

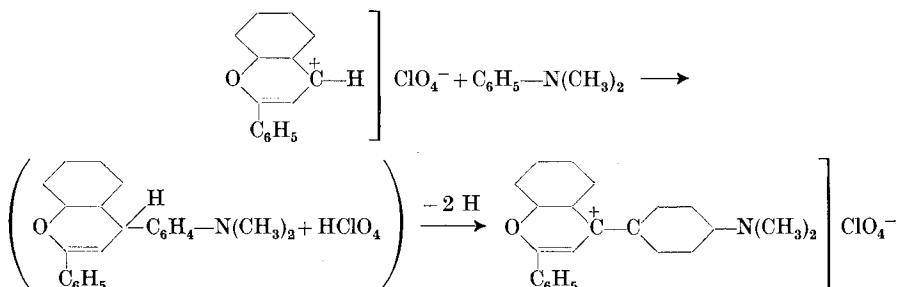
146. Über symmetrische Flavyloxyanine

von R. Wizinger und H. v. Tobel.

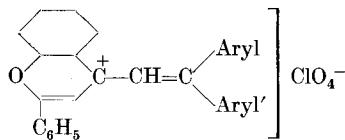
Herrn Prof. Dr. T. Reichstein zum 60. Geburtstag gewidmet.

(29. V. 57.)

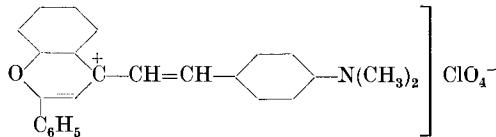
Flavyliumperchlorat kondensiert sich in siedendem Eisessig ausserordentlich leicht mit Dimethylanilin. Die Reaktion bleibt jedoch nicht beim Leukokörper stehen, sondern es erfolgt sofort selbsttätige Dehydrierung zum intensiv blauen 4-p-Dimethylaminophenyl-flavyliumperchlorat:



Analog entstehen mit auxochromhaltigen Diaryläthylenen Farbsalze des Typus:



Mit Dimethylaminozimtsäure bildet sich ein sog. Hemicyanin:



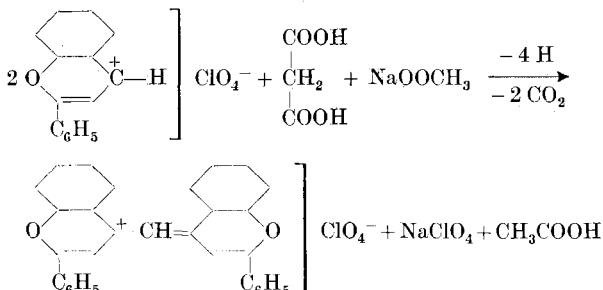
Hier hat also auch noch Decarboxylierung stattgefunden. Über diese überraschend einfache Synthese von Flavyliumfarbsalzen hat der eine von uns gemeinsam mit A. Luthiger vor einigen Jahren berichtet¹⁾.

Inzwischen haben wir festgestellt, dass die gleiche Reaktionsfolge – Kondensation und sofortige Dehydrierung – auch vor sich geht nicht nur mit zahlreichen aromatischen Aminen, sondern auch mit Substanzen, welche eine reaktionsfähige Methylen- oder Methylgruppe enthalten. Damit ist die Möglichkeit gegeben zur Synthese von Flavylomerocyaninen und von unsymmetrischen Flavyloxyaninen.

¹⁾ R. Wizinger & A. Luthiger, Helv. 36, 526 (1953); s. auch Chimia 6, 16 (1952).

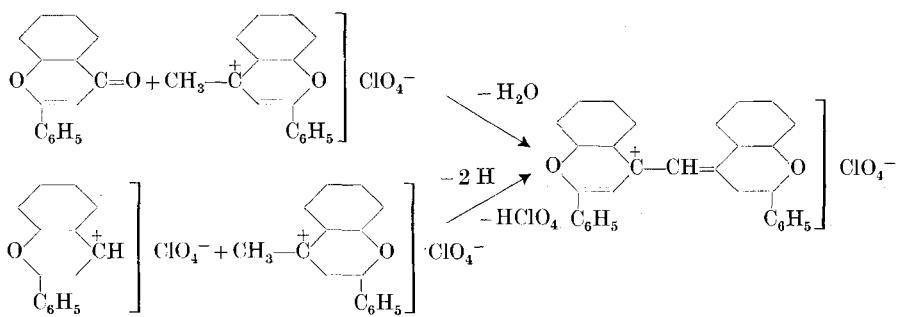
Darüber hinaus aber fanden wir, dass sich diese Methode auch zum Aufbau der bisher unbekannten symmetrischen Flavyloxycyanine eignet²⁾.

Erwärmst man 2 Mol Flavyliumperchlorat mit 1 Mol Malonsäure in Eisessig unter Zusatz von 1 Mol Natriumacetat als säurebindendem Mittel, so ist nach etwa einer Viertelstunde das [Bis-4-flavylo]-mono-methincyanin-perchlorat gebildet entsprechend der stöchiometrischen Formel:



Es hat also doppelte Kondensation, doppelte Decarboxylierung und doppelte Dehydrierung stattgefunden. Über das Schicksal des Wasserstoffs kann einstweilen keine bindende Aussage gemacht werden. Im festen Zustand bildet dieses Monomethin schöne grüngolden glänzende Kriställchen. In Eisessig löst es sich mit klarer violettstichig blauer Farbe; die ziemlich steile Absorptionsbande im sichtbaren Spektralgebiet zeigt ein Maximum bei $600 \text{ m}\mu$.

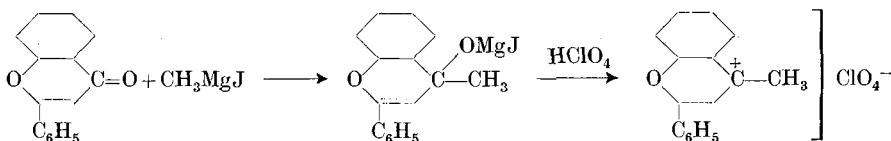
Die angegebene Konstitutionsformel³⁾ darf als bewiesen gelten, denn wir erhielten einen Farbstoff mit den gleichen Eigenschaften noch auf folgenden beiden Wegen: 1. durch Kondensation von Flavon mit 4-Methylflavyliumperchlorat in Essigsäureanhydrid, 2. durch Einwirkung von Flavyliumperchlorat auf 4-Methylflavyliumperchlorat in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat:



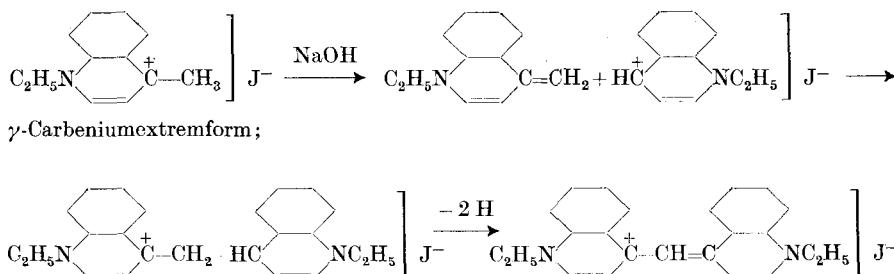
²⁾ Vorläufige Mitteilung: *Chimia* **6**, 243 (1952).

³⁾ Im unangeregten Grundzustand stellt sich Mesomerie zwischen Carbenium- und sog. Oxoniumextremformen ein. Wir beschränken uns hier im Sinne einer Vereinfachung auf die Wiedergabe von Carbeniumformeln. Dieselben sind für die Systematik geeigneter und symbolisieren auch viele Reaktionen anschaulicher als die Oxoniumformeln.

In diesem Zusammenhang haben wir das Verfahren zur Gewinnung des bereits von *A. Löwenbein*⁴⁾ beschriebenen Flavyliumperchlorats vereinfacht, so dass dieses Produkt jetzt bequem zugänglich ist. Bezüglich der Einzelheiten sei auf den experimentellen Teil verwiesen. Das 4-Methyl-flavyliumperchlorat stellen wir dar durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Flavon und anschliessenden Umsatz mit Überchlorsäure:



Die Bildung des [Bis-4-flavylo]-monomethins verläuft nach dem gleichen Mechanismus wie diejenige von Cyaninblau aus N-Äthylchinoliniumjodid und N-Äthyllepidiniumjodid bei Gegenwart von Alkali. Aus dem Lepidiniumsalz wird durch das Alkali das sehr reaktionsfähige 1-Äthyl-4-methylen-1,4-dihydro-chinolin in Freiheit gesetzt. Dieses lagert sich an das γ -C-Atom des N-Äthylchinolinium-Ions an, und dann erfolgt die Dehydrierung zum Cyanin:

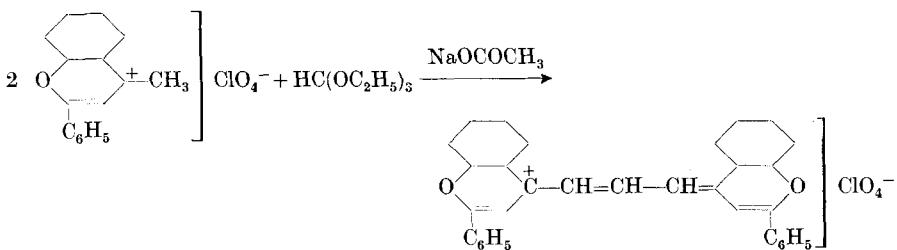


Völlig analog entsteht das Isocyanin aus Chinolinium- und Chinaldiniumjodäthylat und Alkali. Auch hier leitet sich die Reaktion von der γ -Carbeniumextremform des Chinoliniumions ab⁵⁾. Da das Methylflavyliumsalz sehr leichter Säure abspaltet als das Lepidiniumsalz, geht hier die Reaktion auch ohne starkes Alkali vor sich.

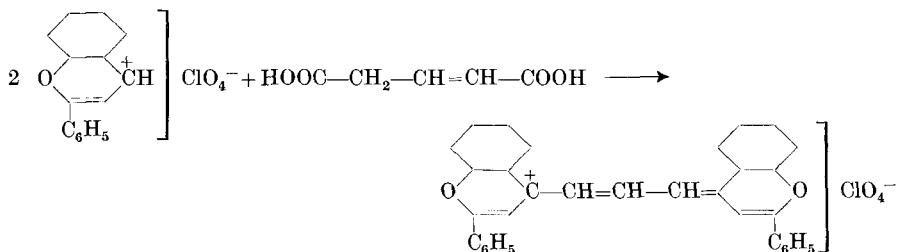
Das [Bis-4-flavylo]-trimethincyaninperchlorat kann nach dem schönen Orthoameisensäureesterverfahren von *W. König* erhalten werden. Die Kondensation geht sogar schon in Eisessig vor sich:

⁴⁾ *A. Löwenbein*, Ber. deutsch. chem. Ges. **57**, 1517, 1526 (1924). Weitere Literaturangaben über Flavyliumsalze s. Beilstein XVII, 144.

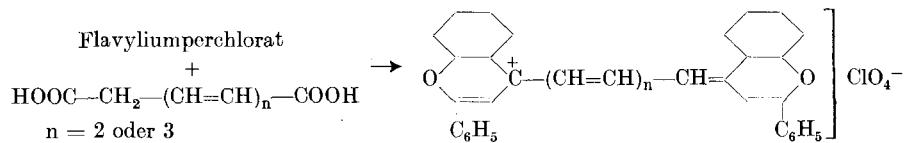
⁵⁾ Wenn auch im Grundzustand die Carbeniumformen nur zu einem sehr geringen Prozentsatz an der Mesomerie des Chinoliniumions beteiligt sind, so darf ihre Bedeutung bei den Reaktionen mit basischen Agenzien keinesfalls übersehen werden.



Das Trimethin entsteht aber auch aus Flavyliumperchlorat und Glutaconsäure:



Die Methode ist interessanterweise auch übertragbar auf die höhern Vinylenhomologen der Malonsäure. So liefert die Piperylen-dicarbonsäure das Pentamethin, die Heptatrienicarbonsäure das Heptamethin:



Das Monomethin besitzt im sichtbaren Gebiet nur ein Maximum, die höhern Methine aber zeigen neben einem scharf ausgeprägten Hauptmaximum noch ein schwächeres Nebenmaximum bei etwas kürzeren Wellen:

Monomethin	λ_{\max}	600 m μ	(blau)
Trimethin	λ_{\max}	703 (650) m μ	(blau)
Pentamethin	λ_{\max}	812 (735) m μ	(grünstichig blau)
Heptamethin	λ_{\max}	920 (825) m μ	(blassgelbgrün)

Der Vinylensprung bewegt sich also im Rahmen des Üblichen; bemerkenswert ist, dass auch der erste Vinylensprung rund 100 m μ beträgt, was durchaus nicht immer der Fall ist. Das Heptamethin erscheint relativ farbschwach, weil die Hauptabsorption schon ins Infrarot abgeglitten ist. Wir sind an der Grenze der Farben zweiter Ordnung angelangt.

In winziger Menge haben wir noch aus der nicht gerade gut zugänglichen Nonatetraendicarbonsäure⁶⁾ das Enneamethin als Rohprodukt darstellen können. Es zeigt tatsächlich, wie erwartet, λ_{\max} 1020 m μ .

Die Untersuchung wird in verschiedener Richtung fortgesetzt.

Experimenteller Teil.

I. Flavyliumperchlorat. a) 10 g 2-Oxychalkon, 100 ml Ameisensäure (80%), 50 ml konz. Salzsäure, 30 ml Überchlorsäure (70-proz.) unter gutem Turbinieren auf 65–70° erwärmen. Chalkon geht vollständig in Lösung. Dann noch 15 Min. bei 65° weiterröhren; abkühlen lassen: glänzende gelbe Blättchen (10,2 g). Aus der Mutterlauge fallen auf Zusatz von 300 ml Wasser noch 3,2 g als kristallines Pulver. Vereinigte Rohprodukte in 90 ml Ameisensäure bei 70° lösen. Mit 1 g Tierkohle 10 Min. bei dieser Temperatur röhren; filtrieren; 200 ml Wasser zugeben: glänzende hellgelbe Schuppen. Absaugen, mit wenig Wasser waschen, trocknen im Vakuum.

b) 36,6 g Salicylaldehyd, 36 g Acetophenon mit 120 ml Eisessig und 25 g Überchlorsäure (70%) mischen. Im Laufe von 2 Std. 120 g Essigsäureanhydrid unter Röhren und guter Kühlung zutropfen lassen (Vorsicht!). Das Zutropfen muss unbedingt so geregelt werden, dass die Temperatur nie über 40° steigt. Dann noch eine Std. bei 40° weiterröhren. Am andern Morgen Kristallbrei absaugen; mit ca. 75 ml Eisessig und 2mal mit 50 ml trockenem Äther auswaschen; trocknen im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur. Ausbeute ca. 75%. Lösungsfarbe in Eisessig hellgelb. Orangegelbe Kristalle. Smp. 174–175°. λ_{\max} 394 m μ .

II. 4-Methyl-flavylium-perchlorat. Zu einer *Grignard*-Lösung aus 1 g Mg und 5,8 g Methyljodid 4,5 g Flavon in 100 ml Äther zugeben. 30 Min. unter Rückfluss erwärmen. Größten Teil des Äthers unter verm. Druck abdampfen. Rückstand unter Eiskühlung vorsichtig mit Überchlorsäure (20%) versetzen; Perchlorat absaugen. Umkristallisieren aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle. Ausbeute 3,2 g. Gelbe glänzende Nadelchen. Smp. 197–199° (unter Grünfärbung).



III. [Bis-4-flavylo]-monomethincyanin-perchlorat. a) 6,2 g Flavyliumperchlorat (2/100 Mol), 1,04 g Malonsäure, 1,5 g Natriumacetat (krist.) in 100 ml Eisessig 15 Min. zum Sieden erhitzen: Lösung wird tiefblau; beim Abkühlen kristallisiert das Farbsalz aus. Umkristallisieren aus Eisessig. Metallisch grünglänzende Nadelchen. Smp. 250–254°. λ_{\max} 600 m μ (in Eisessig).



b) 3,1 g Flavyliumperchlorat, 3,2 g 4-Methylflavyliumperchlorat, 1,5 g Natriumacetat (krist.) in 100 ml Eisessig 15 Min. zum Sieden erhitzen. Aufarbeitung wie unter a).

c) 3,1 g Flavyliumperchlorat, 2,2 g Flavon, 50 ml Essigsäureanhydrid 15 Min. bis zum eben beginnenden Sieden erhitzen; über Nacht stehen lassen: goldgrün glänzende Kristalle. Auf Ätherzusatz fällt die Hauptmenge kristallin aus. Evtl. umkristallisieren aus Eisessig.

IV. [Bis-4-flavylo]-trimethincyanin-perchlorat. a) 6,2 g Flavyliumperchlorat, 1,3 g Glutaconsäure⁷⁾, 1,5 g Natriumacetat (krist.) in 100 ml Eisessig 15 Min. zum Sieden erhitzen. Farbsalz kristallisiert beim Abkühlen aus. Umkristallisieren aus Eisessig. Metallisch grünglänzende Nadelchen. Smp. 312° (Zers.). Lösungsfarbe in Eisessig blau, λ_{\max} 703 m μ (650 m μ).



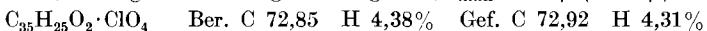
⁶⁾ *Chr. Grundmann*, Ber. deutsch. chem. Ges. **70**, 1148 (1937).

⁷⁾ *Fr. Faltis & J. Pirsch*, Ber. deutsch. chem. Ges. **60**, 1623 (1927).

b) 6,4 g 4-Methylflavyliumperchlorat, 1,7 g Orthoameisensäure-äthylester, 1,5 g Natriumacetat, 100 g Eisessig; 10 Min. kochen. Im übrigen wie unter a).

V. [Bis-4-flavylo]-pentamethincyanin-perchlorat. 6,2 g Flavyliumperchlorat, 1,6 g Piperylendicarbonsäure⁶⁾, 1,5 g Natriumacetat, 100 ml Eisessig, 15 Min. kochen. Mehrfach aus Eisessig umkristallisieren unter Zusatz von etwas Natriumperchlorat.

Feine Nadelchen mit grünem Oberflächenglanz. Smp. ca. 285° (Zers.). In Eisessig schwer löslich; Lösungsfarbe leicht grünstichig blau; λ_{max} 812 m μ (735 m μ).



VI. [Bis-4-flavylo]-heptamethincyanin-perchlorat. 0,62 g Flavyliumperchlorat, 0,18 g Heptatrienicarbonsäure⁶⁾, 0,15 g Natriumacetat (krist.), 15 ml Eisessig, 15 Min. kochen: metallisch dunkelrot glänzende Kriställchen. Auswaschen mit Eisessig, trocknen im Hochvakuum. Smp. 197—200°. Lösungsfarbe in Eisessig bläsigelbgrün; λ_{max} 920 m μ (825 m μ). Zufolge der Schwerlöslichkeit bereitet das Umkristallisieren grosse Schwierigkeiten. Bei Anwendung reiner Ausgangsmaterialien erhält man aber sofort ein analysenreines Produkt.



Zusammenfassung.

Symmetrische Flavylocyanine bilden sich bei der Kondensation von 2 Mol Flavyliumperchlorat mit Malonsäure und deren Vinylenhomologen unter selbsttätiger Dehydrierung und Decarbonylierung.

Institut für Farbenchemie der Universität Basel.

147. Versuch zur Erklärung des papierchromatographischen Verhaltens von Zuckern

von Herbert Jäger, A. Ramel und O. Schindler.

Herrn Prof. Dr. T. Reichstein zum 60. Geburtstag gewidmet.

(29.V.57.)

Zucker zeigen im Papierchromatogramm¹⁾ und entsprechend in der Verteilungschromatographie²⁾ das Verhalten einer einheitlichen Substanz, obgleich sie in Lösung in verschiedenen im Gleichgewicht stehenden Formen vorliegen. Die letzteren werden nicht alle denselben Rf-Wert besitzen, wie z. B. Isherwood & Jermyn³⁾ am Beispiel von Zuckern, die nur in der furanosiden Form existieren, zeigen konnten. Im Durchschnitt zeigten dabei die furanosiden Zucker grössere Rf-Werte als die pyranosiden Formen. Aber auch die α - und β -Form pyranosider Zucker können, vorausgesetzt dass diese in Lösung während genügend

¹⁾ G. N. Kowkabany, Advances in Carbohydrate Chemistry **9**, 303 (1954).

²⁾ Vgl. z. B. P. K. Mulvany, H. D. Agar, Q. P. Peniston & J. L. McCarthy, J. Amer. chem. Soc. **73**, 1255 (1951).

³⁾ F. A. Isherwood & M. A. Jermyn, Biochem. J. **48**, 515 (1951).