

This work was supported by the *Swiss National Foundation for Scientific Research*. We also wish to thank *CIBA-GEIGY Ltd.*, Basle, for financial support.

BIBLIOGRAPHY

- [1] *P. Clopath & A. v. Zelewsky*, *Helv.* 55, 52 (1972); *P. Clopath*, Dissertation Nr. 696, Universität Freiburg, Schweiz (1972).
- [2] *P. Clopath & A. v. Zelewsky*, *Chem. Commun.* 1971, 47.
- [3] *J. E. Wertz & J. R. Bolton*, *Electron Spin Resonance: Elementary Theory and Practical Applications*, McGraw Hill (1972).
- [4] *E. Wasserman, L. C. Snyder & W. A. Yager*, *J. chem. Physics* 41, 1763 (1964).
- [5] *I. M. Brown & S. I. Weissman*, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 2528 (1963); *I. M. Brown, S. I. Weissman & L. C. Snyder*, *J. chem. Physics* 42, 1105 (1965).

92. Über die Wirkung von Auxochromen in Flavyliumsalzen, I 7-Hydroxy-flavyliumsalze

von **Konstantinos Kokkinos** und **Robert Wizinger**¹⁾

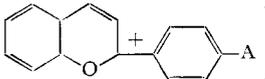
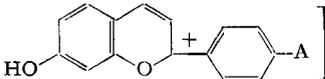
Greek Atomic Energy Commission, Athen, und
Institut für Farbenchemie der Universität Basel

(21. II. 73)

Summary. 7-Hydroxy-flavylum salts absorb at longer wave lengths than the corresponding flavylum salts, yet auxochromes in 4'-position have a less bathochromic effect in the 7-hydroxy-flavylum series than in the flavylum series. As a result the absorption maxima converge. 4'-Dimethylamino derivatives show a convergence of 22 nm.

Auxochromhaltige Flavyliumsalze sind zwar schon in grosser Zahl bekannt – es sei nur erinnert an die Anthocyanidine und deren Methyläther –, doch sind umfassende Regeln über die Wirkungsweise der Auxochrome bisher nicht ermittelt worden. Wir haben nun mit der einigermaßen systematischen Bearbeitung dieses umfangreichen Gebiets begonnen. Als Erstes wählen wir den Vergleich von Flavyliumsalzen mit einem Auxochrom in 4'-Stellung mit den analogen 7-Hydroxy-flavyliumsalzen.

Zum Ausmessen der Spektren wurde einheitlich Eisessig als Lösungsmittel benutzt. Im sichtbaren Gebiet zeigen sämtliche Farbsalze nur eine Bande. In der folgenden Tabelle sind unter a und a' die Lösungsfarben, unter b und b' die Maxima

									
A	a	b	c	a'	b'	c'	b'-b		
H–	I	blassgelb	397	–	VI	gelb	435	–	38
CH ₃ –	II	gelb	410	13	VII	gelb	446	11	36
CH ₃ O–	III	gelb	444	47	VIII	gelb	467	32	23
HO–	IV	gelb	447	50	IX	orange	468	33	21
(CH ₃) ₂ N–	V	karminrot	534	137	X	rotviolett	550	115	16

¹⁾ Am 1. IV. 73, während der Drucklegung dieser Mitt., verschieden (*Red.*).

(in nm), unter c und c' die bathochromen Effekte der 4'-ständigen Auxochrome (A) angegeben.

Dass die 7-Hydroxy-flavyliumsalze bei längeren Wellen absorbieren als die Flavyliumsalze, entspricht unseren Erwartungen. Bemerkenswert ist aber der Befund, dass der Abstand der Maxima $b'-b$ bei der Einführung von Auxochromen in die 4'-Stellung abnimmt. Er beträgt bei den Grundkörpern (I und VI) 38 nm, bei den 4'-Dimethylamino-Derivaten (V und X) aber nur noch 16 nm. Die beiden Reihen konvergieren also.

Wir können den Befund auch folgendermassen formulieren: Der bathochrome Einfluss der 7-ständigen Hydroxygruppe ist in den Derivaten mit einem Auxochrom in 4'-Stellung geringer als im Grundkörper ohne dieses Auxochrom. Oder: Auxochrome in 4'-Stellung wirken im 7-Hydroxy-flavyliumsalz deutlich schwächer bathochrom als im Flavyliumsalz. So verschiebt die 4'-ständige Dimethylaminogruppe in der Flavyliumreihe (I und V) das Maximum um 137 nm nach längeren Wellen, in der 7-Hydroxy-flavyliumreihe (VI und X) aber nur um 115 nm.

Hingewiesen sei noch auf die beiden isomeren 4'- bzw. 7-Hydroxy-Derivate (IV und VI). Das Maximum des ersteren liegt bei 447 nm, dasjenige des letzteren bei 435 nm. Die 4'-ständige Hydroxygruppe wirkt also um 12 nm stärker farbvertiefend als die 7-ständige.

Das Spektrum des Flavyliumperchlorats (I) ist 1964 von *Baid & Shriner* [1] in Acetonitril quantitativ ausgemessen worden. Die Autoren fanden: λ_{\max} 390 nm, $\log \epsilon$ 4,12. Unsere Messung in Eisessig ergab: λ_{\max} 397 nm, $\log \epsilon$ 4,54. Über die Farbsalze III, IV, IX, X wurde bereits 1951 von *Michaelidis & Wizinger* [2] berichtet. Farbsalz V wurde schon 1945 von *Luthiger & Wizinger* [3] synthetisiert durch Kondensation von Cumarin und Dimethylanilin mit Hilfe von Phosphoroxychlorid und Zinkchlorid sowie durch Kondensation von Salicylaldehyd mit Dimethylaminoacetophenon. Von allen diesen Farbsalzen lagen aber nur qualitative Spektren der Lösungen in mit Überchlorsäure versetztem Äthanol vor.

Neu dargestellt wurden die Farbsalze II, VI, VII, VIII nach der besonders von *Robinson* [4] ausgebauten Methode der Kondensation von *o*-Hydroxybenzaldehyden – in unserem Fall Salicylaldehyd und Resorcyaldehyd – in stark saurem Medium. Bezüglich der Einzelheiten sei auf den experimentellen Teil verwiesen.

Experimenteller Teil

4'-Methyl-flavyliumperchlorat (II). In eine Lösung von je $\frac{1}{100}$ mol Salicylaldehyd (1,22 g) und *p*-Methylacetophenon (1,34 g) in 20 ml 85proz. Ameisensäure bei Zimmertemp. 4 Std. lang Chlorwasserstoff einleiten. Über Nacht stehen lassen. Dann 100 ml Eisessig zugeben und filtrieren. Zu Filtrat 20 ml Überchlorsäure (20proz.) und 100 ml Wasser zusetzen. Ausgeschiedenes amorphes Perchlorat durch Erhitzen in Lösung bringen. Auskristallisieren lassen, absaugen und aus mit wenig Überchlorsäure versetztem Eisessig umkristallisieren: Rote Kristalle. Smp. 210° (u. Zers.). $C_{16}H_{13}ClO_5$ (320,56) Ber. C 59,94 H 4,05% Gef. C 59,89 H 4,03%

7-Hydroxy-flavyliumperchlorat (VI). Analog II aus 1,38 g ($\frac{1}{100}$ mol) Resorcyaldehyd und 1,20 g ($\frac{1}{100}$ mol) Acetophenon: Rotbraune Kristalle. Smp. 217° .

$C_{15}H_{11}ClO_6$ (322,54) Ber. C 55,85 H 3,41% Gef. C 55,45 H 3,86%

7-Hydroxy-4'-methyl-flavyliumperchlorat (VII). Analog II aus 1,38 g ($\frac{1}{100}$ mol) Resorcyaldehyd und 1,34 g ($\frac{1}{100}$ mol) *p*-Methylacetophenon: Braunorangefarbene Nadeln. Smp. 230° .

$C_{16}H_{13}ClO_6$ (336,55) Ber. C 57,05 H 3,89% Gef. C 56,99 H 3,95%

7-Hydroxy-4'-methoxy-flavyliumperchlorat (VIII). Analog II aus 1,38 g ($\frac{1}{100}$ mol) Resorecyaldehyd und 1,50 g ($\frac{1}{100}$ mol) *p*-Methoxyacetophenon: Rotbraune Nadeln. Smp. 226°.

$C_{16}H_{13}ClO_7$ (352,54) Ber. C 54,50 H 3,68% Gef. C 54,10 H 3,72%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *W. C. Baid, Jr. & R. C. Shriner*, J. Amer. chem. Soc. 86, 3142 (1964).
- [2] *Chr. Michaelidis & R. Wizinger*, Helv. 34, 1762 (1951).
- [3] *A. Luthiger & R. Wizinger*, 1945, unveröffentlicht; erwähnt in [2].
- [4] *A. Robertson & R. Robinson*, J. chem. Soc. 1926, 1951-59; *F. M. Irwine & R. Robinson*, J. chem. Soc. 1927, 2088-94.

93. Über die Wirkung von Auxochromen in Flavyliumsalzen, II 5,6-Benzo-flavyliumsalze

von **Konstantinos Kokkinos** und **Robert Wizinger**¹⁾

Greek Atomic Energy Commission, Athen, und
Institut für Farbenchemie der Universität Basel

(21. II. 73)

Summary. Analogously to the 7-hydroxyflavyliumion the 5,6-benzoflavyliumion affects auxochromes in 4'-position not as strongly as the flavylium ion. In the flavylium series the dimethylamino group *e.g.* causes a bathochromic effect of 137 nm; in the 5,6-benzoflavylium series however the bathochromic effect is only 109 nm. The absorption maxima of both series converge; in the case of the dimethylamino group the convergence amounts to 28 nm.

In Mitt. I [1] wurde festgestellt, dass in 7-Hydroxy-flavyliumsalzen Auxochrome in 4'-Stellung schwächer bathochrom wirken als in den Flavyliumsalzen selbst, oder umgekehrt ausgedrückt, dass die 7-ständige Hydroxygruppe umso schwächer bathochrom wirkt, je stärker das in 4' befindliche Auxochrom ist.

Wir betrachten nunmehr die Verhältnisse bei den 5,6-Benzoflavyliumsalzen. Diese Farbsalze haben wir dargestellt durch Kondensation von 2-Hydroxynaphthaldehyd mit Acetophenonen in saurer Lösung. Einzelheiten sind dem experimentellen Teil zu entnehmen.



A	a	b	c	a'	b'	c'	b'-b		
H-	I	blassgelb	397	-	VI	grünlichgelb	451	-	54
CH ₃ -	II	gelb	410	13	VII	gelb	458	7	48
CH ₃ O-	III	gelb	444	47	VIII	orange gelb	480	29	36
HO-	IV	gelb	447	50	IX	gelborange	481	30	34
(CH ₃) ₂ N-	V	karminrot	534	137	X	violett	560	109	26

¹⁾ Am 1. IV. 73, während der Drucklegung dieser Mitt., verschieden (*Red.*).