

maliger Kristallisation aus Methanol entstand ausschliesslich die höher schmelzende Form vom Smp. 249—251°. Diese war in Methanol fast unlöslich und liess sich erst durch Lösen in viel Äthanol und Einengen nochmals umkristallisieren. Der Schmelzpunkt blieb dabei unverändert. Zur Analyse trocknete man das Glucosid eine Std. bei 150° im Hochvakuum.

$C_{27}H_{38}O_{10}$  Ber. C 62,05 H 7,33% Gef. C 61,89 H 7,41%

$[\alpha]_D^{24} = +130,5^\circ \pm 3^\circ$  (c = 0,417 in Wasser)

Eine befriedigende Spaltung des Cortison-glucosids mit Salzsäure in Methanol konnte nicht durchgeführt werden.

Glucosid-tetraacetate des Cortisons und des 17-Oxy-cortexons aus den freien Glucosiden: Wir versuchten, aus den kristallisierten freien Glucosiden des Cortisons und des 17-Oxy-cortexons die kristallisierten Acetate zu gewinnen. Die Acetylierung wurde mit Pyridin-Acetanhydrid-Gemisch bei 20° ausgeführt. Nach 24 Std. wurde eingedampft, in Äther-Chloroform-Gemisch (2:1) aufgenommen, mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Wir erhielten aber in beiden Fällen wiederum nicht kristallisierbare amorphe Pulver.

Die Analysen und Drehungsbestimmungen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium unter der Leitung von Herrn Dr. Gysel durchgeführt.

### Zusammenfassung.

Die D-Glucoside von Cortison und von 17-Oxy-cortexon (11-Desoxo-cortison, Reichstein's Substanz S) wurden nach einer von uns früher ausgearbeiteten Methode hergestellt. Aus dem Vergleich der molekularen Drehungswerte von Aglucon und Glucosid geht hervor, dass das Glucosid des Cortisons  $\beta$ -glucosidische Verknüpfung besitzt, wie übrigens auch dasjenige des Cortexons, während auffälligerweise dem Glucosid des 17-Oxy-cortexons die  $\alpha$ -Form zukommt. Alle drei Glucoside zeigen gegenüber den Ausgangs-Hormonen eine um etwa das 5- bis 10fache erhöhte Wasserlöslichkeit.

Forschungslaboratorien der *CIBA Aktiengesellschaft*, Basel,  
Pharmazeutische Abteilung.

## 283. Über Distyrylpypyrium- und Distyrylpypyridiniumsalze von R. Wizinger und K. Wagner.

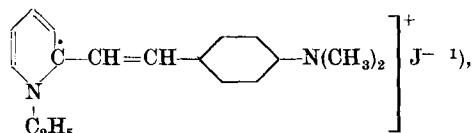
(13. X. 51.)

Im D.R.P. 622 211 (1930)<sup>1)</sup> wurde der Agfa ein Verfahren geschützt „zur Herstellung photographisch wirksamer Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass man Pyridinammoniumsalze, die zwei kondensationsfähige Methylengruppen im Kern enthalten mit aromatischen Aldehyden, die einen basischen oder einen negativen Substituenten enthalten, in solchen Mengenverhältnissen kondensiert,

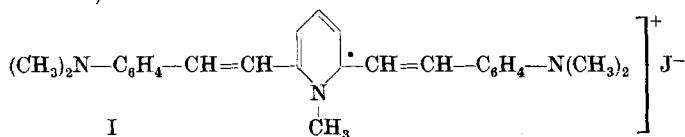
<sup>1)</sup> Frdl. XXI, 806.

dass das Kondensationsprodukt den Aldehydrest zweimal im Molekül enthält<sup>1)</sup>. Als Beispiele werden angegeben die Kondensation von Dimethylaminobenzaldehyd mit 2,6-Lutidinjodäthylat, mit 2,4,6-Collidinjodäthylat und von m-Nitrobenzaldehyd mit 2,6-Lutidinium-methylsulfomethylat. Gearbeitet wird in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Piperidin. Ohne dass Analysenzahlen angegeben werden, wird den Produkten die Konstitution von Distyrylpyridiniumsalzen zugeschrieben. Farbtöne und Absorptionsmaxima sind nicht erwähnt.

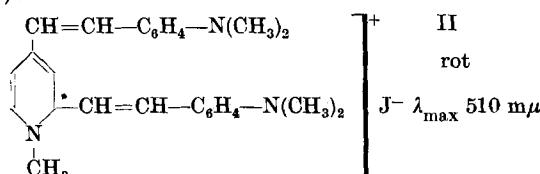
Das Kondensationsprodukt von  $\alpha$ -Picolinjodäthylat mit Dimethylaminobenzaldehyd



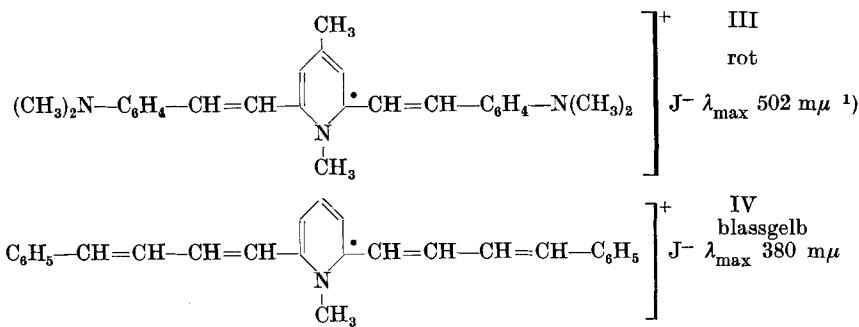
das bekannte Pinaflavol, löst sich in Alkohol goldgelb und zeigt  $\lambda_{\max}$  468 m $\mu$ . Wir stellten nun in Anlehnung an die Angaben der Patentschrift das Kondensationsprodukt aus 2,6-Lutidinjodmethylest und Dimethylaminobenzaldehyd her. Es löst sich in Alkohol rot; das Absorptionsmaximum liegt bei rund 500 m $\mu$ . Dieser Befund erschien uns zunächst sehr erstaunlich: Das Hinzufügen eines ganzen Dimethylaminostyrylrestes sollte nur den geringen bathochromen Effekt von etwa 30 m $\mu$  hervorrufen? Und doch bewies die Analyse, dass der Farbstoff tatsächlich die im Patent behauptete Zusammensetzung besitzt, nämlich



Ebenso wurden nach der Arbeitsweise des Patents aus 2,4-Lutidinjodmethylest und aus 2,4,6-Collidinjodmethylest Distyrylverbindungen (II und III) erhalten. Auch mit Zimtaldehyd und 2,6-Lutidinjodmethylest erfolgte die Kondensation im Verhältnis 2 : 1 (IV). Alle diese Produkte zeigen wieder die auffallend kurzwellige Absorption (Lösungsmittel Alkohol):

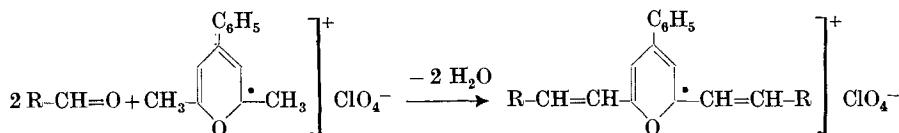


<sup>1)</sup> Wenn im folgenden lediglich Carbeniumextremformeln benutzt werden, so geschieht dies der Einfachheit der Darstellung wegen und weil die Carbeniumformeln die wichtigsten Umsetzungen am deutlichsten symbolisieren und für die Systematik sehr zweckmäßig sind.



Nach diesen Feststellungen erschien es uns reizvoll, die Klasse der 2,6-Distyrylpyridiniumverbindungen etwas näher zu untersuchen und auch analoge 2,6-Distyrylpyryliumsalze aufzubauen und beide Klassen mit geeigneten Monostyrylverbindungen zu vergleichen, um so Genaueres über die optische Wirkung des zweiten Styrylrestes zu erfahren.

Als Ausgangsmaterial wählten wir das nach der klassischen Vorschrift von *A. v. Baeyer & J. Piccard*<sup>2)</sup> aus 2,6-Dimethyl- $\gamma$ -pyron und Phenylmagnesiumbromid gut zugängliche 2,6-Dimethyl-4-phenylpyryliumperchlorat. Dieses wurde mit folgenden Aldehyden kondensiert: Benzaldehyd, Anisaldehyd, Piperonal, Dimethyl- und Diäthylaminobenzaldehyd. Beim Erhitzen in Eisessig oder Essigsäure-anhydrid tritt in der Hauptsache nur einseitige Kondensation ein. Um die Kondensation im Verhältnis 2 : 1 zu erreichen, mussten die Komponenten — meist ohne Verdünnungsmittel — etwa 15 Min. auf 170° erhitzt werden:



Die folgende Zusammenstellung (S. 2293) orientiert über Lösungsfarben (a) und Absorptionsmaxima (b) der neuen Distyrylpyryliumsalze (Lösungsmittel: Eisessig).

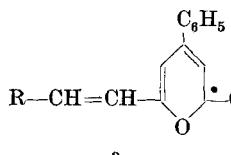
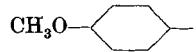
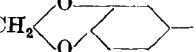
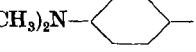
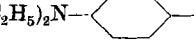
Schon *A. v. Baeyer & J. Piccard*<sup>3)</sup> hatten gefunden, dass sich einfache Pyryliumsalze mit Ammoniak und primären Aminen in Pyridin bzw. N-Alkyl- und N-Arylpyridiniumsalze umwandeln lassen. *R. Wizinger & A. Bellefontaine*<sup>4)</sup> fanden, dass sich auch 2-Styryl-4,6-diarylpyryliumfarbstoffe in gleicher Weise in analoge Pyridiniumfarbstoffe überführen lassen. Wir stellten nunmehr fest, dass der Umsatz auch bei unsern Distyrylpyryliumsalzen gelingt, was

<sup>1)</sup> Es ist denkbar, dass die Kondensation auch in 2,4-Stellung erfolgt; Formel III wird daher mit allem Vorbehalt angegeben.

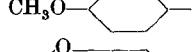
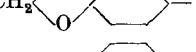
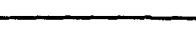
<sup>2)</sup> *A. v. Baeyer & J. Piccard*, A. **384**, 215ff. (1911).

<sup>3)</sup> *A. v. Baeyer & J. Piccard*, A. **383**, 211 (1911).

<sup>4)</sup> *A. Bellefontaine*, Diss. Bonn 1935; s. auch D.R.P. 679 986 (Agfa).

Allgemeine Konstitution	R		a	b (in mμ)
V		orange	492–94	
VI	$\text{CH}_3\text{O}-$ 	violettrot	558–60	
VII	$\text{CH}_2-$ 	rotviolett	568–72	
VIII	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-$ 	satt grün	725	
IX	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-$ 	tief grün	735	

keineswegs mit Sicherheit zu erwarten war. Somit wurde es leicht möglich, die erwünschten Vergleichsreihen zu synthetisieren. Lösungsfarben (a) und Absorptionsmaxima (b) der folgenden Zusammenstellung gelten für die alkoholischen Lösungen.

Allgemeine Konstitution	R	A	a	b (in mμ)
X		$\text{C}_6\text{H}_5-$	blassgelb	375
XI	$\text{CH}_3\text{O}-$ 	$\text{C}_6\text{H}_5-$	gelb	408
XII	$\text{CH}_2-$ 	$\text{C}_6\text{H}_5-$	gelb	420
XIII	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-$ 	$\text{C}_6\text{H}_5-$	blaustichig rot	514–16
XIIIa	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-$ 	$\text{CH}_3-$	blaustichig rot	506–08
XIIIb	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-$ 	$\text{C}_6\text{H}_5-$	blaustichig rot	510
XIV	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-$ 	$\text{C}_6\text{H}_5-$	blaustichig rot	514

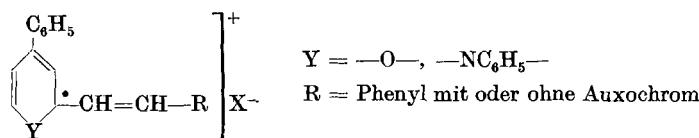
Was beim Vergleich der beiden Tabellen sofort in die Augen springt, ist die Tatsache, dass die Distyrylpyryliumsalze ganz wesentlich tiefer farbig sind als die Distyrylpyridiniumsalze. Bei den auxochromfreien Grundkörpern (V u. X) beträgt der bathochrome Effekt stark  $115 \text{ m}\mu$ , beim Farbsalzpaar mit Dimethylaminogruppen (VIII u. XIII) sogar rund  $210 \text{ m}\mu$ . Dies bedeutet aber, dass das 2,6-Distyrylpyryliumion auf Auxochrome in der Styrylgruppe stärker anspricht als das Distyrylpyridiniumion. Es findet also bei Einführung von Axochromen in beide Systeme nicht einfach eine parallele Verschiebung der Absorptionsmaxima statt, sondern der Anstieg ist in der Pyryliumreihe steiler als in der Pyridiniumreihe. Es beträgt die bathochrome Wirkung hervorgerufen durch zwei

$\text{CH}_3\text{O}-$	in der Pyridiniumreihe rund 33 m $\mu$ , in der Pyryliumreihe rund	65 m $\mu$
$\text{CH}_2\begin{array}{c} \backslash \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \backslash \end{array}$	in der Pyridiniumreihe rund 45 m $\mu$ , in der Pyryliumreihe rund 75—80 m $\mu$	
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-$	in der Pyridiniumreihe rund 140 m $\mu$ , in der Pyryliumreihe rund	230 m $\mu$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-$	in der Pyridiniumreihe rund 145 m $\mu$ , in der Pyryliumreihe rund	240 m $\mu$

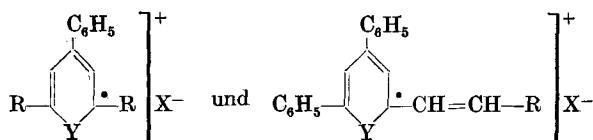
Wir stossen hier auf ein wichtiges Problem, nämlich auf die Frage nach der Auxochromempfindlichkeit eines Systems, ein Problem, das noch nicht wirklich umfassend bearbeitet worden ist.

Die Farbsalze XIIIa und XIIIb haben wir dargestellt, um die breite Variationsmöglichkeit in der Methode des Umsatzes der Di-styrylpyryliumsalze mit primären Aminen wenigstens anzudeuten. Tatsächlich gelingen solche Umsetzungen aber mit allen nicht zu schwach basischen primären Aminen, vorausgesetzt, dass diese keine Gruppen enthalten, die zu andersartigen Reaktionen Anlass geben. Dass die Gruppen  $-\text{NC}_2\text{H}_5-$  (XIIIb mit  $\lambda_{\max} 510 \text{ m}\mu$ ) und  $-\text{NC}_6\text{H}_5-$  (XIII mit  $\lambda_{\max} 514-16 \text{ m}\mu$ ) stärker farbvertiefend wirken als  $-\text{NCH}_3-$  (XIIIf mit  $\lambda_{\max} 506-508 \text{ m}\mu$ ) findet sich auch hier bestätigt. Es ist dies eine dem Farbchemiker so geläufige Regel, dass sie meist als selbstverständlich hingenommen wird. Und doch ist diese Beziehung theoretisch keineswegs völlig abgeklärt; es soll aber an dieser Stelle auf dieses Problem nicht näher eingegangen werden.

Zur Ermittlung des optischen Einflusses der zweiten Styrylgruppe wäre es wünschenswert gewesen, die Monostyrylverbindungen



zu synthetisieren. Dazu wäre aber 2-Methyl-4-phenyl-pyryliumsalz als Ausgangsmaterial benötigt worden. Dieses Pyryliumsalz ist aber bisher noch nicht zugänglich. Dagegen konnten wir die Typen



zum Vergleich heranziehen und so die Hauptfragen beantworten.

Mit Verbindungen des ersten Typus beschäftigt sich eine von *R. Wizinger & S. Broccard-Losinger* durchgeführte Untersuchung<sup>1)</sup>. Die für unsere Fragestellung interessierenden Vergleichssubstanzen besitzen folgende Lösungsfarben (a) und Absorptionsmaxima (b)<sup>2)</sup>:

R	$\left[ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\bullet}{\text{R}}-\text{R} \right]^+ \text{ClO}_4^-$		$\left[ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\bullet}{\text{R}}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \right]^+ \text{ClO}_4^-$	
	a	b	a	b
$\text{C}_6\text{H}_5-$	hellgelb	410 m $\mu$	farblos	311 m $\mu$
$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$	gelborange	478 ,	farblos	360 ,
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-$	grün	615 ,	orange	453 ,

Auch hier tritt sofort deutlich in Erscheinung, dass die Pyryliumsalze bei viel längeren Wellen absorbieren als die Pyridiniumsalze, was besonders beim Farbsalzpaar mit Dimethylaminogruppen in den subjektiven Farben (grün, bzw. orange) sinnfällig wird. Der Unterschied bei den beiden Anfangsgliedern beträgt rund 100 m $\mu$ , beim Farbsalzpaar mit Dimethylaminogruppen rund 160 m $\mu$ , d. h. auch das Triphenylpyryliumion ist auxochromempfindlicher als das Triphenylpyridiniumion. Der farbvertiefende Einfluss von zwei  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$  – erreicht in der Pyridiniumreihe den Betrag von etwas über 140 m $\mu$ , in der Pyryliumreihe denjenigen von rund 205 m $\mu$ .

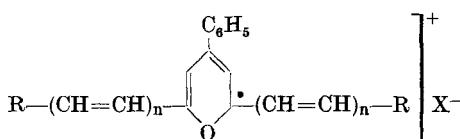
Denken wir uns in die angeführten Triarylpyrylium- und -pyridiniumsalze in 2- und 6-Stellung je eine Vinylengruppe eingeführt, so haben wir die analogen Distyrylverbindungen vor uns. Wir können somit die optische Wirkung der beiden  $-\text{CH}=\text{CH}-$ -Gruppen bequem erfassen (s. obere Tab. S. 2296).

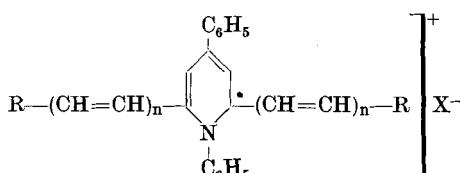
Aus dieser kleinen Zusammenstellung geht hervor, dass die Salze der Pyridiniumreihe auch auf die Verlängerung des konjugierten Systems schwächer ansprechen als die Salze der Pyryliumreihe und

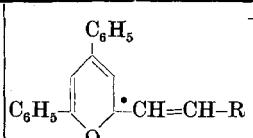
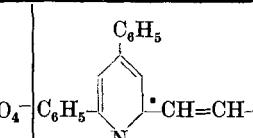
<sup>1)</sup> S. hierzu Angew. Ch. 61 391 (1949); *Sylvia Broccard-Losinger*, Dissertation Zürich 1951 (im Druck).

<sup>2)</sup> Die Pyryliumsalze wurden wie stets in Eisessig, die Pyridiniumsalze in Alkohol ausgemessen.

erneut tritt ausserdem die geringere Auxochromempfindlichkeit in Erscheinung. Freilich erfahren wir zunächst nur die gesamthafte Wirkung von je zwei symmetrisch angeordneten Vinylengruppen und Auxochromen. Die bathochrome Wirkung der einzelnen Vinylengruppen und Auxochrome können wir erfassen durch Vergleich mit den 2-Styryl-4,6-diphenylverbindungen und den Triarylverbindungen mit nur einem Auxochrom im 2-ständigen Phenylrest.

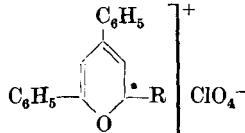
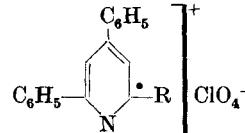
R	 $\left[ \cdot \text{---} (\text{CH}=\text{CH})_n \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \text{---} (\text{CH}=\text{CH})_n \text{---} \text{R} \right]^+ \text{X}^-$		
	a) n = 0	b) n = 1	$\Delta b-a$
$\text{C}_6\text{H}_5-$ . . . .	410 m $\mu$	492—94 m $\mu$	rund 83 m $\mu$
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-$	615 ,,	725 m $\mu$	110 ,,

R	 $\left[ \cdot \text{---} (\text{CH}=\text{CH})_n \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \text{---} (\text{CH}=\text{CH})_n \text{---} \text{R} \right]^+ \text{X}^-$		
	a) n = 0	b) n = 1	$\Delta b-a$
$\text{C}_6\text{H}_5-$ . . . .	311 m $\mu$	375 m $\mu$	rund 65
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-$	453 ,,	514—16 m $\mu$	,, 62

R	 $\left[ \cdot \text{---} (\text{CH}=\text{CH})_1 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{CH}=\text{CH} \text{---} \text{R} \right]^+ \text{ClO}_4^-$		 $\left[ \cdot \text{---} (\text{CH}=\text{CH})_1 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{CH}=\text{CH} \text{---} \text{R} \right]^+ \text{ClO}_4^-$	
	Lösungsfarbe	$\lambda_{\max}$	Lösungsfarbe	$\lambda_{\max}$
XV $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-$	orangegegelb blaustichig rot	458 m $\mu$ 506 ,,	blassgelb goldgelb	364 m $\mu$ 405 ,,
CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	violett- stichig rot	506—08 m $\mu$	intensiv gelb	400 ,,
XVI $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-$	blaugrün	650 m $\mu$	blaustichig rot	506—08 m $\mu$
XVII $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-$	blaugrün	660—65 m $\mu$	XVIII violett- stichig rot	518—20 ,,

Die für unsere Betrachtung interessanten 2-Styryl-4,6-diphenylpyrylium- und -pyridiniumsalze sind zu einem Teil schon von *W. Dilthey*<sup>1)</sup>, zum andern Teil von *R. Wizinger & A. Bellefontaine*<sup>2)</sup> kurz beschrieben worden. Es fehlten aber verschiedentlich noch die Analysen, die Angaben der Lösungsfarben und die Messungen der Absorptionsspektren. Wir haben alle diese Lücken ausgefüllt, so dass jetzt folgende beiden Reihen vervollständigt sind (untere Tab. S. 2296).

Diesen beiden Reihen stellen wir noch die wichtigsten analogen Triarylverbindungen<sup>3)</sup> gegenüber:

R	 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$		 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	
	Lösungsfarbe	$\lambda_{\max}$	Lösungsfarbe	$\lambda_{\max}$
$\text{C}_6\text{H}_5-$ . . . . .	hellgelb	410 m $\mu$	farblos	311 m $\mu$
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-$ .	violettblau	563 ,,	orange	453 ,,

Bei den Monostyrylverbindungen stellen wir fest, dass bei den auxochromfreien Grundkörpern die Differenzen in der Lage der beiden Absorptionsmaxima rund 95 m $\mu$  ausmacht. Es beträgt die bathochrome Wirkung hervorgerufen durch

ein  $\text{CH}_3\text{O}-$  in der Pyridiniumreihe rund 35 m $\mu$ , in der Pyryliumreihe rund 50 m $\mu$   
 ein  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-$  in der Pyridiniumreihe rund 142 m $\mu$ , in der Pyryliumreihe rund 190 m $\mu$   
 ein  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$  in der Pyridiniumreihe rund 155 m $\mu$ , in der Pyryliumreihe rund 205 m $\mu$

Erneut begegnen wir dem Befund, dass die Pyryliumreihe nicht nur von Anfang an bei längeren Wellen absorbiert, sondern auch auf Auxochrome stärker anspricht.

Die Gegenüberstellung der Triarylpyrylium- und pyridiniumsalze mit den analogen Monostyrylverbindungen ergibt für die Wirkung der ersten Vinylengruppe folgendes: Bei den Grundkörpern der Pyryliumreihe beträgt der „Vinylensprung“ 48 m $\mu$ , nach Einführung der Dimethylaminogruppe rund 85 m $\mu$ . In der Pyridiniumreihe ist der Vinylensprung bei den Grundkörpern von der gleichen Größenordnung wie in der Pyryliumreihe, nämlich rund 50 m $\mu$ ; er ändert sich aber kaum nach Einführung des Auxochrons  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ .

Ein gewisses Interesse darf noch folgender Hinweis beanspruchen: Wie soeben erwähnt, hat die erste Vinylengruppe beim Übergang

<sup>1)</sup> *W. Dilthey & J. Fischer*, B. 57, 1654 (1924).

<sup>2)</sup> *A. Bellefontaine*, l. c.

<sup>3)</sup> *R. Wizinger & S. Brocard-Losinger*, l. c.

vom Triphenyl- zum Styryl-diphenylpyryliumsalz eine Wirkung von  $48 \text{ m}\mu$  ( $410 \rightarrow 458 \text{ m}\mu$ ). Das 2,6-Distyryl-4-phenyl-pyryliumsalz zeigt  $\lambda_{\max} 492-494 \text{ m}\mu$ ; die zweite symmetrisch angeordnete Vinylengruppe vertieft also nur noch um rund  $35 \text{ m}\mu$ . Das mit der Distyrylverbindung isomere 2-Phenyldivinylen-4,6-diphenyl-pyryliumsalz XVI hat  $\lambda_{\max} 506 \text{ m}\mu$ . Bei unsymmetrischer Anordnung hat also die zweite Doppelbindung eine stärkere Wirkung (rund  $48 \text{ m}\mu$ ) als bei symmetrischer Anordnung.

Wenn wir, wie oben angedeutet, mit dem vorliegenden Material zwar nicht die optische Wirksamkeit des zweiten Styrylrestes genau erfassen können, so lässt sich doch der vereinte Einfluss der ersten Vinylengruppe und des ersten Auxochroms und derjenige der zweiten Vinylengruppe und des zweiten Auxochroms dartun.

Ausgehend von den Triarylverbindungen ist der bathochrone Effekt bei Einführung des

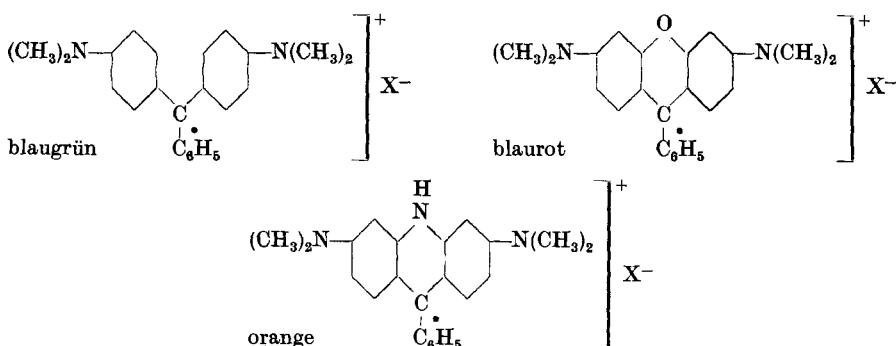
	in der Pyryliumreihe	in der Pyridiniumreihe
1. $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ . . . . .	rund $153 \text{ m}\mu$	rund $142 \text{ m}\mu$
2. $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ . . . . .	„ $52$ „	„ $0$ „ <sup>1)</sup>
1. $-\text{CH}=\text{CH}-$ u. 1. $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ . .	„ $240$ „	„ $195$ „
2. $-\text{CH}=\text{CH}-$ u. 2. $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ . .	„ $75$ „	„ $10$ „

Diese Zahlen zeigen einprägsam, dass in der Pyridinreihe eine zweite Vinylengruppe und ein zweites Auxochrom nur sehr schwach bathochrom wirken; auch in der Pyryliumreihe macht die Wirkung der zweiten Vinylengruppe und des zweiten Auxochroms nur einen Bruchteil derjenigen der ersten aus, ist aber immer noch beachtlich <sup>2)</sup>.

Es erhebt sich nun die Frage nach der Deutung dieser auffallenden Tatsachen. Eine ausführliche Erörterung würde an dieser Stelle zu weit führen. Das Problem ist derart weitgespannt, dass eine besondere zusammenfassende Darstellung wünschenswert erscheint. Es sei nur daran erinnert, dass ganz allgemein in Carbenium- und Azeniumfarbstoffen mit p-ständigen Auxochromen der Orthoringschluss mit  $-\text{NR}-$  sehr viel stärker hypsochrom wirkt als derjenige mit  $-\text{O}-$  z. B.:

<sup>1)</sup> Die Absorptionsmaxima wurden mit dem Beckman'schen Spektrophotometer gemessen. Sie sind häufig ziemlich flach, so dass die angegebenen Werte nicht als absolut quantitativ gelten können. Problemstellung und Schlussfolgerungen werden von diesen relativ kleinen Unsicherheiten aber nicht berührt.

<sup>2)</sup> Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass es noch erforderlich sein wird, den Einfluss der zweiten Styrylgruppe und des zweiten Auxochroms auf die Intensität der Absorption zu ermitteln. Eine weitere Aufgabe bleibt die Abklärung der Beziehungen zwischen Konstitution und Hydrolysenbeständigkeit.



Diese Erscheinungen gehören in das Gebiet der „Inversion der Auxochrome“<sup>1)</sup>. In unseren Distyrylverbindungen begegnen wir einem ganz besonders einprägsamen Beispiel. In derartigen Systemen bestehen verschiedene Wege für den Ausgleich der Elektronendichte. Offensichtlich erzwingt die ringschliessende —NR-Gruppe den Ausgleich auf dem kürzeren Wege in grösserer Masse als die —O-Gruppe.

## Experimenteller Teil.

Vorbemerkung: Die Pyrylium- und Pyridiniumperchlorate sind durchwegs in Wasser, Äther und Ligroin unlöslich. Löslich sind sie in Eisessig, Alkohol, Aceton und Pyridin. Konz. Schwefelsäure löst die Salze unter Änderung ihrer Farbe auf. Die Pyryliumsalze sind hydrolysenempfindlich und zersetzen sich langsam schon in Alkohol, sind aber in Eisessig beständig.

Bezüglich der Lösungsfarben und Absorptionsmaxima sei auf den theoretischen Teil verwiesen.

N-Methyl-2,6-bis-dimethylaminostyryl-pyridiniumjodid (I). 0,6 g p-Dimethylaminobenzaldehyd und 0,5 g 2,6-Lutidiniumjodmethyletat werden in 10 cm<sup>3</sup> abs. Äthanol mit 2–3 Tropfen Piperidin versetzt und am Rückfluss 8 Std. erhitzt. Das Kondensationsprodukt wird mit 50 cm<sup>3</sup> Äther gefällt und aus Alkohol umkristallisiert. Metallisch glänzende Kriställchen, Smn. 242–440°.

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_{11}\text{I}$  Ber. C 61.94 H 5.87% Gef. C 60.99 H 5.66%

N-Methyl-2,4-bis-dimethylaminostyryl-pyridiniumjodid (II). Analog I aus 1,0 g 2,4-Lutidiniumjodmethyle und 1,2 g p-Dimethylaminobenzaldehyd. Feine rote Nadelchen. Smr 288, 290°.

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub> Ber. N 8.22% Gef. N 8.37%

1,4-Methyl-2,6-bis-dimethylaminostyryl-pyridiniumjodid (III). Analog I aus 2 g Collidiniumjodmethylest und 2,3 g p-Dimethylaminobenzaldehyd in 40 cm<sup>3</sup> absoltem Äther und 1 g Picridin. Reiter Bulgar.

C. H. N. I. Ber. I. 24. 3% Gef. I. 23. 85%

Kann auch als Perchlorat erhalten werden durch Kondensation des 2,4,6-Trimethyl-pyryliumperchlorates<sup>2)</sup> mit Dimethylaminobenzaldehyd und Umsatz des entstandenen Disternaryl-oxins mit Methylamin (analog Vorschrift VIIIc).

N-Methyl-2,6-bis-styrylvinyl-en-pyridiniumjodid (IV). Analog I aus 0,5 g 2,6-Lutidiniumjodmethyletat und 1 cm<sup>3</sup> Zimtaldehyd in 15 cm<sup>3</sup> Äthanol. Gelbes Pulpa.

C 65.54 H 5.03% Gef C 65.57 H 5.50%

<sup>1)</sup> S. hierzu R. Wizinger, J., nr. 157, 129ff. (1941).

<sup>2)</sup> *A. v. Baeyer & J. Piccard*, I. c.

**2, 6-Distyryl-4-phenyl-pyryliumperchlorat (V).** 0,5 g 2,6-Dimethyl-4-phenyl-pyryliumperchlorat mit 10 cm<sup>3</sup> Benzaldehyd im Ölbad 30 Min. zum Sieden erhitzen (Temp. des Ölbades 210°). Nach dem Erkalten das Kondensationsprodukt mit ca. 50 cm<sup>3</sup> Äther niederschlagen, mit Äther auswaschen und aus Eisessig umkristallisieren. Braunrote Kristalle.

$C_{27}H_{21}O_5Cl$  Ber. C 70,28% H 4,55% Gef. C 70,29% H 4,57%

**2, 6-Bis-methoxystyryl-4-phenyl-pyryliumperchlorat (VI).** Analog V mit Anisaldehyd. Ölbadtemp. 180—190°. Metallisch bläulich schimmernde Kristalle.

$C_{29}H_{25}O_7Cl$  Ber. C 66,79 H 4,79% Gef. 66,69 H 4,84%

**2, 6 - Bis - methylendioxystyryl - 4 - phenyl - pyryliumperchlorat (VII).** Analog V mit 5 g Piperonal. Ölbadtemp. 180—190°. Bläuliche Kristalle.

$C_{29}H_{21}O_9Cl$  Ber. C 63,53 H 3,81% Gef. C 63,57 H 3,95%

**2, 6-Bis-dimethylaminostyryl - 4 - phenyl - pyryliumperchlorat (VIII).**

Analog V mit 5 g p-Dimethylaminobenzaldehyd unter Zusatz von 5 cm<sup>3</sup> Eisessig.  $\frac{3}{4}$  Std. bei 190°. Stahlblaue, glänzende Kristalle.

$C_{31}H_{31}O_5N_2Cl$  Ber. C 68,14 H 5,67% Gef. C 68,09 H 5,58%

**2, 6-Bis-diäethylaminostyryl-4-phenyl-pyryliumperchlorat (IX).** Analog VIII mit Diäethylaminobenzaldehyd. Blaue, metallisch glänzende Kristalle.

$C_{35}H_{39}O_5N_2Cl$  Ber. N 4,64% Gef. N 4,76%

**N-Phenyl-2, 6-distyryl-4-phenyl-pyridiniumperchlorat (X).** 0,5 g Distyryl-phenyl-pyryliumperchlorat (V) mit ca. 5 cm<sup>3</sup> reinem Anilin in 20 cm<sup>3</sup> Äthanol  $\frac{1}{2}$  Std. auf dem Wasserbad erwärmen. Nach dem Erkalten das Pyridiniumsalz mit 50 cm<sup>3</sup> Äther niederschlagen, mit Äther waschen und aus Alkohol umkristallisieren: Gelbe Kristalle.

$C_{33}H_{28}O_4NCl$  Ber. N 2,62% Gef. N 2,88%

**N-Phenyl - 2, 6 - bis - methoxystyryl - 4 - phenyl - pyridiniumperchlorat (XI).** Analog X aus Bis-methoxystyryl-pyryliumperchlorat (VI). Gelborange Kristalle.

$C_{35}H_{39}O_6NCl$  Ber. C 70,47 H 5,03% Gef. C 70,50 H 4,89%

**N-Phenyl-2, 6 - bis - methylendioxystyryl - 4 - phenyl - pyridiniumperchlorat (XII).** Analog X aus Bis-methylendioxystyryl-phenyl-pyryliumperchlorat (VII). Gelborange Kristalle.

$C_{35}H_{36}O_5NCl$  Ber. C 67,31 H 4,17% Gef. C 67,48 H 4,29%

**N-Phenyl - 2, 6 - bis - dimethylaminostyryl - 4 - phenyl - pyridiniumperchlorat (XIII).** Analog X aus Bis-dimethylaminostyryl-phenyl-pyryliumperchlorat (VIII). Rote Kristalle.

$C_{37}H_{36}O_4N_3Cl$  Ber. N 6,71% Gef. N 6,95%

**N-Methyl-2,6-bis-dimethylaminostyryl-4-phenyl-pyryliumperchlorat (XIIIa).** Analog X aus Bis-dimethylaminostyryl-phenyl-pyryliumperchlorat (VIII) und 20 cm<sup>3</sup> 33-proz. alkoholischer Lösung von Methylamin. Rote Kristalle.

$C_{32}H_{34}O_4N_3Cl$  Ber. C 68,69 H 6,08 N 7,51%  
Gef. „ 68,70 „ 5,74 „ 7,70%

**N-Äthyl-2, 6 - bis - dimethylaminostyryl - 4 - phenyl - pyryliumperchlorat (XIIIb).** Analog XIIIa mit alkoholischer 33-proz. Lösung von Äthylamin. Rote Kristalle.

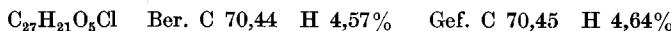
$C_{33}H_{36}O_4N_3Cl$  Ber. N 7,31% Gef. N 7,31%

**N-Phenyl - 2, 6 - bis - diäethylaminostyryl - 4 - phenyl - pyridiniumperchlorat (XIV).** Analog X aus Bis-diäethylaminostyrylpypyliumperchlorat (IX). Rote Kristalle.

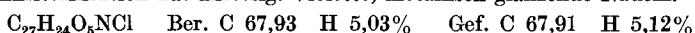
**4, 6-Diphenyl-2-styrylvinilen-pyryliumchlorat<sup>1)</sup> (XV).** 1 g 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsulfoacetat, 10 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid und 0,7 cm<sup>3</sup> frisch dest. Zimtaldehyd

<sup>1)</sup> Von W. Dilthey & J. Fischer, l. c. als Eisenchloriddoppelsalz beschrieben, ohne Farbangabe.

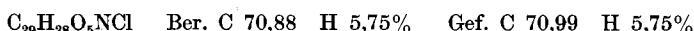
1 Std. auf 120° erhitzen. Nach dem Erkalten mit 20 cm<sup>3</sup> Äthanol verdünnen und mit 20-proz. Perchlorsäure das Salz fällen. Umkristallisation aus Eisessig. Blauviolette Kristalle.



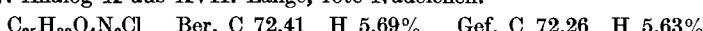
2-Dimethylaminostyryl-4,6-diphenyl-pyryliumperchlorat (XVI). 0,77 g 2-Methyl-4,6-diphenyl-pyryliumsulfoacetat und 0,3 g p-Dimethylaminobenzaldehyd 20 Min. in 30 cm<sup>3</sup> Eisessig zum Sieden erhitzen. Mit 20-proz. Perchlorsäure das Salz fällen. Umkristallisation aus Eisessig. Violette, metallisch glänzende Nadeln.



2-Diäthylaminostyryl-4,6-diphenyl-pyryliumperchlorat (XVII). Analog XVI mit 0,36 g p-Diäthylaminobenzaldehyd. Violette, metallisch schimmernde Kristalle.



N-Phenyl-2-diäthylaminostyryl-4,6-diphenyl-pyridiniumperchlorat (XVIII). Analog X aus XVII. Lange, rote Nadelchen.



### Zusammenfassung.

Eine Anzahl 2,6-Distyrylpypyliumverbindungen werden synthetisiert und durch Umsatz mit primären Aminen in Distyrylpypyridiniumsalze übergeführt. Unter Heranziehung geeigneter Vergleichssubstanzen werden einige Regeln über Konstitution und Farbe abgeleitet. Das Hauptergebnis ist, dass in den Pyryliumsalzen die zweite Styrylgruppe einen nur mässig starken, in den Pyridiniumsalzen sogar nur einen sehr schwachen bathochromen Einfluss ausübt.

Basel, Institut für Farbenchemie der Universität.

## 284. Darstellung von Scillarenin, dem primären Aglykon von Scillaren A, mit Hilfe eines adaptiven Enzyms.

28. Mitteilung über Herzglykoside<sup>1)</sup>  
von A. Stoll, J. Renz und A. Brack.

(13. X. 51.)

Das Scillaren A (Ib, S. 2305), das Hauptglykosid der weissen Meerzwiebel<sup>2)</sup>, wird bei der Hydrolyse mit Säure schon unter ganz milden Bedingungen gespalten und zwar in Scillarin A (III, S. 2305) und Scillabiose, ein Disaccharid, das aus Rhamnose und Glucose besteht. Das Scillarin A ist nicht das intakte Aglykon: Bei der Hydrolyse ist die zuckertragende Hydroxylgruppe an C 3 des Steroidgerüstes durch Wasserabspaltung ausgetreten unter Bildung einer

<sup>1)</sup> 27. Mitt., Helv. **34**, 1460 (1951).

<sup>2)</sup> A. Stoll, E. Suter, W. Kreis, B. B. Bussemaker & A. Hofmann, Helv. **16**, 703 (1933).