

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР И. Л. КНУНЯЦ  
и В. М. БЕРЕЗОВСКИЙ

### ПИРИДИНОВЫЕ АНАЛОГИ ДИ- И ТРИ-ФЕНИЛМЕТАНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ И ИХ ЦВЕТНОСТЬ

Некоторое время назад, исследуя реакцию между  $\alpha$ -аминопиридином и формальдегидом (1) и между  $\alpha$ -диметиламинопиридином и ароматическими альдегидами (2), один из нас установил, что при этих реакциях образуются пиридиновые аналоги соответствующих производных дифенил- и трифенилметана, а именно: пиридиновый аналог гидрола Михлера (X) и карбинольное основание пиридинового аналога малахитовой зеленой (VIII).

Эти пиридиновые аналоги не обладали типичными для трифенилметановых красителей свойствами: они не давали окраски с кислотами.

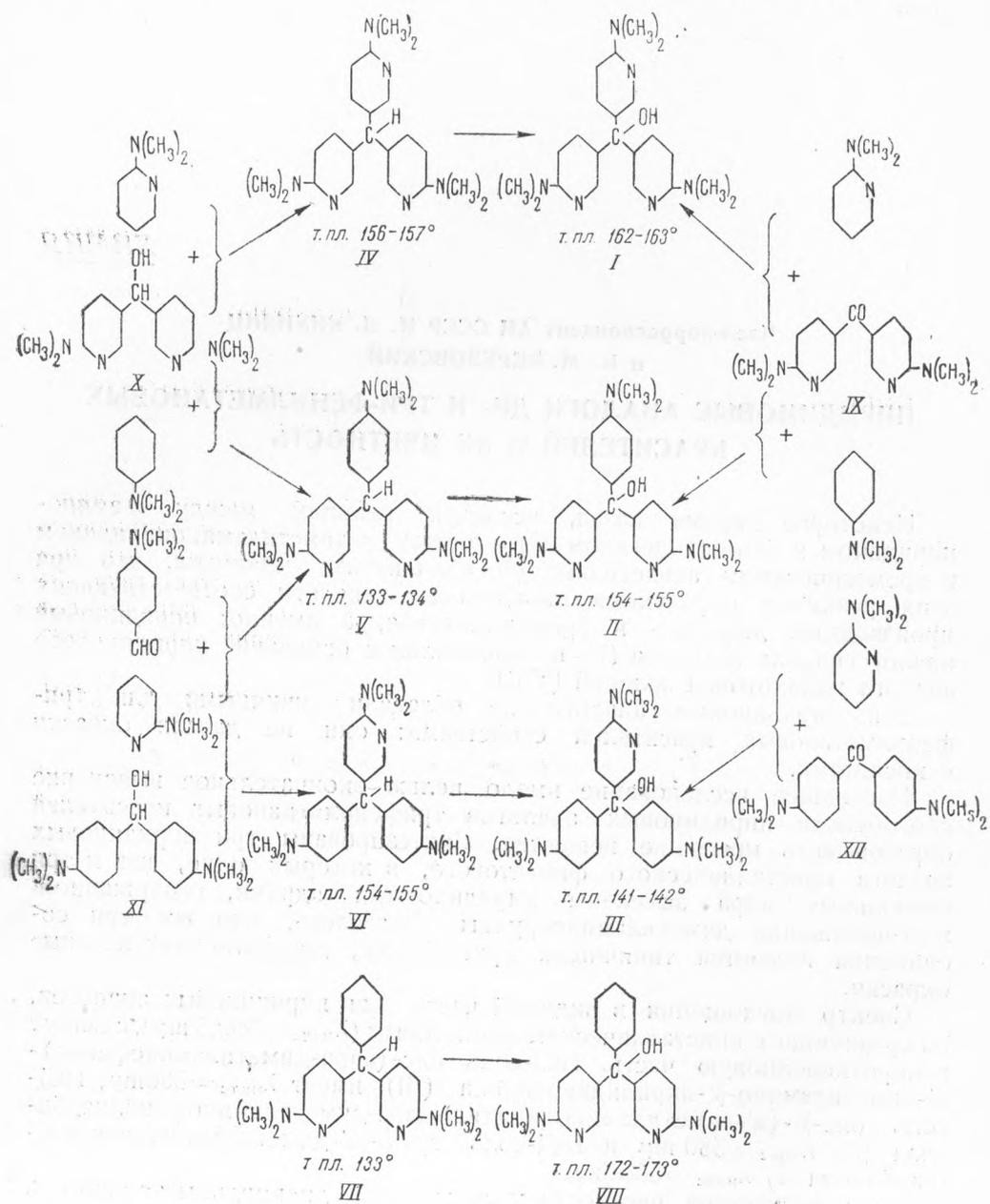
Настоящее исследование имело целью окончательное выяснение способности пиридиновых аналогов трифенилметановых красителей образовывать красящие вещества. Синтезированы три пиридиновых аналога кристаллического фиолетового, в которых одно, два и три бензольных ядра заменены пиридиновыми ядрами, содержащими в  $\alpha$ -положении диметиламиногруппы. Оказалось, что все три соединения являются типичными красителями, дающими интенсивные окраски.

Спектр поглощения в видимой части для пиридиновых аналогов, по сравнению с кристаллическим фиолетовым ( $\lambda_{\text{макс}} = 590,5 \text{ м}\mu$ ), сдвинут в коротковолновую часть. HCl-соль бис-(пара-диметиламинофенил)- $\alpha'$ -диметиламино- $\beta$ -пиридилкарбинола (III) имеет  $\lambda_{\text{макс}} = 590 \text{ м}\mu$ , HCl-соль бис- $\beta$ -( $\alpha'$ -диметиламинопиридил)-пара-диметиламинофенилкарбинола (II)  $\lambda_{\text{макс}} = 580 \text{ м}\mu$  и HCl-соль три- $\beta$ -( $\alpha'$ -диметиламинопиридил)-карбинола (I)  $\lambda_{\text{макс}} = 555 \text{ м}\mu$ .

Факт отсутствия цветности у соединений дипиридилметанового и дипиридилфенилметанового рядов, несущих два ауксохрома в  $\alpha$ -положении пиридиновых ядер, и наличие цветности у красителей дифенилпиридил-, дипиридилфенил- и трипиридилметанового ряда, несущих три ауксохрома, вызвали необходимость детального доказательства их строения.

С этой целью были синтезированы лейкосоединения, соответствующие вышеуказанным карбинольным основаниям (IV, V, VI, VII). Синтез карбинольных оснований и их лейкооснований осуществлен путем конденсации: кетона Михлера (XII), его пиридинового аналога (IX) или гидрола Михлера (XI) и его пиридинового аналога (X) с аминами:  $\alpha$ -диметиламинопиридином, диметиланилином, пара-диметилами-

нобензальдегидом или бензальдегидом. Строение полученных красителей и пути их синтеза следуют из приводимой ниже таблицы.



Отсутствие цветности у солей пиридиновых аналогов гидрола Михлера и малахитовой зеленой могло бы найти свое объяснение, с точки зрения структурно-хиноидной теории, в фиксированном положении двойных связей у производных  $\alpha$ -аминопиридина и невозможности вследствие этого образования парахиноидной системы связей. Однако это объяснение не может быть принято из-за наличия окраски для солей полного пиридинового аналога кристаллического фиолетового, которому структурная теория цветности должна приписать строение парахиноидов.

Таким образом, ранее известные факты повышения цветности при

переходе от малахитовой зеленой к кристаллическому фиолетовому и сильнейшее повышение цветности при переходе от соли фенолфта- леина к его эфиру, не находящее себе объяснения в классической хиноидной теории цветности, дополнены еще более разительными фактами полного отсутствия окраски у солей бис-(пара-диметиламино)- производных дипиридилметанового ряда при наличии интенсивной окраски у солей три-(пара-диметиламино)-производных ряда трипири- дилметана, мало чем отличающейся от цветности кристаллического фиолетового.

Немногочисленность ранее известных фактов, не объясняемых структурно-хиноидной теорией цветности и ее электронной вариаци- ей Кёпиг'а (3), делают интересными описываемые явления цветно- сти в ряду пиридилметанов.

Чрезвычайно интересное различие в цветности солей тетраметил- диаминодипиридилкарбинола (бесцветна) и тетраметилдиаминофенил- карбинола ( $\lambda_{\text{макс}} = 620 \text{ м}\mu$  — синяя) находит свое объяснение в превали- рующем весе одной из резонансных структур пиридинового аналога, а именно, структуры с амидинной системой связей и с положительным зарядом диметиламиногруппы. Этот положительный заряд атома азота  $\alpha$ -диметиламиногруппы пиридинового ядра и ведет к невозможности появления цветности вследствие того, что свободная пара электронов атома азота находится в предпочтительной конъюгации с пиридино- вым атомом азота, а не с атомами углерода, как это имеет место в бензольном аналоге.

Причиной цветности ди- и трифенилметановых красителей явля- ются структуры с сильно положительным зарядом метанового атома углерода. Этот положительный заряд возникает вследствие ме- зомерного эффекта аминогрупп, неспаренные электроны атомов азота которых, находясь в конъюгации с электронами бензольных ядер, создают возможность перехода одного из электронов метанового атома углерода (предпочтительно перед электронами атомов азота) к атому хлора, что сопровождается переходом молекулы в ионоидное состояние, обеспечивающее глубокую цветность. Вопрос о дальней- шем состоянии образующегося катиона красителя остается открытым (вес хиноидной и карбениевой структур).

Одним из доказательств справедливости высказанного положения можно считать крайнюю подвижность атома хлора бензольного ядра в аналоге малахитовой зеленой, построенном из пара-хлорбензаль- дегида (4).

Подвижность атома хлора, стоящего в пара-положении бензольного ядра, может быть объяснена лишь при допущении положительного заряда метанового атома углерода, подобно тому как подвижность атома хлора в пара-нитрохлорбензоле объясняется положительным за- рядом атома азота нитрогруппы.

Повидимому, электромерный эффект диметиламиногруппы пириди- ного ядра вследствие резонанса амидинной системы незначителен; он недостаточен для делокализации электронов и не может создать достаточного веса структуры с положительным зарядом метанового атома углерода, а это, в свою очередь, не создает возможности от- рыва гидроксильной группы или хлора и перехода в ионоидное со- стояние. Естественно, что введение бензольного ядра к метановому атому углерода пиридинового аналога гидрола Михлера, электромерно практически нейтрального (аналог малахитовой зеленой), не может изменить положения, и соединение остается бесцветным. Наоборот, введение пара-диметиламинофенильного остатка тотчас сказывается на увеличении веса структур с положительным зарядом метанового атома углерода, и создается возможность образования ионоидного катиона красителя.

Таким образом, к слабому электромерному эффекту диметиламиногрупп стабилизированной амидинной системы пиридиновых ядер прибавляется электромерный эффект диметиламиногрупп бензольного ядра и, очевидно, больший, нежели это является необходимым. Последнее вытекает из факта окрашенности соли гексаметилтриамино-трипиридилкарбинола; добавление к двум слабым электромерным эффектам амидинных диметиламиногрупп эффекта третьей подобной же группы уже достаточно для увеличения веса структур, обеспечивающих цветность. Здесь, конечно, кроме указанных факторов, несомненно, играет большую роль фактор симметрии молекулы, вследствие чего получается выигрыш в количестве и весе резонирующих структур, обеспечивающих цветность.

Исследование в новом ряду пиридиновых аналогов красителей нами продолжается.

Институт органической химии  
Академии Наук СССР

Поступило  
11 III 1947

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Е. Tschitschibabin и F. I. Knunjanitz, Ber., 62, 3048 (1929).  
<sup>2</sup> Idem, Ber., 64, 2839 (1931). <sup>3</sup> W. König, J. pr. Chem. (1), 112, 1 (1926).  
<sup>4</sup> A. Kaeswurm, Ber., 19, 742 (1886).