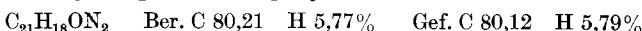
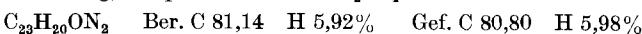


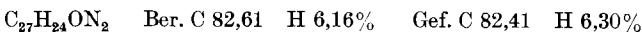
$n = 2$: 0,5 g Phenylmethylpyrazolon, 0,5 g 5-Phenylpentadienal. — Dunkelbraune Nadeln (aus Eisessig). Smp. 167°. In H_2SO_4 : fuchsinrot.



$n = 3$: 0,3 g Phenylmethylpyrazolon, 0,3 g 7-Phenylheptatrienal. — Blauviolette Blättchen (aus Eisessig). Smp. 163—164°. In H_2SO_4 : blau.

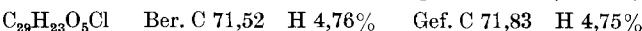


$n = 5$: 0,4 g Phenylmethylpyrazolon, 0,55 g 11-Phenylhendekapentaenal. — Violettblaue Blättchen (aus Eisessig). Smp. 197°. In H_2SO_4 : blau.

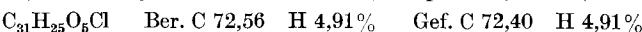


XI. Kondensationsprodukte mit 2-Methyl-4,6-diphenyl-pyrylium-sulfoacetat¹⁾. Allgemeine Arbeitsweise: Erhitzen der Komponenten in Eisessig 1 Std. auf dem Wasserbad. Umwandlung in die Perchlorate mit 20-proz. wässriger $NaClO_4$ -Lösung.

$n = 2$: 1 g Pyryliumsalz, 0,7 g 5-Phenylpentadienal, 10 cm³ Eisessig. — Dunkelblaues Pulver (aus Eisessig — sehr schwer löslich). Smp. 252—255° (u. Zers.).



$n = 3$: 1 g Pyryliumsalz, 0,8 g 7-Phenylheptatrienal, 10 cm³ Eisessig. — Dunkelblaues Pulver (aus Eisessig — sehr schwer löslich). Smp. 255° (u. Zers.).



$n = 5$: 1 g Pyryliumsalz, 0,9 g 11-Phenylhendekapentaenal, 50 cm³ Eisessig. — Schwarzes Pulver (aus Eisessig — sehr schwer löslich). Oberhalb 250° Zers.

Zusammenfassung.

Durch Kondensation von Verbindungen mit reaktionsfähiger Methyl- oder Methylengruppe mit den Vinylenhomologen des Benzaldehyds bis zum ω -Phenylhendekapentaenal werden unsymmetrische Phenylmethine aufgebaut. Es wird der Verlauf der Vinylensprünge in grossen Zügen erfasst und auf einige Problemstellungen hingewiesen.

Institut für Farbenchemie der Universität Basel.

43. Über den Vinylensprung bei unsymmetrischen Anisylmethinen

von R. Wizinger und P. Kölliker.

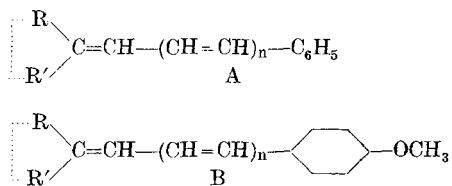
(14. XII. 54.)

In der voranstehenden Mitteilung²⁾ berichtete der eine von uns gemeinsam mit H. Sontag über die optische Wirkung der Verlängerung der konjugierten Kette in unsymmetrischen Phenylmethinen der allgemeinen Formel A. Hierbei bedeuten R und R' einwertige Reste, deren Natur innerhalb weitester Grenzen variieren kann, von denen

¹⁾ W. Schneider, Ber. deutsch. chem. Ges. **54**, 2285 (1921).

²⁾ Helv. **38**, 363 (1955).

aber wenigstens einer Chromophorcharakter besitzen muss. R und R' können auch zu einem Ring zusammengeschlossen sein.



Wirstellten uns nun die Aufgabe, analoge unsymmetrische Anisylmethine der Formel B darzustellen, um den Einfluss der auxochromen Gruppe zu erfassen.

Für den Aufbau solcher Verbindungen würden ω -Anisyl-polyen-aldehyde $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{(CH=CH)}_n-\text{CH=O}$ benötigt. Von diesen war ausser dem Anfangsglied, dem Anisaldehyd ($n = 0$), nur der Methoxymaldehyd ($n = 1$) bekannt. Dieser war von *M. Scholtz & A. Wiedemann*¹⁾ bzw. von *D. Vorländer & K. Gieseler*²⁾ durch Kondensation von Anisaldehyd mit Acetaldehyd in einer Ausbeute von höchstens 15% erhalten worden.

Nach einer Patentvorschrift von *R. Wizinger, H. Bellefontaine & M. Coenen*³⁾ erhält man den Methoxymaldehyd mit 50% Ausbeute durch Übertragung der Vilsmeier'schen Aldehydsynthese⁴⁾ auf das p-Methoxystyrol. Nach dieser Vorschrift führt man die Reaktion zwischen p-Methoxystyrol, Formyl-methylanilin und Phosphoroxychlorid unter vorsichtiger Kühlung im Laufe von 72 Std. durch und unterwirft dann der Hydrolyse. Wir fanden nun, dass die Ausbeute sich auf rund 70% erhöht, wenn man auf 70–80° erwärmt und die Reaktionsdauer auf 2 Std. abkürzt.

Nunmehr versuchten wir den Anisaldehyd und den Methoxymaldehyd mit Acetaldehyd und Crotonaldehyd zu kondensieren nach den Methoden, welche in der Reihe der ω -Phenylpolyenaldehyde zum Erfolg geführt hatten. Trotz weitreichender Variation der Versuchsbedingungen gelang es uns bisher nur, einen der höheren Aldehyde zu fassen, nämlich das ω -Anisyl-hendekapentaenal $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{(CH=CH)}_5-\text{CH=O}$. Wir erhielten es in einer Ausbeute von 23% bei vierzehntägigem Stehen von Methoxymaldehyd und Crotonaldehyd in einem Gemisch von Pyridin, Piperidin und dem Hydrochlorid bzw. Acetat dieser Basen. Aus Eisessig umkristallisiert bildet der neue Aldehyd scharlachrote Kristalle vom Smp. 199–200°. Mit konz. Schwefelsäure zeigt er eine intensive blaustichigviolette Halochromie.

¹⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. **36**, 853 (1903).

²⁾ J. prakt. Chem. **121**, 237 (1929).

³⁾ DRP.-Anmeldung I 58352 IV d/120 der *IG. Farbenindustrie*,

⁴⁾ Vgl. Diss. *H. Lorenz*, Bonn 1939.

Tabelle.

	Verbindungstypus	n	I. Phenyl-reihe	II. Anisyl-reihe	Δ I	D II	Δ -OCH ₃
I		0 1	432 456	441 470	24	29	9 14
II		0 1	374 399	392 417	25	25	18 18
III		0 1	310 345	343 373	35	30	33 28
IV		0 1	379 417	413 447	38	34	34 30
V		0 1	384 426	423 456	42	33	39 30

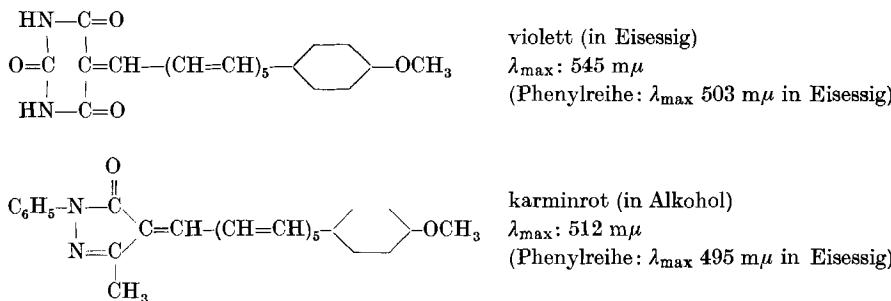
VI		0	301	342	49	40	41
		1	345	382	49		37
VII		0	343	383	46	35	40
		1	389	418			39
VIII		0	331	386	44	42	55
		1	375	428			53
IX		0	323	364	47	40	41
		1	370	404			34
X		0	458	502	48	52	42
		1	506	552			46

Der Methoxyzimtaldehyd stand uns in ausreichender Menge zur Verfügung, um eine grössere Zahl (19) von Kondensationsprodukten herstellen zu können. Die analogen Verbindungen aus Anisaldehyd sind zum grössten Teil in der wissenschaftlichen Literatur beschrieben, doch waren die Absorptionsmaxima noch nicht bestimmt.

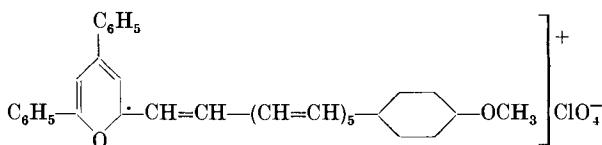
In der Tab. S. 374/375 beschränken wir uns auf die Verbindungspaare, deren Phenylanalogen in der Mitteilung von *R. Wizinger & H. Sontag*¹⁾ erwähnt werden, und stellen sie einander gegenüber. Δ I bedeutet Vinylensprung in der Phenylreihe, Δ II denjenigen in der Anisylreihe, Δ -OCH₃ den bathochromen Effekt der Methoxylgruppe, die Zahlen geben wie üblich m μ an.

Etwas überraschend ist der Befund, dass der Vinylensprung bei den meisten Verbindungspaaren der Anisylreihe kleiner sein soll als in der Phenylreihe. Eine Ausnahme machen wieder die Oxythionaphthen- und die Rhodaninreihe. Bei der bereits hervorgehobenen Sonderstellung dieser beiden Reihen soll dieser Umstand zunächst nicht näher behandelt werden. In der Pyryliumreihe sind die Werte 48 bzw. 52 m μ . Allerdings sind hier die Zahlen etwas unsicher, da der Kurvenverlauf in der Nähe des Maximums sehr flach ist. Auch wenn man annehmen will, dass im Hinblick auf die Fehlergrenzen die Unterschiede in einzelnen Fällen vielleicht kleiner sind, als den angegebenen Zahlen entspricht, und ausserdem ein Teil der Verbindungen schon beachtliche Solvatochromie zeigt, so dass die Natur des Lösungsmittels von Einfluss ist, bleibt doch auffällig, dass fast überall die Werte in die gleiche Richtung deuten. Vergleicht man die analogen Verbindungen mit und ohne Methoxylgruppe (Δ -OCH₃), so ergibt sich, dass die Wirkung der Methoxylgruppe in den Verbindungen mit n = 1 schwächer ist als in den Grundkörpern mit n = 0!

Dieser Eindruck verstärkt sich, wenn wir die wenigen Verbindungen der Kettenlänge n = 5 heranziehen, die wir aus der geringen Menge unseres Pentaenals darstellen konnten:



¹⁾ Helv. **38**, 363 (1955); weitere Verbindungspaare der Anisylreihe siehe *P. Kölliker*, Diss., ungekürzte Fassung, Basel 1950.



grün (in Eisessig)

 λ_{\max} : ca. 666 m μ (Phenylreihe: λ_{\max} 652 m μ in Eisessig)

Für die bathochromie Wirkung der Methoxylgruppe ergeben sich somit folgende Zahlen:

	n = 0	n = 1	n = 5
$\begin{array}{c} \text{HN}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O}=\text{C} \quad \text{C}=\text{CH}-\text{(CH}=\text{CH})_n-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3 \\ \\ \text{HN}-\text{C}=\text{O} \end{array}$	55 m μ	52 m μ	42 m μ
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{N}-\text{C} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{N}=\text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $\text{C}=\text{CH}-\text{(CH}=\text{CH})_n-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$	41 m μ	34 m μ	17 m μ
$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4-\cdot-\text{CH}=\text{CH}-\text{(CH}=\text{CH})_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array} \right]^+ \text{ClO}_4^-$	42 m μ	ca. 46 (?) m μ	ca. 14 m μ

Man kann diese Beobachtungen folgendermassen zusammenfassen: In unsymmetrischen Anisylmethinen nimmt die bathochromie Wirkung der Methoxylgruppe mit steigender Länge der Polyenkette ab; mit anderen Worten: Unsymmetrische Phenylmethine sprechen bei Verlängerung der Polyenkette immer schwächer auf die Methoxylgruppe an.

Es wäre verfrüht, bei dem noch relativ spärlichen Tatsachenmaterial und den erwähnten Unsicherheitsfaktoren diese Regel schon für allgemeingültig erklären zu wollen. Es ist aber eine Problemstellung aufgeworfen, deren Bearbeitung auf breiterer Basis geboten erscheint.

Experimenteller Teil.

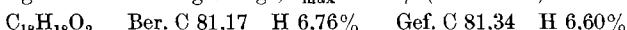
Ausgangsaldehyde.

p-Methoxyzimtaldehyd. Zu 50 g Formylmethylanilin und 50 g Phosphoroxychlorid lässt man innert 20 Min. 25 g p-Methoxystyrol¹⁾ unter Rühren zutropfen. Die Temperatur steigt auf 70–80°. Man hält noch 1½ Std. auf dieser Temperatur, kühlt ab

¹⁾ C. Mannich & W. Jacobson, Ber. deutsch. chem. Ges. 43, 195 (1910).

und trägt in ein Gemisch von 100 g Eis, 400 cm³ Wasser und 220 g krist. Natriumacetat ein. Dann wird mit Benzol ausgeschüttelt, die benzolische Lösung mehrfach mit verd. Salzsäure und dann mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat wird das Benzol abgedampft und der Rückstand im Säbelkolben im Vakuum überdestilliert. Das Destillat erstarrt bei Zugabe einiger Impfkristalle sofort. Von flüssig gebliebenen Anteilen wird abgenutscht. Rohausbeute 17,5 g. Umkristallisiert wird aus Methanol, evtl. unter vorsichtigem Wasserzusatz. Glänzende Blättchen vom Smp. 57–58°. λ_{max} : 318–319 m μ (in Alkohol).

11-Anisyl-hendekapentaenal. 10 g Methoxyzimtaldehyd, in einem Gemisch von 50 cm³ Pyridin und 15 cm³ konz. Salzsäure gelöst, werden mit 10 g Crotonaldehyd und dann mit 4 g frisch bereitetem Piperidinacetat versetzt. Aus dem tiefroten Gemenge scheidet sich im Laufe von 14 Tagen ein ziegelrotes Pulver ab, das man im Vakuum über Schwefelsäure trocknet (5,35 g). Durch Umkristallisieren aus Alkohol-Dioxan 1:1, dann aus Eisessig wird der Aldehyd rein erhalten. Ausbeute 20–23%. Scharlachrote Kristalle. Smp. 198,5–200°. In Alkohol und Benzol schwer löslich, mäßig löslich in Eisessig und Pyridin. Lösungsfarbe in Eisessig orange, λ_{max} 422 m μ (in Alkohol).

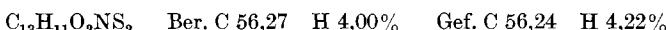


Kondensationsprodukte der Aldehyde.

I. Mit Oxythionaphten. Siehe hierzu *W. Hofmann*, Diss. Basel 1951 (verkürzte Fassung), S. 10, 11.

II. Mit Rhodaninsäure. n = 0: s. *G. Bargellini*, Gazz. chim. ital. **36**, II, 137 (1906).

n = 1: 0,3 g Rhodaninsäure, 0,3 g Methoxyzimtaldehyd, 15 cm³ Alkohol, 2 cm³ Eisessig, 3 Tropfen Piperidin; 45 Min. am Rückfluss erhitzen. — Orangefarbene Blättchen (aus Alkohol und Dioxan). Smp. 234–236°. Lösung in Alkohol zitronengelb (λ_{max} 417 m μ). In H₂SO₄: zinnoberrot.



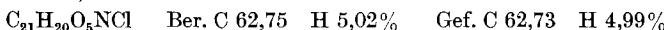
III. Mit Acetophenon. n = 0: s. *E. B. Kohler & J. B. Conant*, J. Amer. chem. Soc. **39**, 1699 (1917).

n = 1: s. *M. Scholtz & A. Wiedemann*, Ber. deutsch. chem. Ges. **63**, 2164 (1930).

IV. Mit N-Methyl-chinaldinium-methylsulfat. n = 0: 0,8 g Chinaldiniumsalz, 0,4 g Anisaldehyd, 5 cm³ Alkohol, 1 cm³ Eisessig, 3 Tropfen Piperidin; 2 Std. am Rückfluss erhitzen; Umwandlung in das Perchlorat mit 20-proz. wässriger NaClO₄-Lösung. — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). Smp. 251–253°. Lösungsfarbe in Alkohol oder Aceton gelb. λ_{max} 413 m μ (in Aceton).



n = 1: 0,4 g Chinaldiniumsalz, 0,2 g Methoxyzimtaldehyd, 15 cm³ Alkohol, 4 cm³ Eisessig, 3 Tropfen Piperidin; 2 Std. am Rückfluss erhitzen, dann weiter wie bei n = 0. — Rotviolette Nadelchen (aus Alkohol). Smp. 230° (u. Zers.). Lösungsfarbe orange. λ_{max} 447 m μ (in Aceton).



V. Mit 2-Methyl-benzselenazol-jodäthylat. n = 0: 0,4 g Methylbenzselenazol-jodäthylat, 0,2 g Anisaldehyd, 10 cm³ Alkohol, 3 cm³ Eisessig, 3 Tropfen Piperidin; 2 Std. am Rückfluss erhitzen; Umwandlung in das Perchlorat wie üblich. — Orange-farbene Nadelchen (aus Alkohol). Smp. 236–237°. Lösungsfarbe gelb. λ_{max} 423 m μ (in Aceton).

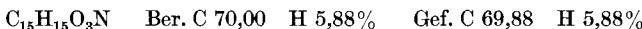


n = 1: Analog wie bei n = 0 aus 0,4 g Methylbenzselenazoliumsalz und 0,2 g Methoxyzimtaldehyd. — Weinrote Nadelchen (aus Alkohol). Smp. 229° (u. Zers.). Lösungsfarbe rotorange. λ_{max} 456 m μ (in Aceton).



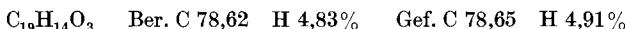
VI. Mit Cyanessigester. n = 0: s. C. Bechert, J. prakt. Chem. [2] **50**, 10 (1894).

n = 1: 0,3 g Cyanessigester, 0,3 g Methoxyzimtaldehyd, 4 cm³ Alkohol, 1 cm³ Eisessig, 3 Tropfen Piperidin; 2 Std. am Rückfluss erhitzen. — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Smp. 121°. Lösungsfarbe zitronengelb. λ_{\max} 382 m μ (in Alkohol).

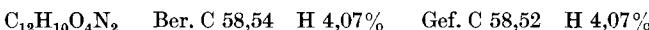


VII. Mit Indandion. n = 0: s. D. Radulescu & M. Ionescu, Chem. Zbl. **1924**, II, 2846.

n = 1: 0,3 g Indandion, 0,3 g Methoxyzimtaldehyd, 10 cm³ Alkohol, 3 cm³ Eisessig, 3 Tropfen Piperidin; kurz zum Sieden erhitzen. — Orangefarbene Nadeln (aus Eisessig). Smp. 215°. Lösungsfarbe gelb. λ_{\max} 418 m μ (in Alkohol).

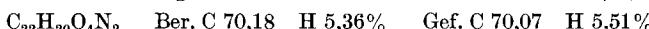


VIII. Mit Barbitursäure. n = 0: 0,4 g Barbitursäure, 0,4 g Anisaldehyd, 30 cm³ Alkohol, 20 cm³ Eisessig, 3 Tropfen Piperidin; 30 Min. am Rückfluss erhitzen. — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). Smp. 279–280°. Lösungsfarbe gelb. λ_{\max} 386 m μ (in Eisessig).



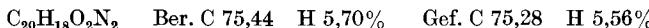
n = 1: Aus 0,3 g Barbitursäure und 0,3 g Methoxyzimtaldehyd wie bei n = 0. — Karminrote Kristalle (aus Alkohol-Dioxan 1:2). Smp. 280° (u. Zers.). Lösungsfarbe gelb. λ_{\max} in Eisessig 428 m μ , in Aceton 407 m μ .

n = 5: 0,4 g 11-Anisyl-hendekapentaenal, 0,2 g Barbitursäure; in je 35 cm³ Eisessig lösen, Lösungen vereinigen, 4 Tropfen Piperidin zugeben, 1½ Std. unter Rückfluss erhitzen, 4 Tage stehenlassen. — Violettschwarzes Pulver (aus Eisessig). Smp. 240° (u. Zers.). Schwer löslich. Lösungsfarbe rubinrot bis violettrot. λ_{\max} 545 m μ (in Aceton).

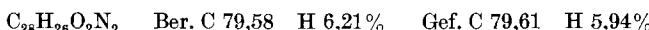


IX. Mit Phenylmethylpyrazolon. n = 0: s. J. Tambor, Ber. deutsch. chem. Ges. **33**, 866 (1900).

n = 1: 0,4 g Phenylmethylpyrazolon, 0,3 g Methoxyzimtaldehyd, 5 cm³ Alkohol, 1 cm³ Eisessig, 3 Tropfen Piperidin; 1 Std. am Rückfluss erhitzen. — Dunkelrote Prismen (aus Eisessig). Smp. 173–179°. Lösungsfarbe rotorange bis zinnoberrot. λ_{\max} 404 m μ (in Alkohol).



n = 5: 0,2 g Phenylmethylpyrazolon, 0,4 g 11-Anisylhendekapentaenal, 25 cm³ Eisessig, 4 Tropfen Piperidin; 1½ Std. am Rückfluss erhitzen. — Braunschwarzes kristallines Pulver (aus Eisessig). Smp. 189–191°. Lösungsfarbe karminkarminrot bis violettrot. λ_{\max} 512 m μ (in Alkohol).

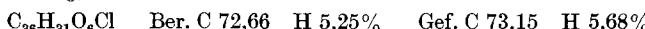


X. Mit 2-Methyl-4,6-diphenyl-pyrylium-sulfoacetat. n = 0: hierzu W. Dilthey & J. Fischer, Ber. deutsch. chem. Ges. **57**, 1654 (1924), bzw. K. Wagner, Diss. Basel 1949.

n = 1: 0,7 g Pyryliumsalz, 0,3 g Methoxyzimtaldehyd, 10 cm³ Essigsäureanhydrid; 1 Std. auf dem Wasserbad erhitzen, in 40 cm³ Alkohol eingesetzt und unter Kühlung alkoholische Natriumperchloratlösung vorsichtig zugeben. — Schwarzviolette Nadeln (aus Eisessig). Smp. 239°. Lösungsfarbe rotviolett. λ_{\max} 554 m μ (in Eisessig).



n = 5: 0,25 g Pyryliumsalz und 0,2 g Anisylpentenal einzeln in Essigsäureanhydrid lösen, Lösungen vereinigen, 1½ Std. auf dem Wasserbad erhitzen; unter Kühlung vorsichtig in kleinen Anteilen alkoholische NaClO₄-Lösung zugeben; 4 Tage stehenlassen. — Grünlich schwarzes Pulver (aus Eisessig). Zersp. ca. 245°. Lösungsfarbe grün. λ_{\max} ca. 666 m μ (in Eisessig).



Zusammenfassung.

Das 11-Anisyl-hendekapentaenal wird synthetisiert und für p-Methoxyzimtaldehyd eine verbesserte Methode angegeben. Es werden verschiedene unsymmetrische Anisylmethine beschrieben. Der Vergleich mit den analogen Phenylmethinen zeigt, dass mit wachsender Vinylenkette der bathochrome Einfluss der Methoxylgruppe abnimmt.

Institut für Farbenchemie der Universität Basel.

Errata.

Helv. **37**, 971 (1954), Abhandlung Nr. 120 von *T. Gäumann & Hs. H. Günthard*, Seite 972, 2. Zeile von unten: lies $C = -1$ statt $C = 11$; Seite 974, Formel(9): lies ϵ_0 statt ϵ ; Seite 977, Formel(14), lautet richtig:

$$\vec{\mu}_b = \vec{E} \cdot (4\pi/3) \cdot a^3 \cdot ((\epsilon_2 - 1)/4\pi) \cdot (3\epsilon_2/(2\epsilon_1 + \epsilon_2)) = \alpha \cdot \vec{E}.$$

In der folgenden Zeile sind die Indices 1 und 2 von ϵ zu vertauschen. — Formel (16) lautet richtig:

$$\epsilon_1 = \epsilon_2 \cdot ((\epsilon_2 - 1) a^3 / \alpha - 2).$$

Seite 978, Formel (18), lautet richtig:

$$\vec{E}_{rk} = \vec{E} / (1 - f_k \cdot \alpha_k) \cdot \prod_{i>k}^1 3 \epsilon_i / (\epsilon_{i-1} + 2 \epsilon_i);$$

Formel (20) lautet richtig:

$$\vec{P} = \vec{E} \cdot \sum N_k (\alpha_k + \mu_k'^2 / 3 k T (1 - \alpha_k f_k)) \cdot (1 / (1 - \alpha_k f_k)) \cdot \prod_{i>k}^1 3 \epsilon_i / (\epsilon_{i-1} + 2 \epsilon_i).$$

Helv. **37**, 1958 (1954), Abhandlung Nr. 230, von *C. Wittwer & Hch. Zollinger*, in der Tabelle, 2. Zeile von Kolonne 4, lies: 11,6₁ statt 10,6₁.