

XXI. 2-(4'-Ox'-naphthyl)-1-7-oxy-benzopyrylium-perchlorat. Analog Präparat Ia) aus 1,62 g 7-Oxycumarin und 1,44 g  $\alpha$ -Naphthol. Rohausbeute 2,0 g. Überführung in das Perchlorat und Umkristallisation analog Präparat XX. Bronzeglänzende Kristalle. Zersp. 273°.

Wenig löslich in Wasser, gut in Äthylalkohol, heissem Eisessig, Ameisensäure 85-proz., heissem Nitrobenzol, Pyridin. Farbe der Lösungen: rot in verschiedenen Tönen. In alkoholischer NaOH intensiv blauviolette Lösung. In konz. Schwefelsäure orange.

$C_{19}H_{13}O_7Cl$  Ber. C 58,69 H 3,37% Gef. C 58,67 H 3,43%

### Zusammenfassung.

Durch Kondensation von Cumarin und 7-Oxycumarin mit Phenolen, Phenoläthern und tertiären aromatischen Aminen sowie durch Kondensation von  $\alpha$ -Oxyaldehyden mit Acetophenonen wird eine Anzahl neuer 2-Aryl-benzopyryliumsalze dargestellt. Es ergibt sich, dass das 2-Phenylbenzopyryliumion ein sehr stark auxochromempfindliches System ist.

Universität Basel, Institut für Farbenchemie.

## 210. Synthese von 4-Methyl-flavyliumsalsen aus 4-Methyl-cumarinen

von Ch. Michaelidis und R. Wizinger.

(28. VI. 51.)

In der vorhergehenden Mitteilung<sup>1)</sup> beschrieben wir die Synthese von 2-Aryl-benzopyryliumsalzen (Flavyliumsalsen) aus Cumarin und 7-Oxycumarin mit Phenoläthern, Phenolen und tert. aromatischen Aminen unter Anwendung von Phosphoroxychlorid und wasserfreiem Zinkchlorid als Kondensationsmittel.

Nach der schönen Methode von H. v. Pechmann & C. Duisberg<sup>2)</sup> sind durch Kondensation von Acetessigestern mit mehrwertigen Phenolen wie Resorcin, Pyrogallol usw. eine Reihe von auxochromhaltigen Cumarinen mit einer Methylgruppe in 4-Stellung leicht zugänglich.

Wir haben nun unser Verfahren auf einige Cumarine dieser Art übertragen.

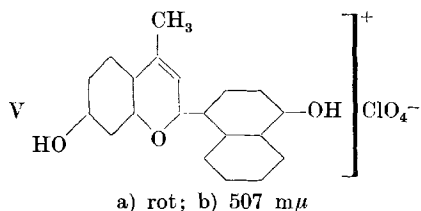
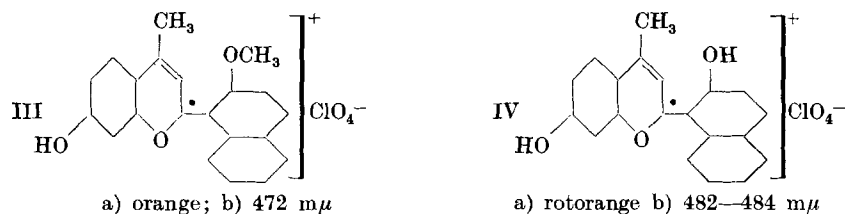
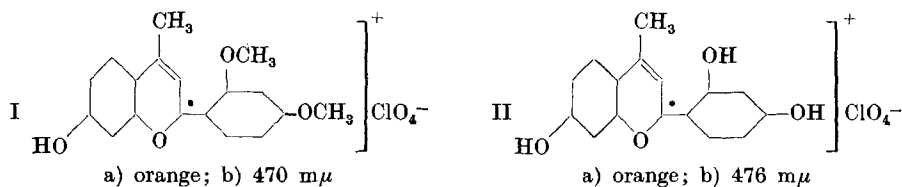
Vor Zugabe der passiven Komponente darf das auxochromhaltige 4-Methylcumarin nur 5—10 Min. mit dem Phosphoroxychlorid und Chlorzink erhitzt werden. Bei längerem Erhitzen bilden

<sup>1)</sup> Ch. Michaelidis & R. Wizinger, Helv. **34**, 1761 (1951).

<sup>2)</sup> H. v. Pechmann & C. Duisberg, Ber. **16**, 2119 (1883).

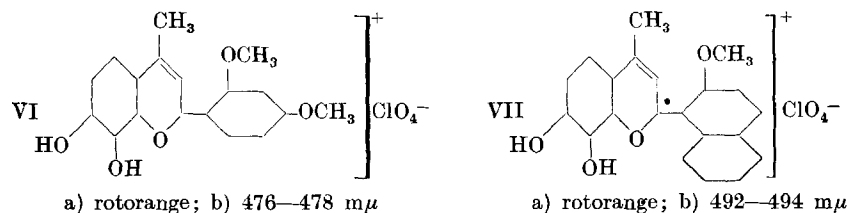
sich nämlich tieffarbige Produkte; wir vermuten, dass durch Selbstkondensation 2,4'-Dibenzopyrilo-monocyanine entstehen. Die Aufarbeitung der Kondensationsgemische und die Überführung in die Perchlorate bietet gegenüber der in der vorigen Arbeit beschriebenen Methode nichts Neues.

Durch Kondensation von 4-Methyl-7-oxycumarin<sup>1)</sup> mit Resorcin-dimethyläther, Resorcin,  $\beta$ -Naphtholmethyläther,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol wurden folgende 4-Methylflavyliumsalze erhalten:

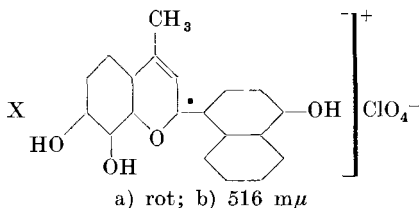
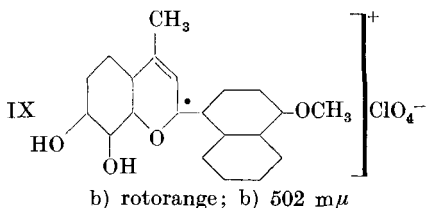
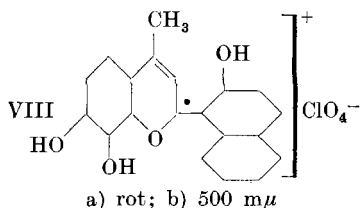


Unter a) sind die Farben der Lösungen in Äthylalkohol, dem wenig Überchlorsäure zugesetzt ist, angegeben, unter b) das Absorptionsmaximum im gleichen Medium.

Ganz analog hierzu entstanden durch Kondensation von 4-Methyl-7,8-dioxycumarin<sup>1)</sup> die Farbsalze VI bis X.

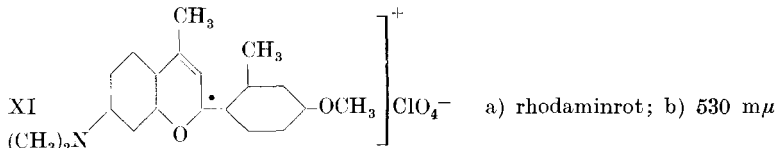


<sup>1)</sup> H. v. Pechmann & C. Duisberg, B. 16, 2119 (1883).



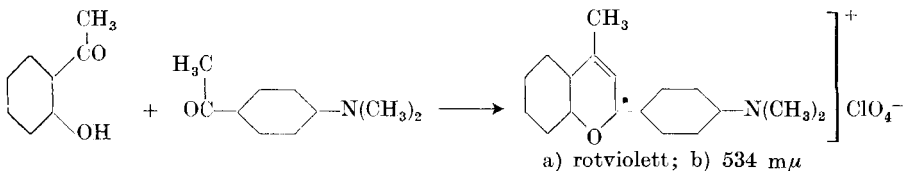
Sämtliche Perchlorate zeichnen sich durch gute Kristallisationsfähigkeit aus. Die alkoholischen Lösungen geben mit Alkali tiefe Färbungen, die wenigstens einige Zeit beständig sind. Es handelt sich hier um die gleiche Erscheinung wie der Farbumschlag der Anthocyanidine von rot über violett nach blau, worauf auch in der vorhergehenden Abhandlung hingewiesen wurde<sup>1)</sup>.

Schliesslich stellten wir noch aus 4-Methyl-7-dimethylaminocumarin<sup>2)</sup> und Resorcindimethyläther folgendes Farbsalz dar:



Hier musste etwas vorsichtiger gearbeitet werden (s. exp. Teil), um die Selbstkondensation des Cumarins zu einem grünen Farbsalz zu verhüten. Die wundervoll rhodaminrote alkoholische Lösung wird durch NaOH sofort entfärbt (Carbinolbildung); mit Säure kehrt die ursprüngliche Farbe zurück. Gegen Natriumacetat ist aber das Farbsalz beständig.

Wir haben die Reihe der 4-Methyl-flavyliumsalze noch ergänzt durch Aufbau des 2-(4'-Dimethylaminophenyl)-4-methyl-benzopyryliumsalzes durch Kondensation von o-Oxyacetophenon mit p-Dimethylamino-acetophenon in Gegenwart von konz. Schwefelsäure als Kondensationsmittel:



<sup>1)</sup> Ch. Michaelidis & R. Wizinger, Helv. **34**, 1761 (1951).

<sup>2)</sup> H. v. Pechmann & M. Schaal, B. **32**, 3690 (1899).

Diese Verbindung ist gegenüber Natriumacetat jedoch viel unbeständiger als Verbindung XI, ihre alkoholische Lösung wird damit nach kurzer Zeit vollkommen entfärbt.

Die auffallendsten Regeln über die Beziehung zwischen Konstitution und Farbe bei den 2-Phenyl-benzopyryliumsalzen wurden bereits in vorhergehender Arbeit dargelegt. Die ins einzelne gehende Diskussion kann, wie bereits gesagt, erst in grösserem Zusammenhang erfolgen. Hervorzuheben bei den in vorliegender Arbeit neu erhaltenen Farbsalzen ist der stark bathochrome Effekt bei Ersatz des Auxochroms  $-\text{OH}$  in 7-Stellung durch  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ; er beträgt beim Übergang von Verbindung I nach XI rund 60  $\text{m}\mu$ . Besonders interessant aber ist die Tatsache, dass die Einführung der Methylgruppe in die 4-Stellung einen mässigen hypsochromen Effekt bis zu 18  $\text{m}\mu$  zur Folge hat (Gegenüberstellung der Verbindungen I–V und XII mit den Farbsalzen XII, XIV, XIX, XX, XXI und VI der vorigen Abhandlung). Diese Erscheinung fällt in den Bereich der Inversion der Auxochrome<sup>1</sup>). Die Methylgruppe hat den Charakter eines schwachen Auxochroms. Sie steht hier an einem positiv induzierten C-Atom. Das gleiche Phänomen ist zu beobachten bei Methinfarbstoffen, in deren Methinkette sich eine Methylgruppe an einem positiv induzierten C-Atom befindet<sup>2</sup>).

### Experimenteller Teil.

I. 2-(2', 4'-Dimethoxyphenyl)-4-methyl-7-oxy-benzopyrylium-perchlorat. 1,76 g 4-Methyl-7-oxy-cumarin, 1,5 g wsfr. Zinkchlorid und 5  $\text{cm}^3$  Phosphoroxychlorid werden 5 Min. lang auf dem Wasserbad erhitzt. Dann gibt man 1,38 g Resorcin-dimethyläther dazu und erhitzt weitere 30 Min. Allmählich entsteht ein kristalliner Niederschlag. Nach dem Abkühlen gibt man 15  $\text{cm}^3$  Eisessig hinzu, filtriert ab und wäscht erst mit Eisessig, dann mit Äther nach. Das Rohprodukt (3,3 g) wird in 40  $\text{cm}^3$  Eisessig und 8  $\text{cm}^3$  20-proz. Überchlorsäure in der Siedehitze gelöst: ziegelrote, glänzende Nadeln. Weiteres Umkristallisieren aus Eisessig unter Zusatz von 20-proz. Überchlorsäure. Zersp. 250°.

Löslich in heissem Äthylalkohol, Aceton, heissem Eisessig, Ameisensäure 85-proz., Nitrobenzol, Pyridin. Farbe der Lösungen: gelb bis orange; in Pyridin rot. Bei Zugabe von alkoholischer NaOH zur alkoholischen Lösung rhodaminrot, dann allmählich Entfärbung. In konz. Schwefelsäure gelbe Lösung mit grüner Fluoreszenz.

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_8\text{Cl}$  Ber. C 54,48 H 4,31% Gef. C 54,25 H 4,32%

II. 2-(2', 4'-Dioxyphenyl)-4-methyl-7-oxy-benzopyrylium-perchlorat. Analog I aus 1,76 g 4-Methyl-7-oxy-cumarin, 5  $\text{cm}^3$  Phosphoroxychlorid (kein  $\text{ZnCl}_2$ ) und 1,1 g Resorcin. 35 Min. auf dem Wasserbad. Rohprodukt (1,1 g) mit 10  $\text{cm}^3$  20-proz. Überchlorsäure kurz zum Sieden erhitzen, erkalten lassen und filtrieren: ziegelrote, glänzende Nadeln. Weiter umkristallisieren aus Eisessig unter Zusatz von etwas 20-proz. Überchlorsäure. Zersp. 305°.

Farbe der Lösungen: in Äthylalkohol, Aceton, heissem Eisessig, Ameisensäure 85-proz.: gelb bis orange; in Pyridin rot, beim Verdünnen mit Wasser rotviolett. Beim

<sup>1</sup>) R. Wizinger, J. pr. 157, 129 (1941).

<sup>2</sup>) J. Goetze & H. Socher, „Zum Problem der Sensibilisierung des Halogensilbers durch Cyaninfarbstoffe“, Verlag Chemie 1941.

Kochen mit Wasser roter amorpher Niederschlag. In Alkohol+NaOH: rhodaminrot. In konz. Schwefelsäure gelbe Lösung mit grüner Fluoreszenz.

$C_{16}H_{13}O_8Cl$  Ber. C 52,11 H 3,55% Gef. C 51,94 H 3,51%

III. 2-(2'-Methoxy-1'-naphtyl)-4-methyl-7-oxy-benzopyrylium-perchlorat. Analog I aus 1,76 g 4-Methyl-7-oxycumarin und 1,58 g  $\beta$ -Naphtolmethyläther. 45 Min. auf dem Wasserbad. Rohprodukt (2,1 g) in 400 cm<sup>3</sup> 25-proz. Essigsäure und 20 cm<sup>3</sup> 20-proz. Überchlorsäure in der Siedehitze lösen: karminrote, glänzende Nadeln. Umkristallisieren aus 25-proz. Essigsäure mit etwas 20-proz. Überchlorsäure. Zersp. 255°.

Farbe der Lösungen: in Äthylalkohol, Aceton, heissem Eisessig, Ameisensäure 85-proz., Nitrobenzol: orange in verschiedenen Tönen; in Pyridin rotviolett; in Alkohol + NaOH: blauviolett. In konz. Schwefelsäure gelborange.

$C_{21}H_{17}O_7Cl$  Ber. C 60,49 H 4,11% Gef. C 60,18 H 4,16%

IV. 2-(2'-oxy-1'-naphtyl)-4-methyl-7-oxy-benzopyrylium-perchlorat. Analog I aus 1,76 g 4-Methyl-7-oxycumarin und 1,44 g  $\beta$ -Naphtol. Rohprodukt (2,4 g) in 200 cm<sup>3</sup> 50-proz. Essigsäure und 20 cm<sup>3</sup> 20-proz. Überchlorsäure in der Siedehitze lösen: braunglänzende Nadeln. Umkristallisieren aus 50-proz. Essigsäure mit etwas 20-proz. Überchlorsäure. Zersp. 271°.

Farbe der Lösungen: in Äthylalkohol, Aceton, heissem Eisessig, Ameisensäure 85-proz., heissem Nitrobenzol: orange in verschiedenen Tönen; in Pyridin rhodaminrot, beim Verdünnen mit Wasser rotviolett. In Alkohol + NaOH blauviolett. In konz. Schwefelsäure gelborange.

$C_{20}H_{15}O_7Cl$  Ber. C 59,63 H 3,75% Gef. C 59,61 H 3,35%

V. 2-(4'-Oxy-1'-naphtyl)-4-methyl-7-oxy-benzopyrylium-perchlorat. Analog I aus 1,76 g 4-Methyl-7-oxycumarin und 1,44 g  $\alpha$ -Naphtol. Rohausbeute (3,3 g) in 50 cm<sup>3</sup> 33-proz. Essigsäure und 10 cm<sup>3</sup> 20-proz. Überchlorsäure in der Siedehitze lösen: karminrote, glänzende Nadeln. Umkristallisieren aus 33-proz. Essigsäure mit etwas 20-proz. Überchlorsäure. Zersp. 250°.

Farbe der Lösungen: in Äthylalkohol, Aceton, heissem Eisessig, Ameisensäure 85-proz., Nitrobenzol: orange bis rot; in Pyridin rot, beim Verdünnen mit Wasser rotviolett. In Alkohol + NaOH blauviolett. In konz. Schwefelsäure orange.

$C_{20}H_{15}O_7Cl$  Ber. C 59,63 H 3,75% Gef. C 59,61 H 3,97%

VI. 2-(2',4'-Dimethoxyphenyl)-4-methyl-7,8-dioxy-benzopyrylium-perchlorat. Analog I aus 1,92 g 4-Methyl-7,8-dioxycumarin und 1,38 g Resorcin-dimethyläther. Erwärmungsdauer 1 Std. Nach dem Erkalten wird das hochviskose Reaktionsgemisch mit 20 cm<sup>3</sup> Eisessig gerührt. Es entsteht ein orangeroter amorpher Niederschlag. Man filtriert ab und wäscht zuerst mit Eisessig und dann mit Äther nach. Rohprodukt (2 g) in 50 cm<sup>3</sup> 85-proz. Ameisensäure und 10 cm<sup>3</sup> 20-proz. Überchlorsäure in der Hitze lösen: ziegelrote, glänzende Nadeln. Umkristallisieren aus Eisessig mit etwas 20-proz. Überchlorsäure. Zersp. 265—267°.

Farbe der Lösungen: in Äthylalkohol, Aceton, heissem Eisessig, Ameisensäure 85-proz., heissem Nitrobenzol: orange in verschiedenen Tönen; in Pyridin schmutzig rotviolett, beim Verdünnen mit Wasser intensiv rotviolett. In Alkohol + NaOH grün. In konz. Schwefelsäure gelbe Lösung.

$C_{18}H_{17}O_6Cl$  Ber. C 52,35 H 4,15% Gef. C 52,42 H 4,18%

VII. 2-(2'-Methoxy-1'-naphtyl)-4-methyl-7,8-dioxy-benzopyrylium-perchlorat. Analog I aus 1,92 g 4-Methyl-7,8-dioxycumarin und 1,58 g  $\beta$ -Naphtolmethyläther. 45 Min. auf dem Wasserbad. Rohprodukt (2,9 g) in 100 cm<sup>3</sup> Eisessig und 20 cm<sup>3</sup> 20-proz. Überchlorsäure in der Siedehitze lösen: ziegelrote, glänzende Nadeln. Umkristallisieren aus Eisessig mit etwas 20-proz. Überchlorsäure. Zersp. 271°.

Farbe der Lösungen: in heissem Äthylalkohol, Aceton, heissem Eisessig, Ameisensäure 85-proz., heissem Nitrobenzol: orange in verschiedenen Tönen; in Pyridin rot-

violett, anschliessend Entfärbung, beim Verdünnen mit Wasser wieder rotviolett. In Alkohol + NaOH grün. In konz. Schwefelsäure gelborange.

$C_{21}H_{17}O_8Cl$  Ber. C 58,25 H 3,96% Gef. C 58,39 H 3,98%

VIII. 2-(2'-Oxy-1'-naphthyl)-4-methyl-7,8-dioxy-benzopyrylium-perchlorat. Analog I aus 1,92 g 4-Methyl-7,8-dioxyecumarin und 1,44 g  $\beta$ -Naphтол. 45 Min. auf dem Wasserbad. Rohprodukt 0,9 g. Aufarbeiten wie bei VI. Reinperchlorat: ziegelrote, glänzende Nadeln. Zersp. 249°.

Farbe der Lösungen: in Äthylalkohol, Aceton, heissem Eisessig, Ameisensäure 85-proz., heissem Nitrobenzol: orange bis rot; in Pyridin rotviolett, allmählich verblasst die Farbe; beim Verdünnen mit Wasser intensiv rotviolett. Beim Kochen in Wasser entsteht ein flockiger violetter Niederschlag. In Alkohol + NaOH violettblau. In konz. Schwefelsäure gelb.

$C_{20}H_{15}O_8Cl$  Ber. C 57,35 H 3,61% Gef. C 57,16 H 3,64%

IX. 2-(4'-Methoxy-1'-naphthyl)-4-methyl-7,8-dioxy-benzopyrylium-perchlorat. Analog I aus 4-Methyl-7,8-dioxyecumarin und 1,58 g  $\alpha$ -Naphтолmethylläther. Rohausbeute 3 g. Aufarbeitung wie bei VI. Dunkelrote, glänzende Nadeln. Zersp. 288°.

Farbe der Lösungen: in heissem Äthylalkohol, Aceton, Ameisensäure 85-proz.: orange in verschiedenen Tönen; in Nitrobenzol rot; in Pyridin rotviolett, allmählich verblasst die Farbe. Beim Verdünnen mit Wasser intensiv rotviolett. In Alkohol + NaOH grün, allmählich schlägt die Farbe in schmutziges Gelbbraun um. In konz. Schwefelsäure orange.

$C_{21}H_{17}O_8Cl$  Ber. C 58,25 H 3,96% Gef. C 58,03 H 4,01%

X. 2-(4'-Oxy-1'-naphthyl)-4-methyl-7,8-dioxy-benzopyrylium-perchlorat. Analog I aus 1,92 g 4-Methyl-7,8-dioxyecumarin und 1,58 g  $\alpha$ -Naphтол. 45 Min. auf dem Wasserbad. Rohprodukt in 10 cm<sup>3</sup> 85-proz. Ameisensäure und 5 cm<sup>3</sup> 20-proz. Überchlorsäure in der Hitze lösen: rotbraunes, grobkristallines Pulver. Umkristallisieren aus Eisessig mit etwas 20-proz. Überchlorsäure. Karminrote, glänzende Nadeln. Zersp. 291°.

Farbe der Lösungen: in Äthylalkohol, Aceton, Ameisensäure 85-proz., heissem Nitrobenzol: rotorange bis rot; in Pyridin karminrot, beim Verdünnen mit Wasser intensiv rotviolett. In Alkohol + NaOH blauviolett. In konz. Schwefelsäure gelborange.

$C_{20}H_{15}O_8Cl$  Ber. C 57,35 H 3,61% Gef. C 57,26 H 3,66%

XI. 2-(2',4'-Dimethoxyphenyl)-4-methyl-7-dimethylamino-benzopyrylium-perchlorat. 2,03 g 4-Methyl-7-dimethylaminocumarin, 1,38 g Resorcin-dimethyläther und 25 cm<sup>3</sup> Phosphoroxychlorid werden 15 Min. lang auf dem Wasserbad erhitzt. Dann gibt man 1,0 g wsfr. Zinkchlorid dazu und erhitzt weitere 45 Min. Nach dem Erkalten mit 75 cm<sup>3</sup> Eisessig verdünnen. Die filtrierte Lösung unter Rühren in 300 cm<sup>3</sup> Wasser eintragen. Nach dem Erkalten unter Rühren mit 20 cm<sup>3</sup> 20-proz. Überchlorsäure versetzen. Das Perchlorat fällt zunächst amorph aus. Durch Erhitzen bis zum Sieden wird es in Lösung gebracht (eventuell gibt man noch etwa 20 cm<sup>3</sup> Eisessig hinzu) und heiss filtriert: braunrote, glänzende Nadeln (0,7 g). Umkristallisieren aus 50-proz. Essigsäure mit etwas 20-proz. Überchlorsäure. Zersp. 263°.

Farbe der Lösungen: in heissem Wasser, Äthylalkohol, Aceton, Eisessig, Ameisensäure 85-proz., Chloroform: rhodaminrot; in Nitrobenzol und Pyridin rotviolett. In Alkohol + NaOH Entfärbung. In konz. Schwefelsäure orange Lösung, beim Verdünnen mit Wasser rhodaminrot.

$C_{20}H_{22}O_7NCl$  Ber. C 56,65 H 5,23% Gef. C 56,28 H 5,32%

XII. 2-(4'-Dimethylaminophenyl)-4-methyl-benzopyrylium-perchlorat. Eine Lösung von 1,36 g o-Oxyacetophenon und 1,63 g p-Dimethylaminoacetophenon in 5 cm<sup>3</sup> Eisessig wird vorsichtig mit 20 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure versetzt und 3 Std. lang auf dem Wasserbad erhitzt. Nach mehrstündigem Stehen löst man in 950 cm<sup>3</sup> Wasser und gibt dann 25 cm<sup>3</sup> Überchlorsäure (20%) zu. Das Perchlorat fällt zunächst

amorph aus. Durch Erhitzen bis zum Sieden wird es in Lösung gebracht: tiefgrüne, glänzende Nadeln (1,1 g). Umkristallisieren aus 96-proz. Äthylalkohol, unter Zusatz von 20-proz. Überchlorsäure. Smp. über 360°.

Farbe der Lösungen: in heissem Äthylalkohol, Eisessig, Ameisensäure 85-proz., Pyridin: rotviolett; in Nitrobenzol blauviolett. Beim Kochen mit Wasser tritt Entfärbung ein. In Alkohol + NaOH Entfärbung. In konz. Schwefelsäure gelbe Lösung, beim Verdünnen mit Wasser rotviolett.

$C_{18}H_{18}O_5NCl$  Ber. C 59,41 H 4,99% Gef. C 59,38 H 5,05%

### Zusammenfassung.

Durch Kondensation von 4-Methylcumarinen mit Phenolen und Phenoläthern werden 4-Methyl-flavyliumsalze synthetisiert. Die Methylgruppe in 4-Stellung übt einen gewissen hypsochromen Effekt aus.

Universität Basel, Institut für Farbenchemie.

## 211. Über einige 2-Phenyl-benzopyrylo-Cyanine

von Ch. Michaelidis und R. Wizinger.

(28. VI. 51.)

Durch Kondensation von 4-Methylcumarinen mit auxochromhaltigen aromatischen Verbindungen sind 2-Phenyl-4-methyl-benzopyryliumsalze (4-Methylflavyliumsalze) leicht zugänglich geworden<sup>1</sup>).

In 2- und 4-Methylpyryliumsalzen ist bekanntlich die Methylgruppe reaktionsfähig, und es sind schon häufig durch Kondensation mit aromatischen Aldehyden Styrylpyryliumsalze dargestellt worden<sup>2</sup>). Mit den neuen 4-Methylflavyliumsalzen mussten nun ganz analog neue Styrylflavyliumsalze darstellbar sein, und es erschien denkbar, dass durch Kondensation mit Orthoameisensäureester auch symmetrische Flavylocyanine (Bis-4-[2-phenyl-benzopyrylo]-trimethincyanine) erhalten werden könnten<sup>3</sup>).

Wir haben zunächst einige Kondensationen mit Dimethylaminobenzaldehyd durchgeführt. Die Reaktionen verliefen glatt in der

<sup>1</sup>) Ch. Michaelidis & R. Wizinger, *Helv.* **34**, 1770 (1951).

<sup>2</sup>) S. z. B.: W. Borsche, *A.* **393**, 35 (1912); **411**, 38 (1915). W. Dilthey & J. Fischer, *B.* **56**, 1012 (1923); **57**, 1653 (1924). J. S. Buck & I. M. Heilbronn, *C.* **1925** II, 37.

<sup>3</sup>) S. hierzu R. Wizinger, *Z. angew. Ch.* **51**, 895 (1938). In diesem Vortragsreferat sind die wichtigsten Grundtypen der von R. Wizinger & O. Riester untersuchten sym. Pyrylocyanine angeführt.