

94. Über die Wirkung von Auxochromen in Flavyliumsalzen, III 7-Dimethylamino-flavyliumsalze

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

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

(21. II. 73)

Summary. The absorption maximum at longest wave lengths of the 7-dimethylaminoflavylum perchlorate being shifted by 121 nm to longer wave lengths than the maximum of the flavylum perchlorate and yet the auxochromes in 4'-position having a less strong effect in the 7-dimethylamino-flavylum salts than in the flavylum salts, the absorption maxima of both series converge strongly. In the case of the 4'-dimethylamino derivatives the convergence reaches the high value of 61 nm.

In Mitt. I [1] und II [2] wurde gezeigt, dass das 7-Hydroxy-flavylumion und das 5,6-Benzoflavylumion auf Auxochrome in 4'-Stellung schwächer ansprechen als das Flavylumion. Wir untersuchen nun die Lage bei den 7-Dimethylamino-flavylum-salzen.

Über die Synthese dieser 7-Dimethylamino-flavyliumsalze liegen u. W. noch keine Veröffentlichungen vor. Sie sind, wie wir feststellten, leicht zugänglich durch saure Kondensation von Acetophenonen mit 4-Dimethylamino-salicylaldehyd.

Dieser Aldehyd ist erhältlich nach DRP 105103 [3] durch Kondensation von *m*-Dimethylaminophenol mit Formaldehyd und Phenylhydroxylamin-*m*-sulfosäure und Hydrolyse der dabei entstandenen *Schiff*'schen Base. Bequemer ist die Darstellung nach der *Vilsmeyer*-Methode aus *m*-Dimethylaminophenol, Dimethylformamid und Phosphoroxchlorid. Dieses Verfahren wird im A. P. 2789125 (1953) in knapper Form erwähnt. Beim Nacharbeiten wurde aber eine Ausbeute von nur 10% erzielt. *Ludwig, Hoz & Wizinger* [4] gelang es unter Einhaltung bestimmter Bedingungen, die Ausbeute auf 63% zu steigern. Die genaue Vorschrift soll in anderem Zusammenhang veröffentlicht werden.

Durch Kondensation mit Acetophenon, 4-Methyl-, 4-Methoxy-, 4-Hydroxy- und 4-Dimethylamino-acetophenon wurden nun die Farbsalze VI–X dargestellt. VI, VII und X waren schon 1960 von *Ludwig & Wizinger* in analysenreiner Form erhalten worden (unveröffentlicht). Wir haben die Vorschriften überarbeitet und verbessert. Die genauen Bedingungen sind im experimentellen Teil angegeben.

Als Lösungsmittel für die Spektralmessungen diente wiederum einheitlich Eisessig. In der folgenden Zusammenstellung bedeuten – wie in den Mitteilungen I und II – a und a' die Lösungsfarbe, b und b' λ_{\max} in nm, c und c' den bathochromen Effekt des 4'-ständigen Auxochroms in nm.

Der Vergleich der Grundkörper VI und I zeigt, dass die 7-ständige Dimethylaminogruppe hier einen bathochromen Effekt (b'–b) von 121 nm hervorruft. Mit zunehmender Stärke des Auxochroms in 4'-Stellung sinkt aber dieser Wert (b'–b) auf

¹⁾ Am 1. IV. 43, während der Drucklegung dieser Mitt., verschieden (*Red.*).

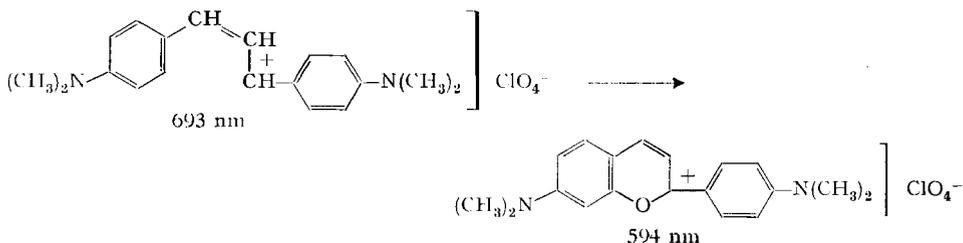
| | | | | | | | | | |
|------------------------------------|-----|-----------|-----|-----|------|-------------|------|----|-----|
| | | | | | | | | | |
| A | a | b | c | a' | b' | c' | b'-b | | |
| H— | I | blassgelb | 397 | — | VI | karminrot | 518 | — | 121 |
| CH ₃ — | II | gelb | 410 | 13 | VII | karminrot | 525 | 7 | 115 |
| CH ₃ O— | III | gelb | 444 | 47 | VIII | karminrot | 533 | 15 | 89 |
| HO— | IV | gelb | 447 | 50 | IX | karminrot | 536 | 18 | 89 |
| (CH ₃) ₂ N— | V | karminrot | 534 | 137 | X | blauviolett | 594 | 76 | 60 |

fallend ab. Er macht bei den beiden Farbsalzen mit 4'-ständiger Dimethylamino-gruppe (X und V) nur noch 60 nm aus. Die Maxima der beiden Reihen konvergieren also sehr stark. Bei den 4'-Dimethylaminoderivaten der Flavylium- und 7-Hydroxy-flavylium-Reihe betrug die Konvergenz 22 nm (s. Mitt. I [1]), bei denjenigen der Flavylium- und der 5,6-Benzoflavylium-Reihe 28 nm (s. Mitt. II [2]), die 7-Dimethylamino-flavylium-Reihe aber konvergiert um 61 nm (137–76) nach der Flavylium-reihe hin.

In der 7-Dimethylamino-Reihe wirken 4'-ständige Auxochrome wesentlich schwächer bathochrom als in der Flavylium-, 7-Hydroxy- und 5,6-Benzoflavylium-Reihe. So beträgt z.B. der bathochrome Effekt der Dimethylaminogruppe in 4'-Stellung in der Flavyliumreihe 137 nm, in der 7-Hydroxy-flavylium-Reihe 115 nm, in der 5,6-Benzoflavylium-Reihe 109 nm, in der 7-Dimethylamino-flavylium-Reihe aber nur noch 76 nm.

4'-Dimethylamino-flavylium-perchlorat (V) zeigt λ_{\max} 534 nm, das isomere 7-Dimethylamino-flavylium-perchlorat (VI) 518 nm. Der bathochrome Effekt der Dimethylaminogruppe in 4'-Stellung ist also um 16 nm grösser. Einen analogen Effekt (Differenz + 12 nm) hatten wir beim 4'- und 7-Hydroxy-flavyliumsalz beobachtet (s. Mitt. I).

Das 7,4'-Bis-dimethylamino-flavylium-perchlorat X können wir uns abgeleitet denken aus dem Monovinylhomologen des Michler'schen Hydrolblaus [5] durch O-Ringschluss von der 2-Stellung des einen Benzolrings zum Endglied der Trimethinkette:



Der O-Ringschluss bewirkt einen hypsochromen Effekt von rund 100 nm. Dieses Farbsalzpaar ist ein hübsches Beispiel zum Phänomen der Inversion der Auxochrome [6].

Experimenteller Teil

7-Dimethylamino-flavylium-perchlorat (VI). Zu einer heissen Lösung von je $1/100$ mol 4-Dimethylamino-salicylaldehyd (1,65 g) und Acetophenon (1,2 g) 3 ml Überchlorsäure (70proz.) zugeben und 15 Min. zu schwachem Sieden erhitzen. Zum intensiv karminroten Reaktionsgemisch heisse

Lösung von 3 g krist. Natriumacetat in 10 ml Eisessig fügen; nochmals kurz zum Sieden erhitzen. Erkalten lassen; Kristallbrei absaugen, mit wenig Eisessig nachwaschen. Umkristallisieren aus Eisessig: Dunkelrote bis bronzefarbige Kriställchen. Smp. 291–292°.

$C_{17}H_{16}ClNO_5$ (349,78) Ber. C 58,38 H 4,61% Gef. C 58,41 H 4,66%

7-Dimethylamino-4'-methyl-flavylum-perchlorat (VII). Analog VI aus 1,65 g 4-Dimethylamino-salicylaldehyd und 1,34 g *p*-Methylacetophenon ($1/100$ mol). Dunkelrote bis bronzefarbige Kriställchen. Smp. 295°.

$C_{18}H_{18}ClNO_5$ (353,58) Ber. C 59,40 H 4,95% Gef. C 59,36 H 4,98%

7-Dimethylamino-4'-methoxy-flavylum-perchlorat (VIII). Analog VI aus 1,65 g 4-Dimethylamino-salicylaldehyd und 1,5 g *p*-Methoxyacetophenon. Dunkelrote bis bronzefarbige Kriställchen. Smp. 296–298°.

$C_{18}H_{18}ClNO_6$ (379,81) Ber. C 56,93 H 4,78% Gef. C 56,84 H 4,91%

7-Dimethylamino-4'-hydroxy-flavylum-perchlorat (IX). Zu einer heissen Lösung von 1,65 g 4-Dimethylamino-salicylaldehyd und 1,36 g *p*-Hydroxyacetophenon in 25 ml Eisessig 2 ml Überchlorsäure (70proz.) geben und 25 Min. zum schwachen Sieden erhitzen. Langsam erkalten lassen. Kristallbrei absaugen. Umkristallisieren aus Eisessig. Dunkelrote goldig schimmernde Kriställchen. Smp. 280° (unscharf).

$C_{17}H_{16}ClNO_6$ (365,56) Ber. C 55,85 H 4,38% Gef. C 55,82 H 4,32%

7-Dimethylamino-4'-dimethylamino-flavylum-perchlorat (X). Zu einer heissen Lösung von je $1/100$ mol 4-Dimethylamino-salicylaldehyd (1,65 g) und *p*-Dimethylamino-acetophenon (1,63 g) in 25 ml Eisessig 5 ml Überchlorsäure (70proz.) geben. 25 Min. zum schwachen Sieden erhitzen. Lösung wird tiefkarminrot; Farbsalz (karminrotes Diperchlorat) beginnt auszukristallisieren. Heisse Lösung von 7,5 g krist. Natriumacetat in 15 ml Eisessig zugeben: Farbumschlag von tief karminrot nach tief blauviolett. Nach 2 Min. zum Sieden erhitzen. Abkühlen lassen; 40 ml Wasser zugeben. Über Nacht stehenlassen. Kristallbrei absaugen; mit 15 ml 30proz. Essigsäure nachwaschen. Umkristallisieren aus 20 ml Eisessig: Metallisch grünlänzende schwarzviolette Kriställchen. Smp. 272–273°.

$C_{19}H_{21}ClNO_5$ (392,85) Ber. C 58,09 H 5,39% Gef. C 58,15 H 5,46%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. Kokkinos & R. Wizinger, *Helv.* 56, 983 (1973).
- [2] K. Kokkinos & R. Wizinger, *Helv.* 56, 985 (1973).
- [3] *Frdl.* V, 106 (*I. R. Geigy & Co.*, 29. 7. 1898).
- [4] H. Ludwig, R. Hoz & R. Wizinger, unveröffentlicht.
- [5] H. Schmidt & R. Wizinger, *Liebigs Ann. Chem.* 623, 204 (1959).
- [6] R. Wizinger, *Chimia* 15, 89–105 (1961).

95. Die Geometrie des aktivierten Komplexes der thermischen und ladungsinduzierten aromatischen *para* → *ortho* - Claisen-Umlagerung von Alfred Wunderli¹⁾, Janos Zsindely, Hans-Jürgen Hansen und Hans Schmid

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(7. II. 73)

Summary. Pure 10 β -(*trans*-2'-butenyl)-17 β -hydroxy-estra-1,4-dien-3-one (**6**), 10-(*trans*-2'-butenyl)-2-oxo- $\Delta^{1(9)}$,³⁽⁴⁾-hexahydronaphthalene (**13**), *trans*-2'-butenyl 17 β -hydroxy-3-estra-1,3,5-(10)-trienyl ether (**12**) and *trans*-2'-butenyl 5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl ether (**14**) were pre-

¹⁾ Teil der geplanten Dissertation, Universität Zürich.