphenyl-divinylen-carbenium-perchlorat (VI).

2,1 g Diphenyl-acrolein und 2,4 g Dianisyl-äthylen werden nach Vorschrift (III) kondensiert. Das mit Äther niedergeschlagene Farbsalz wird aus Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert.

Kleine grünglänzende Krystalle vom Smp. 137—138°. Unlöslich in Wasser, Äther, Tetrachlorkohlenstoff. Mit violetter Farbe löslich in Eisessig, Essigsäure-anhydrid, Chloroform. In Methanol und in Pyridin Entfärbung (Alkoholyse bzw. Allenbildung). In konz. Schwefelsäure blaugrüne Lösung.

Das Farbsalz ist auch erhältlich aus 1,8 g Dianisyl-acrolein und 1,8 g Diphenyl-äthylen nach dem sonst gleichen Verfahren.



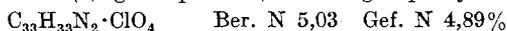
1,1-Bis-dimethylaminophenyl-5,5-diphenyl-divinylen-carbenium-perchlorat (VII).

2,1 g Diphenyl-acrolein werden mit 2,6 g Tetramethyldiaminodiphenyl-äthylen wie unter (III) angegeben kondensiert. Der mit Äther ausgefällte Farbstoff wird mit Äther

gründlich ausgewaschen, bis das zunächst ölige Produkt pulvrig geworden ist. Dann wird aus Essigsäure-anhydrid umkrystallisiert.

Kleine, metallisch grünschimmernde Nadelchen vom Smp. 167—168°. Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff. In Methanol, Eisessig, Essigsäure-anhydrid, Tetrachlorkohlenstoff mit blauer Farbe löslich. Auch in Pyridin unzersetzt löslich. In konz. Schwefelsäure blaugrüne Lösung.

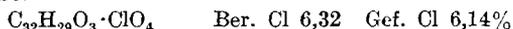
Unter den gleichen Bedingungen wird der Farbstoff auch gebildet aus Tetramethyldiaminodiphenyl-acrolein (3,2 g Rohprodukt) und 1,8 g Diphenyl-äthylen.



1,1-Dianisyl-5-anisyl-5-phenyl-divinylen-carbenium-perchlorat (VIII).

Entsprechend Vorschrift (III) werden 2,8 g Dianisyl-acrolein und 2,1 g Anisyl-phenyl-äthylen oder aber 2,4 g Dianisyl-äthylen und 2,5 g Anisyl-phenyl-acrolein kondensiert und der Farbstoff mit Äther aus dem Reaktionsgemisch ausgefällt. Reinigung durch wiederholtes Auflösen in warmem Essigsäure-anhydrid und Abscheiden mit Äther.

Grünlich schwarzes Pulver. Smp. 155—156° (u. Zers.). Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff. Mit stumpfgrüner Farbe löslich in Eisessig, Essigsäure-anhydrid, Chloroform. In Pyridin Umschlag nach hellbraun. Konz. Schwefelsäure löst mit tiefgrüner Farbe.

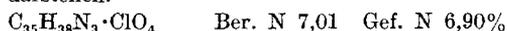


1,1-Bis-dimethylaminophenyl-5-dimethylaminophenyl-5-phenyl-divinylen-carbenium-perchlorat (IX).

1 g Dimethylaminodiphenyl-acrolein und 1,1 g Tetramethyldiaminodiphenyl-äthylen werden in 10 cm³ Eisessig und 10 cm³ Essigsäure-anhydrid 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Zu der tiefgrünen Kondensationsflüssigkeit gibt man eine Lösung von 0,5 g Natriumperchlorat in Eisessig. Nach dem Abkühlen fällt man den Farbstoff mit Äther. Umkrystallisieren aus Essigsäure-anhydrid.

Kleine messingglänzende Krystalle. Smp. 176—177°. Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff. In Eisessig, Essigsäure-anhydrid, Chloroform, heissem Methanol mit blauer Farbe löslich. In Pyridin unzersetzt löslich. Konz. Schwefelsäure löst rotviolett.

Durch Kondensation von 1 g Tetramethyldiaminodiphenyl-acrolein (Rohprodukt) mit 0,8 g Dimethylaminodiphenyl-äthylen unter denselben Bedingungen lässt sich der Farbstoff ebenfalls darstellen.

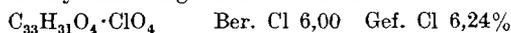


1,1-Dianisyl-5,5-dianisyl-divinylen-carbenium-perchlorat (X).

2,7 g Dianisyl-acrolein und 2,4 g Dianisyl-äthylen werden in der üblichen Weise (s. unter I und III) kondensiert. Das mit Äther niedergeschlagene Farbsalz wird aus Essigsäure-anhydrid oder Eisessig umkrystallisiert.

Oder: 1 g Dianisyl-äthylen wird mit 0,5 g Orthoameisensäure-ester und 10 cm³ Essigsäure-anhydrid kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Dann wird rasch abgekühlt und mit 2 cm³ des Eisessig-Essigsäure-anhydrid-Überchlorsäuregemisches (s. unter I) versetzt. Weiter aufarbeiten wie oben.

Feine kupferrot glänzende Nadelchen. Smp. 172—173°. Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff. Mit graugrüner Farbe löslich in Eisessig, Essigsäure-anhydrid, Chloroform. Pyridinlösung farblos. In konz. Schwefelsäure tiefgrüne Lösung.

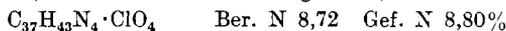


1,1-Bis-dimethylaminophenyl-5,5-bis-dimethylaminophenyl-divinylen-carbenium-perchlorat (XI).

0,3 g reines Tetramethyldiaminodiphenyl-acrolein und 0,25 g Tetramethyldiaminodiphenyl-äthylen werden mit einem Gemisch von 4 cm³ Essigsäure-anhydrid und 2 cm³ Eisessig zwei Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Zu der tiefblauen Flüssigkeit gibt man nach dem Abkühlen 1 cm³ der Eisessig-Essigsäure-anhydrid-Überchlorsäure-Mi-

schung (s. unter I). Nach zwei Stunden fällt man den Farbstoff mit Äther aus und kristallisiert aus Essigsäure-anhydrid um.

Ein Perchlorat mit den gleichen Eigenschaften erhält man aus 1,3 g Tetramethyldiaminodiphenyl-äthylen und 0,5 g Orthoameisensäure-ester nach der unter (X) angegebenen Arbeitsweise (nur 1 cm³ Überchlorsäuregemisch).



1-Dimethylaminophenyl-1-phenyl-5-anisyl-5-phenyl-divinyl-carbenium-perchlorat (XII).

Die Kondensation erfolgt in der üblichen Weise (s. unter I und III) mit 2,4 g Anisyl-phenyl-acrolein und 2 g Dimethylaminophenyl-äthylen. Der Farbstoff wird durch wiederholtes Auflösen in Essigsäure-anhydrid und vorsichtiges Ausfällen mit Äther gereinigt.

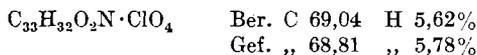
Schwarzes Pulver. Smp. 167—168° (u. Zers.). Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff. In Eisessig, Essigsäure-anhydrid, Chloroform blau löslich. In Pyridin Säureabspaltung (hellbraune Lösung). Konz. Schwefelsäure löst mit dunkelgrüner Farbe.



1-Dimethylaminophenyl-1-phenyl-5,5-dianisyl-divinyl-carbenium-perchlorat (XIII).

0,5 g Dianisyl-acrolein werden mit 0,4 g Dimethyldiaminodiphenyl-äthylen in einem Gemisch von 5 cm³ Eisessig und 2 cm³ Essigsäure-anhydrid 20 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Dann werden 0,2 g Natriumperchlorat in Eisessig gelöst zugegeben. Nach einer Stunde wird der Farbstoff mit Äther ausgefällt. Umkristallisieren aus Eisessig.

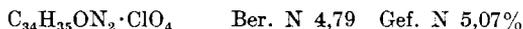
Dunkelgrünes Pulver. Smp. 210—212° (u. Zers.). Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff. Mit blauer bis grünstichig blauer Farbe löslich in Eisessig, Essigsäure-anhydrid, Chloroform. In Pyridin rasch Entfärbung infolge Säureabspaltung. Konz. Schwefelsäure löst mit rotvioletter Farbe.



1,1-Bis-dimethylaminophenyl-5-anisyl-5-phenyl-divinyl-carbenium-perchlorat.

Es werden entweder 2,4 g Anisyl-phenyl-acrolein und 2,6 g Tetramethyldiaminodiphenyl-äthylen oder 2,1 g Anisyl-phenyl-äthylen und 3 g Tetramethyldianinodiphenyl-äthylen wie gewöhnlich (s. unter I und III) miteinander kondensiert. Umkristallisieren aus Essigsäure-anhydrid.

Kleine grün glänzende Kryställchen. Smp. 209—210°. Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff. Mit blauer Farbe löslich in Methanol, Eisessig, Essigsäure-anhydrid, Chloroform. In Pyridin keine Säureabspaltung. Lösung in konz. Schwefelsäure rotviolett.



1,1-Bis-dimethylaminophenyl-5,5-dianisyl-divinyl-carbenium-perchlorat (XV).

Nach den unter (I) und (III) gemachten Angaben werden 2,7 g Dianisyl-acrolein (Rohprodukt) und 2,6 g Tetramethyldiaminodiphenyl-äthylen oder aber 2,4 g Dianisyl-äthylen und 3 g Tetramethyldiaminodiphenyl-äthylen kondensiert. Umkristallisieren aus Essigsäure-anhydrid.

Feine goldbraune Nadelchen. Smp. 230—231° (u. Zers.). Löslichkeitsverhältnisse ähnlich wie beim vorhergehenden Farbsalz. Pyridin zersetzt nicht. Farbe der Lösungen: blau. Schwefelsäurelösung rotviolett.



Zürich, Chemisches Institut der Universität.