

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

$C_{18}H_{13}ClO_7$ (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.*).

Wie in Mitt. I sind unter a und a' die Lösungsfarben, unter b und b' die Absorptionsmaxima (in nm), unter c und c' die bathochromen Effekte der 4'-ständigen Auxochrome aufgeführt. Als Lösungsmittel diente wiederum einheitlich Eisessig.

Das 5,6-Benzoflavylumperchlorat sowie sein 4'-Methyl- und 4'-Methoxyderivat (VI, VII, VIII) zeigen in Äthanol und in Eisessig kräftige grüne Fluoreszenz.

Die Absorptionsmaxima beider Reihen konvergieren wiederum deutlich. Bei den auxochromfreien Grundkörpern beträgt die Differenz 54 nm, bei den beiden Farbsalzen mit 4'-ständiger Dimethylaminogruppe (V und X) ist dieselbe auf 26 nm abgesunken. Die Konvergenz macht also 28 nm (54–26) aus.

Wir können diesen Befund auf zwei Weisen deutlicher formulieren: 1. Der Anellierungseffekt des Ringes in 5,6-Stellung (b'–b) sinkt mit der Einführung von Auxochromen in die 4'-Stellung von 54 auf 26 nm ab. Je stärker das Auxochrom ist, umso schwächer spricht das System auf die Anellierung in 5,6-Stellung an. 2. Wählen wir die beiden auxochromfreien Grundkörper (I, VII) als Bezugssysteme, so gilt: Das Flavylumion spricht auf 4'-ständige Auxochrome stärker an als das 5,6-Benzoflavylumion. So beträgt der bathochrome Effekt der Dimethylaminogruppe in der Flavylumreihe 137 nm (I und V), in der 5,6-Benzoflavylumreihe nur 109 nm (VI und X).

Experimenteller Teil

5,6-Benzoflavylumperchlorat (VI). Je $\frac{1}{100}$ mol 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd (1,72 g) und Acetophenon (1,20 g) in 20 ml Ameisensäure (85proz.) lösen. Bei Zimmertemp. 5 Std. lang Chlorwasserstoff einleiten. Über Nacht stehenlassen. 100 ml Eisessig zugeben; filtrieren; zu Filtrat 30 ml Überchlorsäure (20proz.) und 100 ml Wasser fügen. Zum Sieden erhitzen, bis ausgefallenes Rohprodukt wieder gelöst ist. Zur Kristallisation stehenlassen und nochmals aus Eisessig unter Zusatz einiger Tropfen Überchlorsäure umkristallisieren: Braune, grünlich glänzende Kristalle. Smp. 215–217°.

$C_{19}H_{13}ClO_4$ (356,59) Ber. C 63,99 H 3,64% Gef. C 64,02 H 3,92%

5,6-Benzo-4'-methyl-flavylumperchlorat (VII). Analog VI aus je $\frac{1}{100}$ mol 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd (1,72 g) und 4-Methylacetophenon (1,34 g): Braune Kristalle. Smp. 220°.

$C_{20}H_{15}ClO_5$ (370,60) Ber. C 64,81 H 4,04% Gef. C 64,88 H 4,08%

5,6-Benzo-4'-methoxy-flavylumperchlorat (VIII). Analog VI aus je $\frac{1}{100}$ mol 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd (1,72 g) und 4-Methoxyacetophenon (1,50 g): Rote Kristalle. Smp. 260°.

$C_{20}H_{15}ClO_6$ (386,59) Ber. C 62,13 H 3,88% Gef. C 62,50 H 3,91%

5,6-Benzo-4'-hydroxy-flavylumperchlorat (IX). Analog VI aus je $\frac{1}{100}$ mol 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd (1,72 g) und 4-Hydroxyacetophenon (1,36 g): Orangerote Kristalle. Smp. 270–272°.

$C_{19}H_{13}ClO_6$ (372,58) Ber. C 61,24 H 3,48% Gef. C 60,99 H 3,52%

5,6-Benzo-4'-dimethylamino-flavylumperchlorat (X). Analog VI aus je $\frac{1}{100}$ mol 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd (1,72 g) und *p*-Dimethylamino-acetophenon (1,63 g): Tiefrote Kristalle. Smp. 250°.

$C_{21}H_{18}ClNO_5$ (399,61) Ber. C 63,11 H 4,50 N 3,50% Gef. C 63,18 H 4,58 N 3,55%

LITERATURVERZEICHNIS

[1] K. Kokkinos & R. Wizinger, *Helv.* 56, 983 (1973).