

*Acetyl-Derivat.* Aus 25 mit Pyridin/Acetanhydrid 16 Std. 20°. Das ölige Produkt wurde im Kugelrohr bei 120°/0,05 Torr destilliert. – IR.-Bande (liquid) bei 1770 (CO)  $\text{cm}^{-1}$ . – NMR.-Signale in  $\text{CCl}_4$  bei 1,10 t, 3 H; 1,96 s, 3 H; 2,22 s, 6 H; 2,30, 2 H; 6,87 s, 2 H.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung: W. Manser) ausgeführt.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. Steiner, Ch. Egli, N. Rigassi, S. E. Helali & E. Hardegger, *Helv.* 57, 1137 (1974).
- [2] H. E. Zimmermann & D. J. Schuster, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 4527 (1962); W. Polaczkowa & N. Porowska, *Roczniki chem.* 34, 1659 (1960).
- [3] J. B. Garner, *Amer. chem. J.* 37, 143 (1904).
- [4] A. Smith, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 65 (1893).
- [5] J. Colonge & P. Brison, *Bull. Soc. chim. France* (1962) 96.
- [6] L. I. Smith & J. W. Opie, *J. org. Chemistry* 6, 427 (1941).

### 13. Farbstoffe aus der Bibenzyl-Reihe

von Badrig K. Manukian, Walter Huber und Ernst Glanzmann

*Schweiz. Sprengstoff-Fabrik AG, 5605 Dottikon*

(4. X. 74)

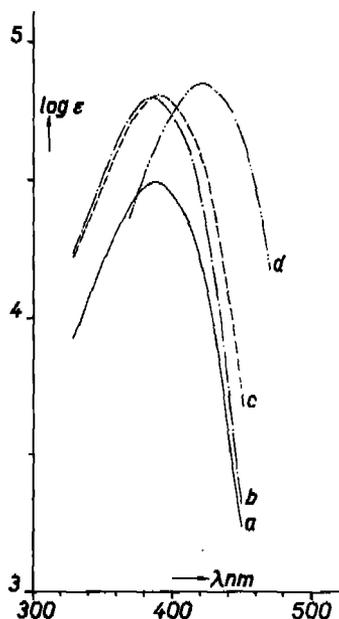
*Zusammenfassung.* 4,4'- und 2,2'-Diaminobibenzyl wurden tetrazotiert und mit Acetessigsäure-anilid bzw. Acetessigsäure-2',5'-dimethoxy-4'-chlor-anilid gekuppelt. Die erhaltenen Disazofarbstoffe, darunter X, färben Polyvinylchlorid grünlich-gelb; X (Kopplungsprodukt aus tetrazotiertem 2,2'-Diamino-bibenzyl und 2 mol Acetessigsäure-2',5'-dimethoxy-4'-chlor-anilid) weist ähnliche Eigenschaften wie *Pigment Yellow 83* auf. Vier Diaminobibenzyle, mit je 2 Mol.-Äquiv. 1-Chlor-4-nitro-acridon umgesetzt, ergaben lineare Diacridone, die sich aber nicht zur Färbung von Weich-PVC eignen.

Benzidin (I) wird heute wegen seiner cancerogenen Eigenschaft [1] nicht mehr für die Synthese von Farbstoffen eingesetzt. Man ist deshalb bestrebt, die entstandene Lücke durch strukturell ähnlich gebaute Verbindungen auszufüllen, deren Gesteuerungskosten im Vergleich zu I nicht zu hoch sind [2]. Auf der Suche nach solchen Ersatzaminen sind wir auf 4,4'-Diamino-diphenylmethan (II) und 4,4'-Diamino-bibenzyl (III) gestossen. II und III unterscheiden sich vom Benzidin dadurch, dass hier eine Methylene- bzw. eine Äthylengruppe zwischen die beiden Phenylkerne eingeschoben ist. Dadurch wird zwar die gesamte Konjugation der Benzidinmolekel unterbrochen, dafür aber sinkt beim Diamin II die Cancerogenität beträchtlich ab [3]; über die Toxikologie des Diamino-bibenzyls ist unseres Wissens noch nichts publiziert worden. Die Diamino-bibenzyle sind in der Farbstoffchemie wenig bekannt [4] und sind kaum als Edukte zur Herstellung von Pigmentfarbstoffen eingesetzt worden. In der Annahme, dass sie als eine Art «Bi-toluidine» weniger gefährlich sein werden als II<sup>1)</sup>, haben wir ausgehend von den Diaminobibenzylen 4,4'-Diamino-(III)<sup>2)</sup>, 4,4'-Diamino-3,3'-dichlor- (IV), 4,4'-Diamino-2,2'-dimethyl- (V) und 2,2'-

<sup>1)</sup> Über die Toxizität von 4,4'-Diamino-diphenylmethan, *o*- und *p*-Toluidin vgl. [1] [3] [5].

<sup>2)</sup> Weitere Bezeichnungen für III: *p,p'*-Diamino-1,2-diphenyläthan bzw.  $\alpha,\alpha'$ -Bi-*p*-toluidin, *Chem. Abstr. R.N. Index* 71 (1969) [621-95-4]; für VI: *o,o'*-Diamino-1,2-diphenyläthan bzw.  $\alpha,\alpha'$ -Bi-*o*-toluidin, *Chem. Abstr. R.N. Index* 74-75 (1971) [34124-14-6].

Diamino-bibenzyl (VI)<sup>2)</sup> einige neue Disazo- und Acridonfarbstoffe (Typus Benzidinyelb bzw. lineare Diacridone) hergestellt. Die Diamine wurden nach [6] synthetisiert<sup>3)</sup>. Nach üblichen Verfahren wurden III und VI mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung tetrazotiert [7] und mit je 2 Mol.-Äquiv. Acetessigsäureanilid bzw. Acetessigsäure-2',5'-dimethoxy-4'-chlor-anilid bei pH = 4–5 gekuppelt. Man erhielt so die neuen, gelben Disazofarbstoffe VII, VIII, IX und X in Ausbeuten von über 70% d.Th. Im IR.-Spektrum zeigen sie die übliche Carbonamid-Absorption bei ca. 1660 cm<sup>-1</sup>. Im Vergleich zur Modellsubstanz XI (*p*-Toluidin → Acetessigsäure-2,5-dimethoxy-4-chlor-anilid) absorbieren VII und VIII im UV. wohl im gleichen Wellenbereich, weisen aber einen fast doppelt so hohen Extinktionskoeffizienten auf (vgl. Fig.).



UV.-/VIS.-Absorptionsspektren (Dimethylformamid)

a) Modellsubstanz XI, b) VII, c) VIII, d) Pigment Yellow 12

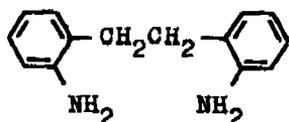
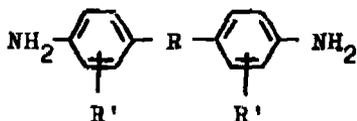
Im Anschluss an diese Versuche haben wir aus den obenerwähnten Diaminobibenzylen auch einige Acridonderivate hergestellt. Lineare Diacridone können Pigment-Charakter aufweisen, haben sich aber bisher weitgehend als lichtunecht erwiesen [8]. In der Hoffnung, mit dem Einsatz der Diaminobibenzyle zu lichtechten Acridon-Pigmenten zu gelangen<sup>4)</sup>, wurden unsere vier Diaminobibenzyle mit je 2 Mol.-Äquiv. 1-Chlor-4-nitro-acridon (XII) in Nitrobenzol nach üblicher Art umgesetzt [8] [9]. Dabei fielen die linearen Dinitro-diacridone XIII, XIV, XV und XVI etwas unrein aus, die sich aber durch Auskochen mit wenig Dimethylformamid oder Umkristallisieren aus Nitrobenzol leicht reinigen liessen. Sie zeigen im IR.-Spektrum

<sup>2)</sup> Vgl. auch das 'News from Dottikon'-Bulletin Nr. 2 vom Mai 1974 der Schweiz. Sprengstoff-Fabrik AG, Dottikon.

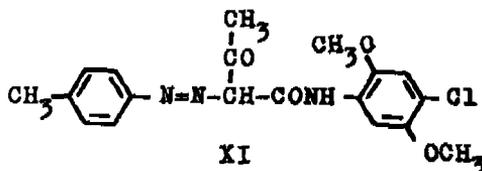
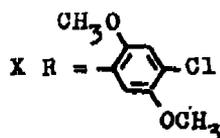
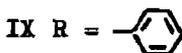
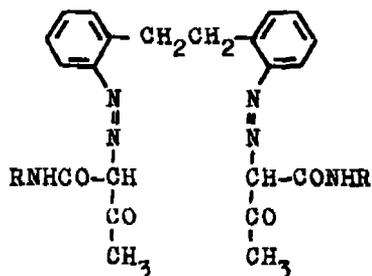
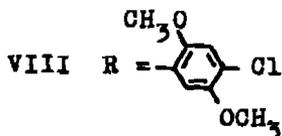
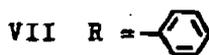
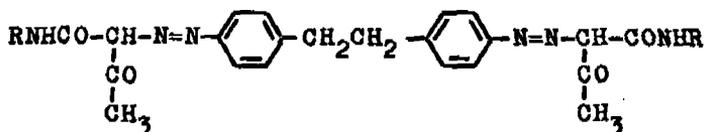
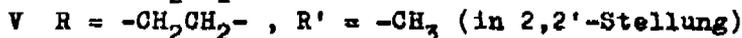
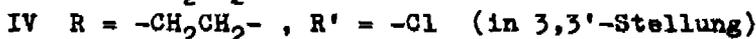
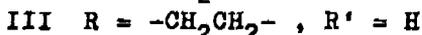
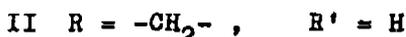
<sup>4)</sup> Chinacridon selbst ist kein linear gebundenes Diacridonderivat.

(Nujol) neben einem Carbonyl-Dublett bei *ca.* 1620 und 1635  $\text{cm}^{-1}$  auch ein Singulett um 3220–3250  $\text{cm}^{-1}$ , was für eine sekundäre Aminbande sprechen würde [10]. Ob diese NH-Absorption vom  $\gamma$ -Pyridongerüst oder von der Aminogruppe in 1-Stellung der Acridonreste herrührt, wurde von uns nicht untersucht [11].

Licht-, Migrir- und Hitze-Echttheit der neuen Farbstoffe wurden an Ausfärbungen in Weich-PVC geprüft (vgl. Tabelle). Sämtliche Disazofarbstoffe (VII bis X) zeigen eine gute Hitzebeständigkeit, sind aber mit Ausnahme von X licht- und migrations-unecht. Im Vergleich zu *Pigment Yellow 12* ist der Farbstoff X nicht nur viel



VI



XI

lichtechter, sondern auch bedeutend hitze- und migrationsechter. Ferner erreicht er fast die färberischen Eigenschaften von *Pigment Yellow 83*, ist aber nuancenmässig hypsochrom verschoben (grünlich-gelb statt rötlich-gelb).

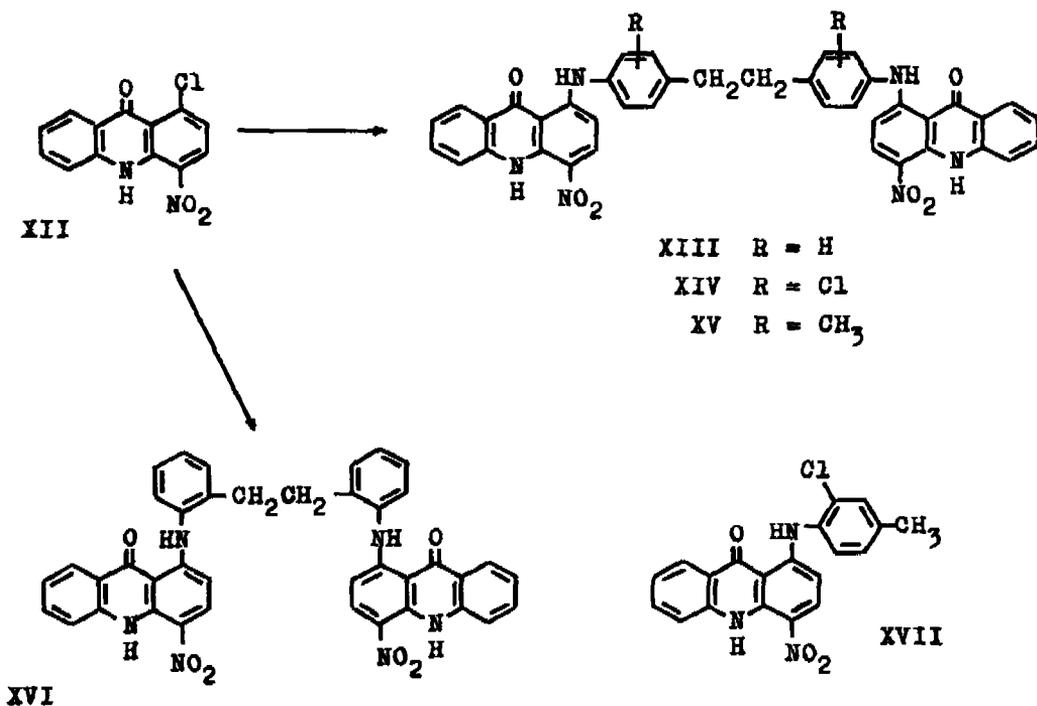
Die Diacridonfarbstoffe XIII bis XVI zeigten sich in jeder Hinsicht als coloristisch sehr schlecht (vgl. Tabelle). Einmal mehr haben sich die linear verknüpften Acridone als ungeeignet für PVC-Pigmentfärbungen erwiesen.

*Färberische Eigenschaften*

(Die PVC-Ausfärbungen und die Bewertung der Prüflinge erfolgte nach [12])

Verbindung	M	V	H	L	Farbton des Pigments im PVC-Verschnitt
VII	2	-5	5	sehr gering	grünlich-gelb
VIII	3-4	3	-5	gering	grünlich-gelb
IX	3-4	5	-5	sehr gering	grünlich-gelb
X	5	-5	-5	hervorragend	grünlich-gelb
XI	1	5	5	gering	grünlich-gelb (farbschwach)
Pig. Yellow 12	3-4	5	3	gering	gelb
Pig. Yellow 83	-5	5	5	hervorragend	rötlich-gelb
XIII	3	4-5	4-5	sehr-gering	schmutzig grüngelb
XIV	1	4-5	4	mässig	schmutzig graubraun
XV	1	4-5	4	sehr-gering	grünlich-gelb
XVI	3	4-5	3-4	sehr gering	gelb
XVII	1	5	4	sehr gering	zitronengelb

M = Migration; V = Verteilung; H = Hitzeechtheit; L = Licht-Xenotest (Verschnitt, Belichtung 200 Std.)



Nach den geschilderten Ergebnissen könnten die Diaminobibenzyle eher im Sektor Azofarbstoffe eine gewisse Einsatzmöglichkeit haben. Es wäre vielleicht interessant, ihre Brauchbarkeit in der Naphthol-AS-Reihe durch Kupplungen oder Kondensationen mit 2-Hydroxy-3-naphthoesäureaniliden zu untersuchen [13]. Mit dieser Mitteilung möchten wir unsere Kollegen einladen, diese und noch weitere Anwendungsmöglichkeiten für die Bibenzyle zu prüfen.

**Experimentelles.** – Die Smp. wurden in offenen Glaskapillaren mit einem *Büchi*-Schmelzpunktapparat (Modell *Tottoli*) bestimmt und sind unkorrigiert. Zur Analyse wurden die Substanzen bei 100°/24 Std. im Vakuum getrocknet. Die IR.-Spektren wurden in Nujol mit einem *Perkin-Elmer*-Spektrographen (Modell 457) und die UV.-Spektren in Dimethylformamid (wenn nicht anders angegeben) mit einem *Beckman*-Spektrophotometer (Modell DB-G) aufgenommen.

1. Kopplungsprodukt aus tetrazotiertem 4,4'-Diamino-bibenzyl und 2 mol Acetessigsäureanilid (VII). Rohprodukt 2mal aus Dimethylformamid umkristallisiert und mit Äthanol gewaschen. Smp. 247–248°. – UV. (Kurve b der Fig.):  $\lambda_{\max}$  385 nm ( $\epsilon = 63500$ ). – IR.: Banden bei 1662, 830, 760 und 689  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_4$  (588,7) Ber. C 69,37 H 5,48 N 14,28% Gef. C 69,19 H 5,39 N 14,42%

2. Kopplungsprodukt aus tetrazotiertem 4,4'-Diamino-bibenzyl und 2 mol Acetessigsäure-2',5'-dimethoxy-4'-chlor-anilid (VIII). Rohprodukt 3mal aus Dimethylformamid umkristallisiert und mit Äthanol gewaschen. Smp. 293–295°. – UV. (Kurve c der Fig.):  $\lambda_{\max}$  392 nm ( $\epsilon = 63900$ ). – IR.: u. a. Banden bei 1660, 857, 833  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}_8$  Ber. C 58,69 H 4,92 N 10,81 Cl 9,12%  
(777,7) Gef. „ 58,53 „ 4,95 „ 10,58 „ 9,38%

3. Kopplungsprodukt aus tetrazotiertem 2,2'-Diamino-bibenzyl und 2 mol Acetessigsäureanilid (IX). Rohprodukt einmal aus Dimethylformamid umkristallisiert und mit Äthanol gewaschen. Smp. 278–279°. – UV. (Dimethylsulfoxid):  $\lambda_{\max}$  380 nm ( $\epsilon = 53800$ ). – IR.: u. a. Banden bei ca. 1660, 755, 760 & 687  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_4$  (588,7) Ber. C 69,37 H 5,48 N 14,28% Gef. C 69,36 H 5,62 N 14,40%

4. Kopplungsprodukt aus tetrazotiertem 2,2'-Diamino-bibenzyl und 2 mol Acetessigsäure-2',5'-dimethoxy-4'-chlor-anilid (X). Rohprodukt je einmal aus Nitrobenzol und aus Dimethylformamid umkristallisiert und mit Äthanol gewaschen. Smp. 350° (Zers.). – IR.: u. a. Banden bei 1660, 859, 753  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}_8$  Ber. C 58,69 H 4,93 N 10,81 Cl 9,12%  
(777,7) Gef. „ 58,52 „ 5,02 „ 10,70 „ 9,09%

5. Kopplungsprodukt aus diazotiertem p-Toluidin und Acetessigsäure-2',5'-dimethoxy-4'-chlor-anilid (Modellsubstanz XI). Rohprodukt einmal aus Dimethylformamid umkristallisiert und mit Wasser und Äthanol gewaschen. Smp. 210°. – UV. (Kurve a der Fig.):  $\lambda_{\max}$  388 nm ( $\epsilon = 30500$ ). – IR.: u. a. Banden bei ca. 1660, 862, 830  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{ClN}_3\text{O}_4$  Ber. C 58,54 H 5,17 N 10,78 Cl 9,09%  
(389,9) Gef. „ 58,43 „ 5,19 „ 10,97 „ 8,71%

6. Verbindung XIII. Rohprodukt mit wenig Dimethylformamid ausgekocht und anschliessend 3mal aus Nitrobenzol umkristallisiert. Dunkle, grünlich-gelbe Kristalle, Smp. über 300°. – IR.: u. a. Banden bei 3220, 1630 & 1620, 1545, 1350, 825  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_8$  (688,7) Ber. C 69,77 H 4,10 N 12,21% Gef. C 69,91 H 4,20 N 12,26%

7. Verbindung XIV. Rohprodukt mit Dimethylformamid ausgekocht und anschliessend 3mal aus Nitrobenzol umkristallisiert. Dunkle, gelblich-braune Kristalle, Smp. über 300°. – IR.: u. a. Banden bei 3260, 1635 & 1620, 1545, 1350, 885, 815  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}_8$  Ber. C 63,42 H 3,46 N 11,10 Cl 9,37%  
(757,6) Gef. „ 64,20 „ 3,51 „ 11,14 „ 9,09%

8. *Verbindung XV* wurde 2mal aus Nitrobenzol umkristallisiert, 2mal mit Dimethylformamid ausgekocht und nochmals aus Nitrobenzol umkristallisiert. «Schwarze» Kristalle, beim Verreiben gelblich-grün. Smp. über 300°. - IR.: u. a. Banden bei 3250, 1630 & 1620, 1545, 1350, 888, 820 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>48</sub>H<sub>38</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub> (716,7) Ber. C 70,38 H 4,50 N 11,73% Gef. C 70,30 H 4,51 N 11,60%

9. *Verbindung XVI*. Nach Auskochen mit Dimethylformamid noch 2mal aus *o*-Dichlorbenzol umkristallisiert. Gelblich-grüne Kristalle, Smp. über 300°. - IR.: u. a. Banden bei 3240, 1625, 1545-50, 1350, 760 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>40</sub>H<sub>28</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub> (688,7) Ber. C 69,77 H 4,10 N 12,21% Gef. C 69,80 H 4,21 N 12,20%

10. *Verbindung XVII* wurde 2mal aus *o*-Dichlorbenzol umkristallisiert und mit Äthanol gewaschen. Gelbe Kristalle, Smp. über 300°. - IR.: u. a. Banden bei 3260, 1635 & 1625, 1545, 1350, 875, 815 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>30</sub>H<sub>14</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 63,25 H 3,71 N 11,07 Cl 9,34%  
(379,8) Gef. „ 62,80 „ 3,70 „ 10,91 „ 9,37%

Die Mikroanalysen wurden im Mikroanalytischen Labor des Organisch-chemischen Instituts der Universität Zürich (Leitung H. Frohofer) ausgeführt. Die Färbeproben in Weich-PVC wurden in der Pigment-Applikationsabteilung der Firma Sandoz AG Basel (Leitung Dr. H. Ehrsam) geprüft, wofür wir bestens danken möchten. Herrn A. Schnyder danken wir für seine Mitarbeit.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] T. S. Scott, 'Carcinogenic and Chronic Toxic Hazards of Aromatic Amines', Monographie S. 53ff., Elsevier, Amsterdam 1962; W. A. Rye, P. F. Woolrich & R. P. Zanes, Chem. Abstr. 73, 90971b (1970); C. E. Searle, Chemistry and Ind. 1972, 111.
- [2] Ciba-Geigy, «Bericht über das Geschäftsjahr 1971», S. 31.
- [3] D. Steinhoff & E. Grundmann, Naturwiss. 57, 247 (1970); R. Schoental, Nature 219, 1162 (1968); H. Kopelman et al., Brit. med. J. 1966 I, 514.
- [4] Colour Index, Bd. 4 (dritte Ausgabe), S. 4212 (1971), The Society of Dyers and Colourists, Perkin House, 82 Grattan Road, Bradford, Yorkshire BD1 2JB, England.
- [5] H. V. Lindstrom et al., J. Pharmacol. exp. Therap. 167, 223 (1969); D. P. Griswold et al., Chem. Abstr. 69, 9358c (1968).
- [6] B. H. Clifford, A. Tze-Chiu Liu & P. B. S. Luckman (ICI), Brit. Pat. 1 138 380 (1967); R. Huisgen, E. Laschtuvka & F. Bayerlein, Chem. Ber. 93, 392 (1960); R. C. Fuson & H. O. House, J. Amer. chem. Soc. 75, 1325, 5744 (1953); G. J. Tyler & K. Whittaker (Brit. Nylon Spinners), Brit. Pat. 856 388 (1960); S. F. Torf & V. P. Cherepanova, Chem. Abstr. 67, 81874w (1967); J. R. Durland & H. Adkins, J. Amer. chem. Soc. 60, 1501, 1505 (1938).
- [7] R. Weigle & R. Huss (Hoechst), USP 2 739 146 (1956); Griesheim-Elektron, DRP. 251 479 (1911).
- [8] K. Burdesha & A. Pugin, Helv. 55, 1948 (1972).
- [9] K. Lehmsstedt & K. Schrader, Ber. deutsch. chem. Ges. 70, 1526 (1937).
- [10] V. P. Maksimets & A. K. Sukhomlinov, Chem. heterocyclic Compounds (USSR), engl. transl., 2, 570 (1966); A. I. Gurevich, Optics Spectr. (USSR), engl. transl., 12, 20 (1962); J. R. Price & J. B. Willis, Austral. J. Chemistry 12, 589 (1959).
- [11] K. Nakanishi 'Infrared Absorption Spectroscopy-Practical', S. 207, Holden-Day, San Francisco 1962; A. V. Karyakin & A. V. Shablya, Chem. Abstr. 52, 4324h (1958).
- [12] B. K. Manukian, Helv. 52, 2143 (1969).
- [13] W. Müller (Ciba-Geigy) DOS 2 126 767 (1971) [Chem. Abstr. 76, 114819y (1972)]; H. Gärtner, J. Oil Colour Chemists Assoc. 46, 13 (1963); H. R. Schweizer «Künstliche org. Farbstoffe und ihre Zwischenprodukte», S. 443ff., Springer, Heidelberg 1964.