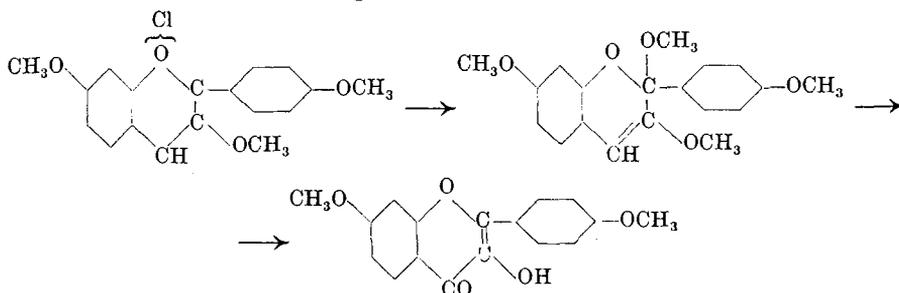


## 56. Oxydation eines weiteren Pyryliumfarbstoffes zu einem Flavonolfarbstoff

von P. Karrer und C. Trugenberger.

(26. II. 45.)

Die Oxydation der Methyläther der Carbinolbasen von Pyryliumfarbstoffen zu Flavonolen, für die mehrere Beispiele beschrieben wurden<sup>1)</sup>, lässt sich nach unseren heutigen Erfahrungen nicht auf alle derartigen Verbindungen ausdehnen. Auch bei verschiedenen Pyryliumfarbstoffen, deren sämtliche Hydroxyle methyliert waren, versagte die Methode. Wir können aber noch ein weiteres Beispiel beschreiben, das sich den früher mitgeteilten anfügt, die Überführung des 3,4',7-Trimethoxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorids in 3-Oxy-7,4'-dimethoxy-flavon. Zwischenprodukt ist der gut kristallisierte Methyläther der 3,4',7-Trimethoxy-2-phenyl-benzopyryliumbase, während die weitere Zwischenstufe, das 2,3,7,4'-Tetramethoxyflavanon in diesem Fall nicht gefasst worden ist.



### Experimentelles.

#### 3,7,4'-Trimethoxy-2-phenylbenzopyryliumchlorid.

Diese, in der Literatur anscheinend noch nicht beschriebene Verbindung erhält man leicht durch Sättigung einer Lösung von 2 g p-Methoxy-salicylaldehyd und 2,62 g *o*,4'-Dimethoxy-acetophenon in 25 cm<sup>3</sup> Eisessig mit Chlorwasserstoff. Der Kolbeninhalt erstarrt bald zu einem roten Krystallbrei. Das Farbstoffchlorid wird nach dem Abnutschen und Waschen mit Äther aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert. Natriumbicarbonat entfärbt die wässrige Lösung des Farbstoffs vollständig.

Methyl- und Äthyläther der Carbinolbase des 3,7,4'-Trimethoxy-2-phenylbenzopyryliumchlorids.

Der Äthyläther entsteht, wenn man das Farbstoffchlorid in Alkohol löst, etwas Natriumacetat zufügt, kurz zum Sieden erhitzt, filtriert und erkalten lässt. Der auskristallisierte, farblose Äthyläther wurde aus Alkohol umkristallisiert. Smp. 115°.

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub> Ber. C 70,17 H 6,41%  
Gef. „ 70,17 „ 6,43%

<sup>1)</sup> P. Karrer, W. Fatzer, Helv. 25, 1129, 1138 (1942). — P. Karrer, C. Trugenberger, G. Hamdi, Helv. 26, 2116 (1943).

In analoger Weise wird in methylalkoholischer Lösung der Methyläther dargestellt.  
Smp. 104°.

$C_{19}H_{20}O_5$	Ber. C 69,51	H 6,09	$OCH_3$ 37,80%
	Gef. „ 69,39	„ 6,03	„ 37,55%

Oxydation des Methyläthers zum 3-Oxy-7,4'-dimethoxyflavon.

Man löste 0,6 g des Methyläthers in wenig Benzol und setzte 10 cm<sup>3</sup> einer ätherischen Lösung von Phtalpersäure zu, welche das doppelte der theoretischen Menge (2 Äquivalente) aktiven Sauerstoff enthält. Die Lösung blieb mehrere Stunden bei Zimmertemperatur stehen und wurde hierauf mit Natriumbicarbonatlösung ausgeschüttelt. Der Natriumbicarbonatauszug färbte sich gelb und nach einiger Zeit schied sich aus ihm ein bräunlicher Niederschlag ab, der sich aus Alkohol krystallisieren liess. Das gelbe Krystallpulver löste sich in warmer Natronlauge mit grüngelber Farbe; beim Erkalten schied sich das schwerlösliche Natriumsalz aus. Die Lösung der Verbindung in Methanol fluoreszierte grün, diejenige in konz. Schwefelsäure zuerst grün, dann violett. Diese Eigenschaften stimmen mit jenen des 3-Oxy-7,4'-dimethoxyflavons überein<sup>1)</sup>. Smp. 193° (unkorr.).

$C_{17}H_{14}O_5$	Ber. C 68,45	H 4,69	$OCH_3$ 20,80%
	Gef. „ 68,18	„ 4,98	„ 20,88%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

## 57. Über die Struktur von Toluylenbraun G

(28. Mitteilung über Azoverbindungen und ihre Zwischenprodukte<sup>2)</sup>)

von Paul Ruggli und Roland Fischer.

(2. III. 45.)

Bei der Durchsicht der Formeln substantiver Azofarbstoffe fallen einige Strukturformeln mit unwahrscheinlichen Ringsystemen auf, die in verschiedene Lehr- und Handbücher übergegangen sind und einmal revidiert werden sollten. So dürfte den Formeln gewisser Stilbenfarbstoffe wie Sonnengelb und Mikadoorange<sup>3)</sup> nur der Wert einer Behelfsformel zukommen. Die vorliegende Studie beschäftigt sich mit dem „Toluylenbraun G“<sup>4)</sup>, dem nach seiner Darstellung aus tetrazotierter 2,6-Diamino-toluol-4-sulfosäure (I) und Kupplung mit einem Mol m-Phenylendiamin die Struktur II zugeschrieben wird. Diese Formel enthält einen heterocyclischen 10-Ring, der in der carbocyclischen Reihe zu den Ringen mit minimaler Bildungstendenz gehört und im vorliegenden Falle Teile von zwei Benzolringen und zwei cis-Azogruppierungen enthalten müsste. Carbocyclische 10-Ringe sind wohl durch Aufspaltung geeigneter Oktahydro-naphthaline erhältlich<sup>5)</sup>, auch sind sauerstoffhaltige m-Ringe ähnlicher

<sup>1)</sup> St. v. Kostanecki und A. Widmer, B. **37**, 4162 (1905).

<sup>2)</sup> Letzte Mitteilung Helv. **27**, 1711 (1944).

<sup>3)</sup> Farbstofftabellen von G. Schultz, 7. Auflage, Leipzig 1931, Nr. 703 und 706.

<sup>4)</sup> Farbstofftabellen Nr. 319.

<sup>5)</sup> W. Hückel und Mitarbeiter A. **474**, 127 (1929); B. **66**, 563 (1933).