

## Zusammenfassung.

Die Isolierung der Glykoside aus Stamm- und Wurzelrinde sowie aus Samen von *Acokanthera longiflora* Stapf wird beschrieben.

Die mit Chloroform ausschüttelbaren Glykoside der Stamm- und Wurzelrinde gaben als kristallisierbares Glykosid das bekannte Acovenosid A. Aus den erst mit Chloroform-Alkohol-(2:1)-Gemisch ausschüttelbaren Anteilen wurde nach Acetylierung das Acetat eines neuen Glykosids isoliert, das wir Acolongiflorosid-K-acetat nennen. Alkalische Verseifung gab ein amorphes Produkt, das entweder das freie Acolongiflorosid-K oder ein partiell acetyliertes Derivat desselben darstellt; er kristallisierte bisher nicht. Acolongiflorosid K ist methoxyfrei und möglicherweise isomer mit Ouabain, aber sicher von ihm verschieden.

Die Samen gaben dieselben 2 Hauptprodukte in besserer Ausbeute. Aus dem Chloroform-Extrakt konnten ausserdem noch kleine Mengen von 6 anderen kristallisierten Stoffen isoliert werden, die als Subst. D, Acolongiflorosid E, Substanz F, Acolongiflorosid G, H und J bezeichnet werden. Die Substanzen D und F sind wahrscheinlich digitaloide Aglykone; sie sind methoxyfrei. Die Acolongifloroside E, G, H und J sind wahrscheinlich Glykoside; sie enthalten alle eine Methoxylgruppe. Es werden Brutto-Formeln vorgeschlagen, die aber noch der Bestätigung bedürfen.

Pharmazeutische und Organisch-chemische  
Anstalt der Universität Basel.

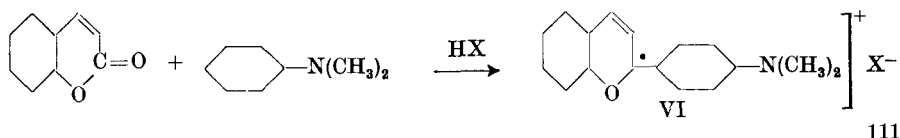
## 209. Beitrag zur Kenntnis der 2-Aryl-benzopyryliumsalze

von Ch. Michaelidis und R. Wizinger.

(28. VI. 51.)

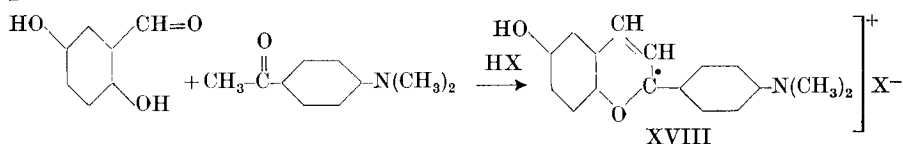
Im Interesse einer systematischen Untersuchung über die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe erschien es geboten, die Klasse der 2-Aryl-benzopyryliumsalze weiter auszubauen.

Wie der eine von uns schon vor längerer Zeit gemeinsam mit Frl. A. Grüne (1931–32) in einer Reihe von Vorversuchen feststellte, lassen sich Cumarine unter Verwendung von Phosphoroxychlorid und Chlorzink gut mit Phenolen, Phenoläthern und tertiären aromatischen Aminen kondensieren, z. B.:

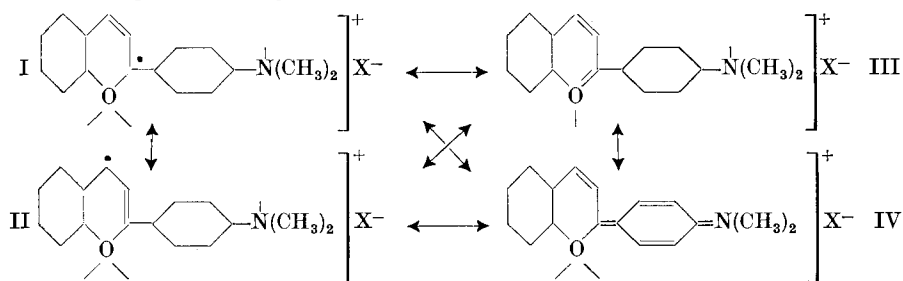


Etwa gleichzeitig und unabhängig von uns hatten *M. Goswami & A. Chakravarty* nach einer im wesentlichen gleichen Methode Cumarin und 4,7-Dimethylcumarin mit einzelnen Phenolen und Phenoläthern kondensiert<sup>1)</sup>. Wir haben nun diese Reaktion — im folgenden als Methode I bezeichnet — auf breiterer Basis durchgeführt und haben neben Cumarin selbst auch noch 7-Oxycumarin kondensiert mit Anisol, Resorcin, Resorcindimethyläther,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtholmethyläther sowie mit N-Methyl-diphenylamin. Die Kondensation lässt sich im allgemeinen so durchführen, dass das Cumarin zunächst kurze Zeit mit Phosphoroxychlorid und wasserfreiem Chlorzink auf dem Wasserbad erwärmt wird, dann erst wird die passive Komponente zugegeben. Gegen Ende der Reaktion scheidet sich in den meisten Fällen das Farbsalz grobkristallin ab. Durch Auflösen in Eisessig oder Ameisensäure und Zugabe von verdünnter Überchlorsäure wird in das Perchlorat übergeführt, das sich gut weiter reinigen lässt.

In mehreren Fällen benutzten wir auch die besonders von *R. Robinson*<sup>2)</sup> ausgebaute Methode — unten als Methode II bezeichnet — der Kondensation von o-Oxybenzaldehyden mit Acetophenonen z. B.



Zur Formulierung der  $\alpha$ -Arylbenzopyryliumsalze sei kurz folgendes bemerkt: Symbolisiert man die unbesetzten Elektronenpaare, so lassen sich die vier wichtigsten extremen Elektronen-anordnungen wiedergeben durch die Formelbilder:



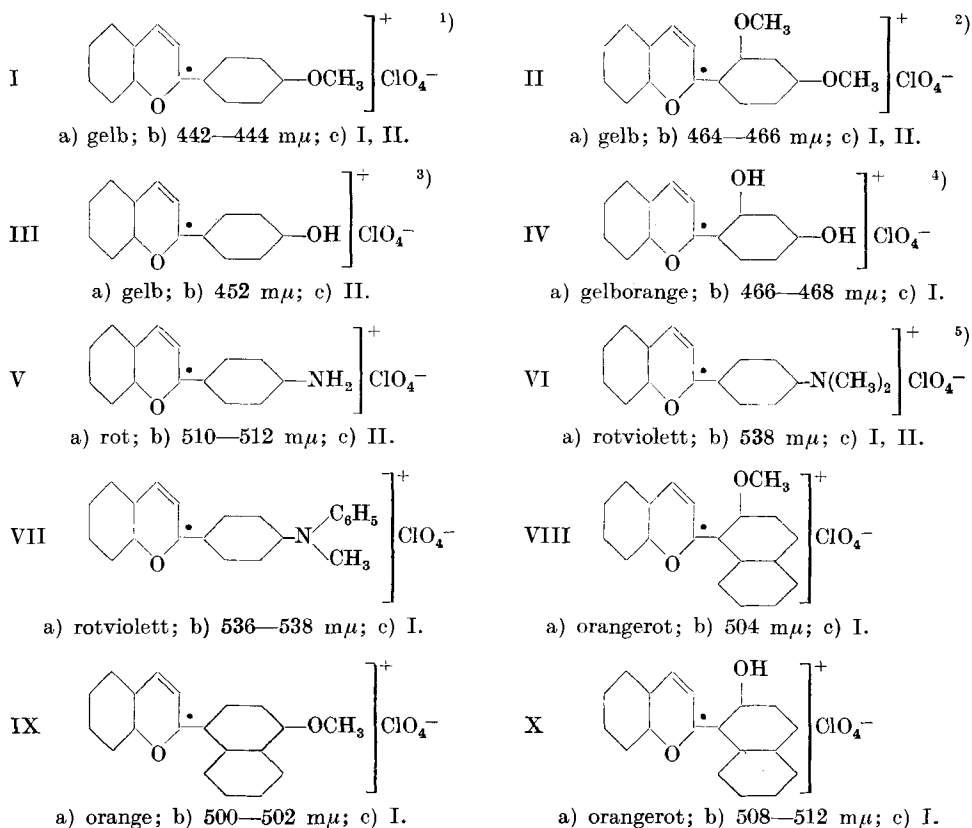
Im unangeregten Grundzustand besteht ein Ausgleich zwischen allen Extremzuständen. Im folgenden wird die Carbeniumformel I in vereinfachter Schreibweise, also ohne Andeutung der unbesetzten

<sup>1)</sup> *M. Goswami & A. Chakravarty*, J. Indian chem. Soc. **9**, 599—600 (1932); **11**, 713—714 (1934).

<sup>2)</sup> *A. Robertson & R. Robinson*, Soc. **1926**, 1951—1959; *F. M. Irvine & R. Robinson*, Soc. **1927**, 2088—94.

Elektronenpaare, benutzt: einmal, weil sich von dieser sehr wichtige Reaktionen, wie z. B. die Carbinolbildung bei der Einwirkung von Alkali, ableiten und ferner, weil diese Formel für die Systematik besonders zweckmässig ist. Es sei aber ausdrücklich betont, dass dieses Hervorheben eines Grenzzustandes nur eine Vereinfachung der Darstellung bezweckt.

Wir geben zunächst eine Zusammenstellung der von uns synthetisierten 2-Aryl-benzopyrylium-perchlorate, wobei unter a) die Lösungs-farbe in Äthylalkohol (evtl. unter Zusatz von etwas  $\text{HClO}_4$ ), unter b) das Absorptionsmaximum in Äthylalkohol mit etwas Überchlorsäure und unter c) die angewandte Darstellungsmethode angegeben ist.



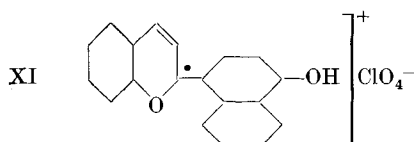
<sup>1)</sup> Chlorid, s. *W. H. Perkin* u. Mitarbeiter, Soc. **1908**, 1109; *K. Kondo & K. Nakayawa*, C. **1931** I, 948; Tetrachloroferriat, *M. Goswami & A. Chakravarty*, l. c.; Jodid, *F. M. Irvine & R. Robinson*, l. c.

<sup>2)</sup> Chlorid u. Tetrachloroferriat, *M. Goswami & A. Chakravarty*, l. c.

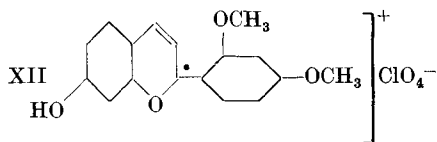
<sup>3)</sup> Perjodid u. Chlorid, *F. M. Irvine & R. Robinson*, l. c.

<sup>4)</sup> Chlorid, *M. Goswami & A. Chakravarty*, l. c.

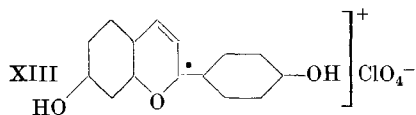
<sup>5)</sup> Dieses Farbsalz wurde schon von *Frl. A. Grüne* 1932 erhalten und später von *A. Luthiger* (Diss. im Druck) näher untersucht.



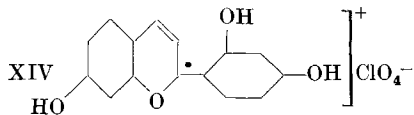
a) orangerot; b) 514 m $\mu$ ; c) I.



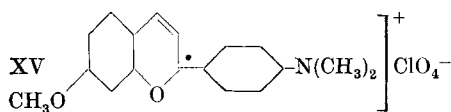
a) orange; b) 484 m $\mu$ ; c) I.



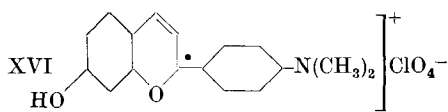
a) orange; b) 474 m $\mu$ ; c) II.



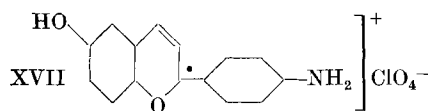
a) orange; b) 490 m $\mu$ ; c) I.



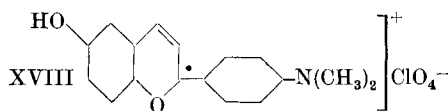
a) rotviolett; b) 548—550 m $\mu$ ; c) II.



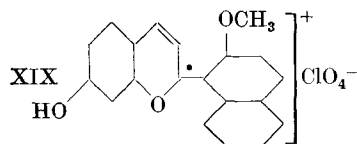
a) rotviolett; b) 550—552 m $\mu$ ; c) II.



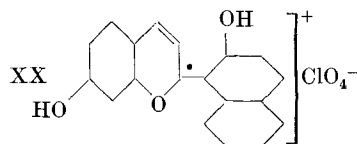
a) rhodaminrot; b) 522 m $\mu$ ; c) II.



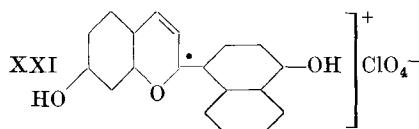
a) blauviolett; b) 552 m $\mu$ ; c) II.



a) orange; b) 490—492 m $\mu$ ; c) I.

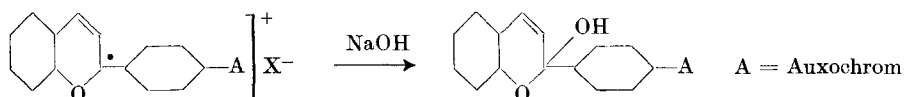


a) rotorange; b) 500—502 m $\mu$ ; c) I.



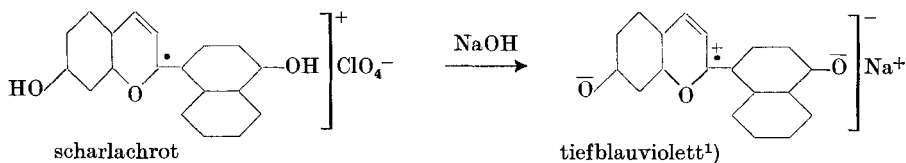
a) scharlachrot; b) 522—524 m $\mu$ ; c) I.

Im Verhalten gegen Alkali sind grundsätzlich neue Tatsachen nicht zu berichten. Die Farbsalze mit Methoxyl-, Amino- und substituierten Aminogruppen werden unter Carbinolbildung entfärbt:



Die Verbindungen mit einer Oxygruppe in 4'- oder 2'-Stellung geben mit schwachem Alkali zunächst unbeständige Chinone von meist roter Farbe, mit stärkerem Alkali entfärben sich die Lösungen durch Carbinolbildung. Die Verbindungen mit Oxygruppen in 4'- bzw. 2'- und 7-Stellung geben aber auch mit starkem Alkali intensive

tiefe Färbungen, die wenigstens einige Zeit beständig sind. So löst sich das scharlachrote Perchlorat XXI in alkoholischem Alkali tiefblauviolett:



Wir begegnen hier also den gleichen Verhältnissen wie bei den Anthocyanidinen.

Eine eingehende Diskussion der Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe kann erst nach Heranziehung noch weiteren Materials erfolgen. Hier seien nur folgende Zusammenhänge kurz hervorgehoben:

Das einfache, auxochromfreie, hellgelbe 2-Phenyl-benzopyrylium-perchlorat (aus Salicylaldehyd und Acetophenon) zeigt ein Absorptionsmaximum bei  $395\text{ m}\mu^2$ ). Wie der Vergleich mit den Verbindungen V, VI und VII zeigt, wirkt die Einführung der Amino-, Dimethylamino- und Phenylmethylaminogruppe auffallend stark bathochrom. Im 2-(4'-Dimethylaminophenyl)-benzopyrylium-perchlorat ist gegenüber dem Grundkörper das Absorptionsmaximum um stark  $140\text{ m}\mu$  nach längeren Wellen verschoben. Wir können also das 2-Phenylbenzopyryliumion als stark auxochromempfindliches System ansprechen.

Die Anellierung eines Benzolringes beim Übergang von den  $\alpha$ -Phenyl- zu den entsprechenden Naphtyl-benzopyryliumsalzen hat einen bathochromen Effekt von rund  $50\text{--}60\text{ m}\mu$  zur Folge, wie die Gegenüberstellung der Verbindungen I und IX, III und XI, XIII und XXI zeigt.

Einführung einer Hydroxylgruppe in die 6- und in die 7-Stellung hat im allgemeinen einen bathochromen Effekt in der Grössenordnung von  $10\text{--}20\text{ m}\mu$  zur Folge. Eine Ausnahme machen nur die Verbindungen VIII und X, wo ein mässiger hypsochromer Effekt zu beobachten ist. Dieser Fall bedarf noch der Aufklärung. Die Farbsalze mit 6ständiger Oxygruppe zeigen in Lösung eine deutlich tiefere subjektive Farbe als die analogen Farbsalze mit einer Oxygruppe in 7-Stellung. So ist z. B. XVI rotviolett, dagegen XVIII blauviolett. Auch auf diese Erscheinung muss in grösserem Zusammenhang noch eingegangen werden.

<sup>1)</sup> Der Einfachheit halber wird auf die Aufzählung anderer Extremformen verzichtet.

<sup>2)</sup> R. Wizinger & A. Luthiger, unveröffentlicht. Das 1-Phenylbenzopyrylium-perchlorat wird an der Luft rasch schwarzbraun. Es löst sich dann grün in Eisessig und zeigt nun noch ein Maximum bei  $600\text{ m}\mu$ .

## Experimenteller Teil.

I. 2-(4'-Methoxyphenyl)-benzopyrylium-perchlorat. a) 1,46 g Cumarin, 1,5 g wsfr. Zinkchlorid und 5 cm<sup>3</sup> Phosphoroxychlorid werden 35 Min. lang auf dem Wasserbad erhitzt. Dann gibt man 1,08 g Anisol dazu und erhitzt weitere 2 Std. Nach mehrstündigem Stehen hat sich ein orangeroter, kristalliner Niederschlag abgeschieden. Nun gibt man 15 cm<sup>3</sup> Eisessig hinzu, filtriert ab und wäscht mit Eisessig und dann mit Äther nach. Aus der siedend filtrierten Lösung des Rohprodukts (1,9 g) in 50 cm<sup>3</sup> 10-proz. Überchlorsäure kristallisiert das Perchlorat in gelb-orangen, glänzenden Nadeln aus. Weiteres Umkristallisieren aus 10-proz. Überchlorsäure. Smp. 196—197°.

Löslich in Äthylalkohol, Aceton, Eisessig, Ameisensäure 85-proz., Pyridin und Nitrobenzol. Farbe der Lösungen: gelb in verschiedenen Tönen. Mit alkoholischer NaOH Hydrolyse unter Entfärbung. In konz. Schwefelsäure gelbe Lösung mit gelbgrüner Fluoreszenz.

$C_{16}H_{13}O_6Cl$  Ber. C 57,05 H 3,89% Gef. C 57,02 H 3,85%

b) In eine Lösung von 1,22 g Salicylaldehyd und 1,5 g p-Methoxyacetophenon in 10 cm<sup>3</sup> 85-proz. Ameisensäure leitet man bei Zimmertemperatur während 2½ Std. trockenen Chlorwasserstoff ein. Nach dem Erkalten fällt man mit 20 cm<sup>3</sup> 20-proz. Überchlorsäure das Perchlorat aus (2,7 g). Umkristallisieren wie unter a). Smp. 196—197°.

$C_{16}H_{13}O_6Cl$  Ber. C 57,05 H 3,89% Gef. C 57,07 H 4,03%

II. 2-(2', 4'-Dimethoxyphenyl)-benzopyrylium-perchlorat. a) Analog Ia) aus 1,46 g Cumarin mit 1,38 g Resorcindimethyläther. Rohprodukt (3,6 g) in 250 cm<sup>3</sup> Eisessig in der Siedehitze lösen und Perchlorat mit 25 cm<sup>3</sup> 20-proz. Überchlorsäure ausfällen. Umkristallisieren aus Eisessig unter Zusatz von etwas 20-proz. Überchlorsäure. Orangefarbene glänzende Nadeln. Smp. 228—229° (sintert ab 225°). Löslichkeitsverhältnisse ähnlich wie bei I. Farbe der Lösungen: in Alkohol und Eisessig gelb, in Nitrobenzol orange, in Pyridin rotorange. Mit alkoholischer NaOH Entfärbung. In konz. Schwefelsäure gelbe Lösung mit gelbgrüner Fluoreszenz.

$C_{17}H_{15}O_7Cl$  Ber. C 55,67 H 4,12% Gef. C 55,65 H 4,18%

III. 2-(4'-Oxyphenyl)-benzopyrylium-perchlorat. Analog Präparat Ib) aus 1,22 g Salicylaldehyd und 1,36 g p-Oxyacetophenon in 40 cm<sup>3</sup> 85-proz. Ameisensäure. Einleiten von Chlorwasserstoff 3½ Std. lang. Rohprodukt (1,5 g) mit Äther ausfällen. Umkristallisieren aus 20-proz. Überchlorsäure. Schöne gelborange Nadeln und Blättchen. Smp. 229—231°.

Löslich in Äthylalkohol, Aceton, heissem Eisessig, Ameisensäure 85-proz., Pyridin und Nitrobenzol. Farbe der Lösungen: gelb in verschiedenen Tönen, in Pyridin rot, allmählich tritt Entfärbung ein. Mit alkoholischer NaOH Entfärbung. In konz. Schwefelsäure gelbe Lösung mit schwacher gelbgrüner Fluoreszenz. Bei Zugabe von alkoholischer Natriumacetatlösung zur alkoholischen Lösung Rotfärbung.

$C_{15}H_{11}O_6Cl$  Ber. C 55,87 H 3,41% Gef. C 55,52 H 3,41%

IV. 2-(2', 4'-Dioxyphenyl)-benzopyrylium-perchlorat. Analog Präparat Ia) aus 1,46 g Cumarin und 1,1 g Resorcin. 35 Min. auf dem Wasserbad. Rohprodukt (2,75 g) wird in 160 cm<sup>3</sup> 10-proz. Überchlorsäure unter Erwärmen gelöst. Aus der filtrierten Lösung scheidet sich nach kurzer Zeit ein dunkles Öl aus, von dem abfiltriert wird. Aus dem klaren Filtrat kristallisiert das Perchlorat in feinen gelben, glänzenden Nadeln aus. Weiteres Umkristallisieren aus 10-proz. Überchlorsäure. Smp. 233—235°.

Löslich in Äthylalkohol, Aceton, heissem Eisessig, Ameisensäure 85-proz., Nitrobenzol und Pyridin. Farbe der Lösungen: gelb in verschiedenen Tönen, in Nitrobenzol orange, in Pyridin intensiv braunrot, beim Verdünnen mit Wasser violettstichig rot. Beim Versetzen der wässrigen Lösung mit einer 10-proz. Natriumacetatlösung entsteht ein roter amorpher Niederschlag. In konz. Schwefelsäure gelbe Lösung mit gelbgrüner Fluoreszenz.

$C_{15}H_{11}O_7Cl$  Ber. C 53,19 H 3,26% Gef. C 53,06 H 3,30%

V. 2-(4'-Aminophenyl)-benzopyrylium-perchlorat. Analog Präparat Ib) aus 2,44 g Salicylaldehyd und 2,70 g p-Aminoacetophenon in 40 cm<sup>3</sup> 85-proz. Ameisensäure. Einleiten von Chlorwasserstoff 6 Std. lang. Rohperchlorat (2,5 g) zweimal aus 96-proz. Äthylalkohol unter Zusatz von etwas 20-proz. Überchlorsäure umkristallisiert. Rotbraune glänzende Nadeln. Zersp. 280°.

Wenig löslich in Wasser, gut löslich in Äthylalkohol, Aceton, heissem Eisessig, Ameisensäure 85-proz., Nitrobenzol, Pyridin; Farbe der Lösungen: rotorange bis rot, in Nitrobenzol rhodaminrot, in Pyridin rotviolett. Mit alkoholischer NaOH Entfärbung. In konz. Schwefelsäure gelbe Lösung, beim Verdünnen mit Wasser rot.

$C_{15}H_{12}O_5NCl$  Ber. C 55,99 H 3,76% Gef. C 56,02 H 3,81%

VII. 2-(4'-Methylphenylamino-phenyl)-benzopyrylium-perchlorat. Analog Ia) aus 1,46 g Cumarin und 1,83 g N-Methyldiphenylamin. Nach mehrstündigem Stehen wird die Reaktionslösung in 300 cm<sup>3</sup> Wasser gegossen. Das abgeschiedene Öl wird in 50 cm<sup>3</sup> 85-proz. Ameisensäure in der Kälte gelöst. Die filtrierte Lösung mit 5 cm<sup>3</sup> 60-proz. Überchlorsäure versetzt, nach 2 Std. Stehen mit viel Wasser verdünnt. Das Rohperchlorat (2,65 g) fällt als ein zähes Öl aus, welches durch Verreiben mit Äther fest wird. Umkristallisieren aus 96-proz. Äthylalkohol. Dunkelgrüne, glänzende Kristalle. Smp. 195° (sintert ab 187°).

Mässig löslich in heissem Wasser, gut löslich in Äthylalkohol, Aceton, Chloroform, heissem Eisessig, Ameisensäure 85-proz., Nitrobenzol, Pyridin. Farbe der Lösungen: rotviolett, in Nitrobenzol und Pyridin blauviolett. Mit alkoholischer NaOH Entfärbung, desgleichen beim Kochen der wässrigen Lösung. In konz. Schwefelsäure hellgelbe Lösung, beim Verdünnen mit Wasser rotviolett.

$C_{22}H_{18}O_5NCl$  Ber. C 64,15 H 4,40% Gef. C 64,11 H 4,62%

VIII. 2-(2'-Methoxy-1'-naphtyl)-benzopyrylium-perchlorat. Analog Präparat Ia) aus 1,46 g Cumarin und 1,58 g  $\beta$ -Naphtholmethyläther. Rohausbeute 3,9 g. Rohprodukt (2 g) in 100 cm<sup>3</sup> Eisessig und 20 cm<sup>3</sup> 20-proz. Überchlorsäure in der Siedehitze gelöst und filtriert: rote, feine Nadeln. Umkristallisieren aus Eisessig mit etwas 20-proz. Überchlorsäure. Smp. 214–216°.

Löslich in Äthylalkohol, Aceton, Chloroform, heissem Eisessig, Ameisensäure 85-proz., Nitrobenzol und Pyridin. Farbe der Lösungen: orangerot bis rosarot, in Nitrobenzol rhodaminrot. Mit alkoholischer NaOH Entfärbung. In konz. Schwefelsäure rosa Lösung.

$C_{20}H_{15}O_6Cl$  Ber. C 62,10 H 3,90% Gef. C 62,12 H 4,08%

IX. 2-(4'-Methoxy-1'-naphtyl)-benzopyrylium-perchlorat. Analog Präparat Ia) aus 1,46 g Cumarin und 1,58 g  $\alpha$ -Naphtholmethyläther. 45 Minuten auf dem Wasserbad. Das Reaktionsgemisch wird in 300 cm<sup>3</sup> Wasser gegossen. Nach mehrstündigem Stehen wird der karminrote amorphe Niederschlag (3,2 g) abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Dann in 150 cm<sup>3</sup> verd. Essigsäure (Eisessig-Wasser 1:3) in der Siedehitze gelöst, vorsichtig mit 20 cm<sup>3</sup> 20-proz. Überchlorsäure versetzt und filtriert: karminrote, glänzende Nadeln. Umkristallisieren aus Eisessig mit etwas 20-proz. Überchlorsäure. Smp. 211–213°.

Löslich in Aceton, heissem Äthylalkohol, heissem Eisessig, Ameisensäure 85-proz., Nitrobenzol, Pyridin. Farbe der Lösungen: orange bis orangerot; in Nitrobenzol rot. Mit alkoholischer NaOH Entfärbung. In konz. Schwefelsäure rote Lösung.

$C_{20}H_{15}O_6Cl$  Ber. C 62,10 H 3,90% Gef. C 61,84 H 3,94%

X. 2-(2'-Oxy-1'-naphtyl)-benzopyrylium-perchlorat. Analog Präparat Ia) aus 1,46 g Cumarin und 1,44 g  $\beta$ -Naphthol. 1 Std. auf dem Wasserbad. Rohausbeute 2,37 g. Rohprodukt in 70 cm<sup>3</sup> Eisessig und 10 cm<sup>3</sup> 20-proz. Überchlorsäure in der Hitze gelöst und filtriert: orangerote, glänzende Nadeln. Umkristallisieren aus Eisessig mit etwas 20-proz. Überchlorsäure. Smp. 202–203° (sintert ab 190°).

Löslich in heissem Äthylalkohol, heissem Eisessig, Aceton, Ameisensäure 85-proz. Nitrobenzol und Pyridin. Farbe der Lösungen: orangerot in verschiedenen Tönen. In

Nitrobenzol violettstichig rot, in Pyridin braunrot, beim Verdünnen mit Wasser rhodaminrot. In konz. Schwefelsäure orange Lösung.

$C_{19}H_{13}O_6Cl$  Ber. C 61,20 H 3,51% Gef. C 61,25 H 3,62%

XI. 2-(4'-Oxy-1'-naphthyl)-benzopyrylium-perchlorat. Analog Präparat Ia) aus 1,46 g Cumarin und 1,44 g  $\alpha$ -Naphthol. 45 Min. auf dem Wasserbad. Rohausbeute 3 g. Rohprodukt (2,5 g) in 200 cm<sup>3</sup> Eisessig und 20 cm<sup>3</sup> 20-proz. Überchlorsäure in der Siedehitze gelöst und filtriert: karminrote Nadeln mit stahlblauem Oberflächenglanz. Umkristallisieren aus 33-proz. Essigsäure mit etwas 20-proz. Überchlorsäure. Smp. 234—236°.

Löslich in Äthylalkohol, Aceton, heissem Eisessig, Ameisensäure 85-proz., Pyridin, Nitrobenzol. Farbe der Lösungen: orangerot bis rot. In Nitrobenzol rhodaminrot. Mit alkoholischer NaOH Entfärbung. In konz. Schwefelsäure orangerote Lösung.

$C_{19}H_{13}O_6Cl$  Ber. C 61,20 H 3,51% Gef. C 61,29 H 3,62%

XII. 2-(2',4'-Dimethoxyphenyl)-7-oxy-benzopyrylium-perchlorat. Analog Präparat Ia) aus 1,62 g 7-Oxycumarin und 1,38 g Resorcindimethyläther. 1 $\frac{3}{4}$  Std. auf dem Wasserbad. Überführung in das Perchlorat durch Auflösen des rohen Chlorids in siedender 20-proz. Überchlorsäure: ziegelrot glänzende Nadeln. Umkristallisieren aus Eisessig unter Zusatz von etwas 20-proz. Überchlorsäure. Smp. 223—225° (sintert ab 220°).

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

$C_{17}H_{15}O_8Cl$  Ber. C 53,34 H 3,95% Gef. C 53,43 H 3,99%

XIII. 2-(4'-Oxyphenyl)-7-oxy-benzopyrylium-perchlorat. Analog Präparat Ib) aus 1,38 g Resorecyaldehyd und 1,36 g p-Oxyacetophenon in 20 cm<sup>3</sup> 85-proz. Ameisensäure. Einleiten von Chlorwasserstoff 4 Std. lang. Nach mehrstündigem Stehen hat sich ein kristalliner Niederschlag abgeschieden. Überführung in das Perchlorat wie üblich mit 20-proz. Überchlorsäure: orange, glänzende Nadeln. Smp. 239—241°.

Löslich in Äthylalkohol, Aceton, heissem Eisessig, heissem Nitrobenzol, Pyridin. Farbe der Lösungen: gelb bis orange, in Pyridin rot. Bei Zugabe von NaOH zur alkoholischen Lösung intensiv rotviolett, anschliessende Entfärbung. In konz. Schwefelsäure gelbe Lösung mit grüner Fluoreszenz. Die alkoholische Lösung wird durch Natriumacetat rhodaminrot.

$C_{15}H_{11}O_7Cl$  Ber. C 53,19 H 3,26% Gef. C 53,14 H 3,27%

XIV. 2-(2',4'-Dioxyphenyl)-7-oxy-benzopyrylium-perchlorat. Analog Präparat Ia) aus 1,62 g 7-Oxycumarin 1,1 g Resorcin und 5 cm<sup>3</sup> Phosphoroxychlorid. Rohprodukt (1,6 g) in 20-proz. Überchlorsäure in der Siedehitze gelöst und filtriert: feine orange Nadeln. Smp. 280—282°.

Löslich in Äthylalkohol, Aceton, heissem Eisessig, Ameisensäure 85-proz., heissem Nitrobenzol, Pyridin. Farbe der Lösungen: gelb bis orange. In Pyridin rot, beim Verdünnen mit Wasser rhodaminrot. Die alkoholische Lösung wird mit NaOH intensiv rhodaminrot. In konz. Schwefelsäure gelbe Lösung mit intensiv grüner Fluoreszenz.

$C_{15}H_{11}O_8Cl$  Ber. C 50,79 H 3,12% Gef. C 50,69 H 3,32%

XV. 2-(4'-Dimethylaminophenyl)-7-methoxy-benzopyrylium-perchlorat. Analog Präparat Ib) aus 1,25 g Resorecyaldehyd-4-methyläther und 1,34 g p-Dimethylamino-acetophenon in 20 cm<sup>3</sup> 85-proz. Ameisensäure. Rohperchlorat (1,1 g) aus Eisessig umkristallisieren. Dunkelgraue, glänzende Nadeln. Zersp. 256°.

Gut löslich in heissem Wasser, Äthylalkohol, Aceton, Chloroform, heissem Eisessig, Ameisensäure 85-proz., Nitrobenzol, Pyridin. Farbe der Lösungen: rotviolett; in Nitrobenzol und Pyridin blaviolett. Beim Kochen der wässrigen Lösung tritt Entfärbung ein. Mit alkoholischer NaOH Entfärbung. In konz. Schwefelsäure gelbe Lösung mit stark grüner Fluoreszenz, beim Verdünnen mit Wasser rotviolett.

$C_{18}H_{18}O_6NCl$  Ber. C 56,91 H 4,74 Gef. C 56,49 H 4,63%

XVI. 2-(4'-Dimethylaminophenyl)-7-oxy-benzopyrylium-perchlorat. Analog Präparat Ib) aus 1,38 g Resorcyraldehyd und 1,63 g p-Dimethylaminoacetophenon in 20 cm<sup>3</sup> 85-proz. Ameisensäure. Einleiten von Chlorwasserstoff 4 Std. lang. Das Rohperchlorat kann aus 96-proz. Äthylalkohol oder Eisessig umkristallisiert werden. Feine grüne, glänzende Nadeln. Bis 360° noch nicht geschmolzen.

Wenig löslich in Wasser. Gut löslich in Äthylalkohol, Aceton, heissem Eisessig, Ameisensäure 85-proz., Nitrobenzol, Pyridin. Farbe der Lösungen: rotviolett; in Nitrobenzol blauviolett. Mit alkoholischer NaOH Entfärbung. In konz. Schwefelsäure gelbe Lösung mit stark grüner Fluoreszenz, beim Verdünnen mit Wasser rotviolett.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>Cl Ber. C 55,82 H 4,41% Gef. C 55,84 H 4,42%

XVII. 2-(4'-Aminophenyl)-6-oxy-benzopyrylium-perchlorat. Analog Präparat Ib) aus 0,69 g 2,5-Dioxybenzaldehyd und 0,675 g p-Aminoacetophenon in 20 cm<sup>3</sup> 85-proz. Ameisensäure. Einleiten von Chlorwasserstoff 6 Std. lang. Rohperchlorat (1,05 g) aus 96-proz. Äthylalkohol umkristallisieren. Blaue glänzende Nadeln. Zersp. 293°.

Wenig löslich in Wasser, gut in Äthylalkohol, Aceton, heissem Eisessig, Ameisensäure 85-proz., heissem Nitrobenzol, Pyridin. Farbe der Lösungen: rhodaminrot, in Pyridin rotviolett. Beim Kochen der wässrigen Lösung Entfärbung. Mit alkoholischer NaOH Entfärbung. In konz. Schwefelsäure gelbe Lösung, beim Verdünnen mit Wasser rhodaminrot.

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>Cl Ber. C 53,34 H 3,58% Gef. C 53,20 H 3,67%

XVIII. 2-(4'-Dimethylaminophenyl)-6-oxy-benzopyrylium-perchlorat. Analog Präparat Ib) aus 0,69 g 2,5-Dioxybenzaldehyd und 0,815 g p-Dimethylaminoacetophenon in 10 cm<sup>3</sup> 85-proz. Ameisensäure. Rohperchlorat (1,2 g) aus Eisessig umkristallisieren. Grüne, glänzende Nadeln. Zersp. 253°.

Wenig löslich in Wasser, gut in Aceton, Äthylalkohol, heissem Eisessig, Ameisensäure 85-proz., Nitrobenzol, Pyridin. Farbe der Lösungen: blauviolett. Beim Kochen der wässrigen Lösung Entfärbung. Mit alkoholischer NaOH Entfärbung. In konz. Schwefelsäure gelbe Lösung, beim Verdünnen mit Wasser blauviolett.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>Cl Ber. C 55,82 H 4,41% Gef. C 55,87 H 4,47%

XIX. 2-(2'-Methoxy-1'-naphtyl)-7-oxy-benzopyrylium-perchlorat. Analog Ia) aus 1,46 g 7-Oxy-cumarin und 1,58 g β-Naphtolmethyläther. Nach dem Erkalten wird die Reaktionslösung mit 15 cm<sup>3</sup> Eisessig verdünnt und in 200 cm<sup>3</sup> Wasser gegossen. Nach mehrstündigem Stehen hat sich ein amorpher, orangeroter Niederschlag (1,7 g) abgeschieden. Man filtriert ab, wäscht zuerst mit Wasser, hierauf mit Äthylalkohol und zum Schluss mit Äther nach. Amorphes Rohprodukt (1,3 g) in 50 cm<sup>3</sup> 50-proz. Essigsäure und 25 cm<sup>3</sup> 20-proz. Überchlorsäure in der Siedehitze lösen und filtrieren: rote, glänzende Nadeln. Umkristallisieren aus 50-proz. Essigsäure, unter Zusatz von 20-proz. Überchlorsäure. Smp. 260–262°.

Löslich in Aceton, heissem Äthylalkohol, heissem Eisessig, Ameisensäure 85-proz., Nitrobenzol, Pyridin. Farbe der Lösungen: orange; in Nitrobenzol rot. Mit alkoholischer NaOH Entfärbung. In konz. Schwefelsäure orange Lösung.

C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>O<sub>7</sub>Cl Ber. C 59,62 H 3,76% Gef. C 59,59 H 3,79%

XX. 2-(2'-Oxy-1'-naphtyl)-7-oxy-benzopyrylium-perchlorat. Analog Präparat Ia) aus 1,62 g 7-Oxycumarin und 1,44 g β-Naphtol. Rohausbeute 2,4 g. Rohprodukt (1,5 g) in 10 cm<sup>3</sup> 85-proz. Ameisensäure und 10 cm<sup>3</sup> 20-proz. Überchlorsäure in der Hitze lösen und filtrieren: rote, glänzende Nadeln. Umkristallisieren aus Eisessig unter Zusatz von 20-proz. Überchlorsäure. Smp. 207–209°.

Löslich in Äthylalkohol, Aceton, heissem Eisessig, Ameisensäure 85-proz., Nitrobenzol, Pyridin. Farbe der Lösungen: rotorange in verschiedenen Tönen; in Nitrobenzol rot; in Pyridin rotviolett, beim Verdünnen mit Wasser violett. In alkoholischer NaOH blauviolette Lösung. In konz. Schwefelsäure gelbe Lösung.

C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>O<sub>7</sub>Cl Ber. C 58,69 H 3,37% Gef. C 58,64 H 3,46%

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-flavyliums Salzen 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 (Flavyliums Salzen) 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).