

Le système $\text{CaCO}_3\text{--SiO}_2$, étudié dans les mêmes conditions expérimentales, présente des complications: Les pressions mesurées de CO_2 sont de beaucoup inférieures aux valeurs calculées thermodynamiquement; de plus, le caractère irrégulier des variations de pression en fonction de la température et de la durée dénote que le système n'a jamais atteint un état d'équilibre, même après des durées très prolongées.

En ce qui concerne les énormes discordances entre les pressions mesurées et calculées de CO_2 , il y a lieu d'invoquer comme interprétation la formation, non pas seulement d'un silicate monocalcique, mais aussi des silicates di- et tricalcique. En effet, comme l'ont montré les calculs thermodynamiques portant sur les réactions de formation de ces deux derniers silicates, les valeurs obtenues ainsi pour p_{CO_2} sont de beaucoup inférieures à celles qui correspondent à la formation du silicate monocalcique. De plus, la présence de ces silicates polycalciques dans nos produits a été mise en évidence par des réactions colorées.

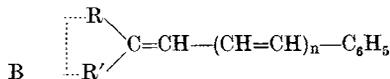
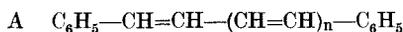
Laboratoire de chimie technique,
théorique et d'électrochimie, Genève.

42. Über den Vinylensprung bei asymmetrischen Phenylmethinen

von R. Wizinger und H. Sontag.

(14. XII. 54.)

Bekanntlich nimmt bei den Diphenylpolyenen A der bathochrome Effekt einer neu hinzutretenden Vinylengruppe, der sog. „Vinylensprung“, mit steigender Länge der konjugierten Kette immer mehr ab. Während er beim Übergang von $n = 0$ (Stilben) nach $n = 1$ (1,4-Diphenylbutadien) $28 \text{ m}\mu$ ausmacht, beträgt er beim Übergang von $n = 5$ nach $n = 6$ nur noch $15 \text{ m}\mu$, um schliesslich bei den beiden äussersten bisher bekannten Gliedern der Reihe mit $n = 10$ und $n = 14$ auf einen Durchschnittswert von rund $8 \text{ m}\mu$ abzusinken¹⁾.



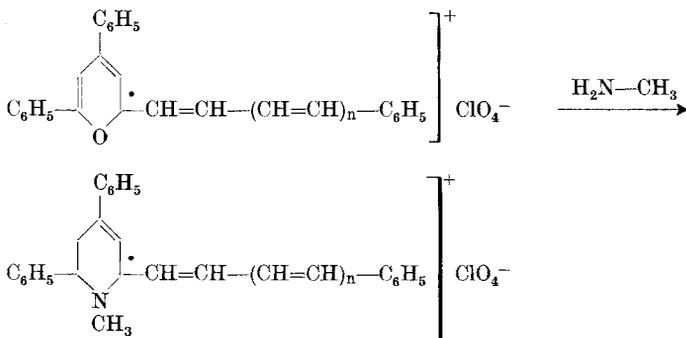
¹⁾ K. W. Hausser, R. Kuhn, A. Smakuls & K. A. Kreuchen, Z. physikal. Chem. B **129**, 365 (1935).

Im Rahmen einer umfassenderen Problemstellung interessierte uns auch die Frage, wie sich die Grösse des ersten Vinylensprungs und der Grad der Konvergenz ändert, wenn man an das eine Ende der Polyenkette eine oder auch zwei chromophore (d. h. acidifizierende, elektronenbindende) Gruppen anbringen würde. Es sollten also Verbindungen des allgemeinen Typus B aufgebaut werden, wobei R eine chromophore Gruppe bedeutet, R' ebenfalls einen Chromophor oder H oder eine sonstige Gruppe, die eventuell mit R ringförmig verknüpft sein kann.

In den folgenden Zeilen geben wir eine knappe Übersicht über die bisherigen Resultate, die noch keineswegs abgerundet sind, aber doch schon für die Weiterarbeit bestimmte Wege weisen.

Der gegebene Weg für die Darstellung der gesuchten Verbindungen ist die Kondensation von ω -Phenyl-polyenaldehyden mit Komponenten, welche eine reaktionsfähige Methyl- bzw. Methylengruppe enthalten. Zur Darstellung dieser Aldehyde benutzten wir die Methoden von *R. Kuhn & A. Winterstein*¹⁾ und *J. Schmitt*²⁾. Da die Ausbeuten bei den höheren Gliedern nur gering sind, beschränkten wir uns vorläufig auf folgende passive Komponenten: Oxythionaphten, Rhodaninsäure, Acetophenon, N-Methyl-chinaldinium-methylsulfat, N-Äthyl-2-methyl-benzselenazoliumjodid, Cyanessigester, Indandion, Barbitursäure, Phenylmethylpyrazolon, 2-Methyl-4,6-diphenyl-pyrylium-sulfoacetat. Wir stellten die Phenylpolyenale bis zum 11-Phenylhendekapentaenal dar. Beim 9-Phenylnonatetraenal mussten wir uns mit dem Kondensationsprodukt mit Indandion begnügen.

Die den 4,6-Diphenylpyryliumsalzen entsprechenden N-Methylpyridiniumsalze wurden nicht durch Kondensation gewonnen, sondern durch Umsatz der Verbindungen der Pyryliumreihe mit wässrigem Methylamin³⁾:



¹⁾ Helv. 11, 87 (1928).

²⁾ Liebigs Ann. Chem. 547, 270 (1941).

³⁾ Siehe hierzu: *A. Bellefontaine*, Diss. Bonn 1935.

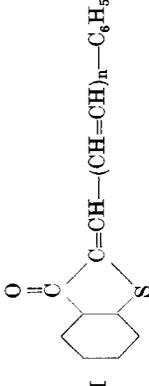
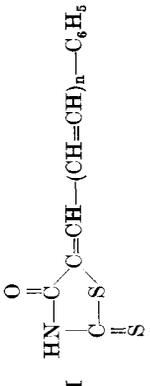
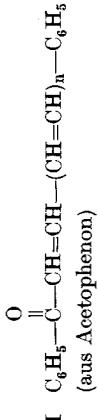
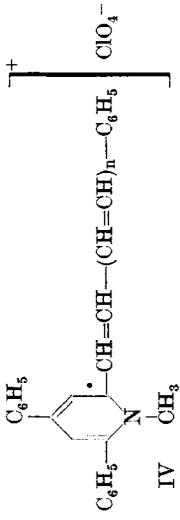
Die folgende Zusammenstellung orientiert über die Farbe der Lösungen in Alkohol (A) oder Eisessig (Eg) und die Lage der Absorptionsmaxima in den gleichen Lösungsmitteln. Unter Δ sind, soweit als möglich, die einzelnen Vinylensprünge angegeben, unter Δ i. D. errechnete Durchschnittswerte. In der letzten Kolonne schliesslich ist der Gesamteffekt von fünf Vinylengruppen angeführt. Sämtliche Zahlen bedeuten $m\mu$. Die Verbindungsklassen sind nach steigendem bathochromen Gesamteffekt geordnet.

Da die Verbindungsreihen nur bis zu 5 Gliedern umfassen und für die Vinylensprünge verschiedentlich nur Durchschnittswerte angegeben werden konnten, wäre eine allzu eingehende Diskussion verfrüht. Zusammenfassend sei nur folgendes hervorgehoben: Der bathochrome Gesamteffekt für 5 Vinylengruppen variiert von 76 $m\mu$ in der Oxythionaphthenreihe (I) bis zu 194 $m\mu$ in der 4,6-Diphenylpyryliumreihe (XI). In der gleichen Reihenfolge – wenigstens in grossen Zügen – nimmt auch der bathochrome Effekt der ersten Vinylengruppe zu. Von einer direkten Proportionalität kann aber keineswegs gesprochen werden, da das Ausmass der Konvergenz in den einzelnen Reihen ziemlich unterschiedlich ist. Mit Ausnahme der beiden ersten Reihen ist ganz allgemein eine deutliche Konvergenz der Vinylensprünge festzustellen. Unsere Verbindungen stehen also, wie erwartet, dem Diphenylpolyentyp noch sehr nahe. Bei diesem ist der bathochrome Effekt beim Übergang von $C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$ nach $C_6H_5-CH=CH-(CH=CH)_5-C_6H_5$ 114 $m\mu$, der erste Vinylensprung beträgt 28 $m\mu$. Die Diphenylpolyenreihe wäre also unmittelbar vor Reihe III (Ausgangsmaterial Acetophenon) einzuordnen. In der 4,6-Diphenylpyryliumreihe (XI) mit dem Gesamteffekt von rund 194 $m\mu$ und dem ersten Vinylensprung von 48 $m\mu$ ist die bathochrome Wirkung der Vinylenkette schon sehr beachtlich grösser als bei den Diphenylpolyenen, aber von ihrer Wirkung in den symmetrischen Cyaninen, wo 5 Vinylengruppen ohne Konvergenz die Absorption im allgemeinen um 500–550 $m\mu$ nach längeren Wellen verschieben, noch weit entfernt.

Aus folgender Tab. geht ferner hervor, dass keine Parallelität besteht zwischen der Lage des Maximums des Anfangsgliedes und der Grösse des ersten Vinylensprungs und des Gesamteffektes von 5 Vinylengruppen. Dies bedeutet, dass bestimmte, relativ langwellig absorbierende Grundsysteme auf die Verlängerung der Vinylenkette schwächer ansprechen als andere, kürzerwellig absorbierende Grundsysteme. Dies kann dann dazu führen, dass eine Reihe eine andere einholt oder sogar überholt.

Dies gilt z. B. für Reihe III (310 \rightarrow 429 $m\mu$) und Reihe VII (301 \rightarrow 466 $m\mu$) oder für Reihe IV (360 \rightarrow 483 $m\mu$) einerseits gegenüber Reihe VIII (343 \rightarrow 508 $m\mu$) und X (323 \rightarrow 495 $m\mu$) andererseits.

Tabelle.

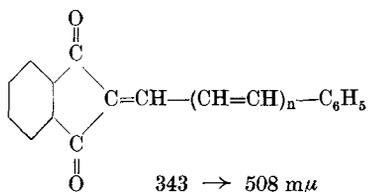
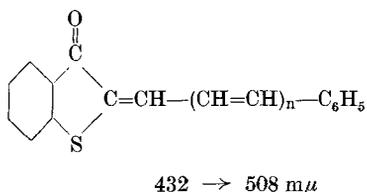
Verbindungsreihe	n	Lösungsfarbe	λ_{\max}	Δ	$\Delta i.D.$	Gesamteffekt	
 <p>I (aus Oxythionaphthen)</p>	0	gelb (Al)	432				
	1	gelb (Al)	456	24			
	2	goldgelb (Al)	469	13	} 13		
	3	hellrot (Al)	482	13			
	4	—	—	—			
5	weinrot (Eg)	508	(4+5):26	} 13	76		
 <p>II (aus Rhodaninsäure)</p>	0	blassgelb (Al)	374				
	1	grünlichgelb (Al)	399	25			
	2	goldgelb (Al)	424	25	} 25		
	3	orange (Al)	449	25			
 <p>III (aus Acetophenon)</p>	0	blassgelb (Al)	310				
	1	hellgelb (Al)	345	35			
	2	—	—	—			
	3	grünlichgelb (Al)	401	(2+3):56	} 28		
	4	—	—	—			
5	goldgelb (Al)	429	(4+5):28	} 14	119		
 <p>IV (aus Reihe XI mit Methylamin)</p>	0	blassgelb (Eg)	360				
	1	goldgelb (Eg)	397	37			
	2	goldgelb (Eg)	420	23	} 24		
	3	orange (Eg)	444	24			
	4	—	—	—			
5	rot (Eg)	483	(4+5):38	} 19	123		

<p>V</p>	<p>0 1 2 3 4 5</p>	<p>hellgelb goldgelb orange orangerot — rot</p>	<p>(Al) (Al) (Eg) (Eg) (Eg) (Eg)</p>	<p>379 417 450 483 — 515</p>	<p>38 33 33 (4+5):32</p>	<p>33 16</p>	<p>136</p>
<p>VI</p>	<p>0 1 2 3</p>	<p>goldgelb orange rotorange rot</p>	<p>(Eg) (Eg) (Eg) (Eg)</p>	<p>384 426 462 488</p>	<p>42 36 26</p>	<p>31</p>	<p>165</p>
<p>VII</p>	<p>0 1 2 3 4 5</p>	<p>farblos blassgelb grünlichgelb orange — rot</p>	<p>(Al) (Al) (Al) (Al) (Al) (Al)</p>	<p>301 345 383 414 — 466</p>	<p>44 38 36 (4+5):47</p>	<p>37 23,5</p>	<p>165</p>
<p>VIII</p>	<p>0 1 2 3 4 5</p>	<p>blassgelb grünlichgelb goldgelb rotorange rot weinrot</p>	<p>(Al) (Al) (Al) (Al) (Eg) (Eg)</p>	<p>343 389 428 465 497 508</p>	<p>46 39 37 32 11</p>	<p>38 21,5</p>	<p>165</p>
<p>(aus N-Methylchinaldiniumsalz)</p>	<p>(aus 2-Methyl-benzelenazol-jodäthylat)</p>	<p>(aus Cyanessigeste)</p>	<p>(aus Indandion)</p>				

Tabelle (Fortsetzung).

Verbindungsreihe	n	Lösungsfarbe	λ_{\max}	Δ	A.i.D.	Gesamteffekt
$\begin{array}{c} \text{HN}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{HN}-\text{C}=\text{O} \end{array}$ IX (aus Barbitursäure)	0	blassgelb (Eg)	331	44	}	
	1	grünlichgelb (Eg)	375			
	2	—	—	}	38	
	3	rot (Eg)	451			
	4	—	—			
5	blaurot (Eg)	503		21	172	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{N}-\text{C} \\ \quad \\ \text{N}=\text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ X (aus Phenylmethylpyrazolon)	0	gelb (Al)	323	47	}	
	1	orangegelb (Al)	370			
	2	orange (Al)	409	}	39,5	
	3	rot (Eg)	449			
	4	—	—			
5	weinrot (Eg)	495		23	172	
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_5\text{H}_3-\text{O} \\ \\ \text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{ClO}_4^-$ XI (aus 2-Methyl-4,6-diphenyl-pyrylium-sulfoacetat)	0	gelb (Eg)	458	48	}	
	1	rot (Eg)	506			
	2	rotviolett (Eg)	546	}	39,5	
	3	blau (Eg)	585			
	4	—	—			
5	grün (Eg)	652		33,5	194	

Besonders interessant ist die Gegenüberstellung der Reihen I und VIII:



Die Oxythionaphtenreihe scheint, wenigstens auf den ersten Blick, aus dem Rahmen zu fallen. Die Vinylensprünge sind erheblich kleiner als bei den Diphenylpolyenen und den Reihen III bis XI; sie machen bei den Gliedern $n = 2$ bis $n = 5$ nur 13 m μ aus. Ob von einer wirklichen Konstanz gesprochen werden darf, kann erst nach weiterem Ausbau der Reihe entschieden werden. Übrigens zeigen auch die bis jetzt vorliegenden vier Glieder der Rhodaninreihe drei gleiche Vinylensprünge von 25 m μ .

Nun weisen die Phenylmethine aus Oxythionaphten und Rhodaninsäure einen wesentlichen konstitutionellen Unterschied gegenüber den anderen Reihen auf. In den Reihen III bis XI werden mit dem ersten C-Atom der konjugierten Kette entweder ein Chromophorsystem und ein H verknüpft (Reihe III, IV, V, VI, XI) oder aber zwei Chromophore (Reihe VII, VIII, IX, X). Bei der Oxythionaphten- und Rhodaninsäurereihe aber wirken auf das erste C-Atom der Chromo-

O
||
phor -C- und das Auxochrom -S-, die beide in ein Ringsystem eingebaut sind.

Die tiefergehende theoretische Ausdeutung dieses bemerkenswerten Phänomens sowie diejenige der recht unterschiedlichen Empfindlichkeit der einzelnen Grundsysteme gegenüber der Verlängerung der Vinylenkette soll erst nach weiterem Ausbau des Gebietes erfolgen. Folgende Aufgaben werden zunächst zu erledigen sein: Aufbau von Reihen, welche dem Oxythionaphtentypus verwandt sind, wie etwa der Cumaranon- und Indoxylserie, und die Einbeziehung weiterer Chromophorsysteme. Wir bitten, uns die ungestörte Bearbeitung des Gebietes überlassen zu wollen.

Experimenteller Teil.

I. Kondensationsprodukte mit Oxythionaphten. Allgemeine Arbeitsweise: etwa $\frac{1}{2}$ Std. Erwärmen in Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Piperidin.

$n = 2$: 0,2 g Oxythionaphten; 0,2 g 5-Phenylpentadienal. Orangerote Blättchen (aus Alkohol). Smp. 153°. In H₂SO₄: violett.

C₁₉H₁₄OS Ber. C 78,57 H 4,86% Gef. C 78,75 H 4,89%

$n = 3$: 0,2 g Oxythionaphten; 0,3 g 7-Phenylheptatrienal. — Rotbraune Nadeln (aus Eisessig). Smp. 170°. In H_2SO_4 : blau.

$C_{21}H_{16}OS$ Ber. C 79,71 H 5,10% Gef. C 79,69 H 5,12%

$n = 5$: 0,2 g Oxythionaphten; 0,3 g 11-Phenylhendekapentaenal. — Dunkelbraune Nadeln (aus viel Eisessig). Smp. 212—213°. In H_2SO_4 : blaviolett.

$C_{25}H_{20}OS$ Ber. C 81,48 H 5,46% Gef. C 81,43 H 5,50%

II. Kondensationsprodukte mit Rhodaninsäure. $n = 2$: 0,5 g Rhodaninsäure; 0,9 g 5-Phenylpentadienal; 5 cm^3 Alkohol (90%); 1,5 g H_2SO_4 ; 1 Std. bei Wasserbadtemperatur. — Hellrote Kristalle (aus Eisessig). Smp. 218—219°. In H_2SO_4 : violett.

$C_{14}H_{11}ONS_2$ Ber. C 61,49 H 4,06% Gef. C 61,52 H 4,08%

$n = 3$: 0,25 g Rhodaninsäure; 0,35 g 7-Phenylheptatrienal; 1 cm^3 Essigsäureanhydrid; 3 Tropfen Piperidin; 1 Std. auf dem Wasserbad. — Dunkelrote Blättchen (aus Eisessig). Smp. 237—239°. In H_2SO_4 : blau.

$C_{16}H_{13}ONS_2$ Ber. C 64,17 H 4,37% Gef. C 64,30 H 4,42%

III. Kondensationsprodukte mit Acetophenon. $n = 3$: 0,2 g Acetophenon; 0,3 g 7-Phenylheptatrienal; in heissem Alkohol lösen, einige Tropfen 10-proz. Natronlauge zugeben; stehenlassen. — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). Smp. 120°. In H_2SO_4 : violett (rasch veränderlich).

$C_{21}H_{18}O$ Ber. C 88,07 H 6,33% Gef. C 87,95 H 6,44%

$n = 5$: 0,15 g Acetophenon, 0,2 g 11-Phenylhendekapentaenal; in ca. 50 cm^3 heissem Alkohol lösen, drei Tropfen 10-proz. Natronlauge zugeben, 10 Min. unter Rückfluss. — Orangerote Blättchen (aus Eisessig). Smp. 172—173°. In H_2SO_4 : violett (unbeständig).

$C_{25}H_{22}O$ Ber. C 88,71 H 6,56% Gef. C 88,61 H 6,72%

IV. N-Methyl-4,6-diphenyl-2-(ω -phenyl-polyen)-pyridinium-perchlorate. Allgemeine Arbeitsweise: Die analogen Pyryliumsalze (Reihe XI) in heissem Alkohol mit überschüssiger wässriger Methylaminlösung 2 Std. unter Rückfluss erhitzen, dann im Vakuum zur Trockne verdampfen und aus Alkohol umkristallisieren. Nähere Beschreibung erfolgt in anderem Zusammenhang.

V. Kondensationsprodukte mit N-Methylchinaldinium-methyl-sulfat. $n = 0$: 0,5 g Chinaldiniumsalz, 0,3 g Benzaldehyd, 1 cm^3 Essigsäureanhydrid, 0,5 cm^3 Pyridin, 1 Std. auf dem Wasserbad; in Alkohol aufnehmen; nach 2 Std. 5 cm^3 20-proz. $NaClO_4$ -Lösung zugeben. — Gelbe Nadeln (aus Eisessig).

$C_{18}H_{16}NClO_4$ Ber. C 62,50 H 4,66% Gef. C 62,31 H 4,76%

$n = 1$: Wie unter $n = 0$ aus 0,5 g Chinaldiniumsalz und 0,35 g Zimtaldehyd. — Dunkelgelbe Nadeln (aus Eisessig). Smp. 225—227°.

$C_{20}H_{18}NClO_4$ Ber. C 64,58 H 4,88% Gef. C 64,53 H 4,89%

$n = 2$: 0,5 g Chinaldiniumsalz, 0,3 g 5-Phenylpentadienal in heissem Alkohol lösen, 3 Tropfen Piperidin; 1 Std. auf dem Wasserbad; nach dem Erkalten $NaClO_4$ -Lösung zugeben. — Braunes Pulver (aus Alkohol). Smp. 227° (unscharf).

$n = 3$: Wie unter $n = 0$ aus 0,5 g Chinaldiniumsalz und 0,35 g 7-Phenylheptatrienal. — Rotbraune Nadeln. Smp. 222—224°.

$C_{24}H_{22}NClO_4$ Ber. C 67,98 H 5,23% Gef. C 68,22 H 5,32%

$n = 5$: 0,2 g Chinaldiniumsalz, 0,2 g 11-Phenylhendekapentaenal, 6 cm^3 Essigsäureanhydrid, 1 cm^3 Pyridin; 1 Std. auf dem Wasserbad. Dann weiter wie unter $n = 0$. — Braune Nadeln (aus Eisessig). Smp. 278—280° (u. Zers.).

VI. Kondensationsprodukte mit 2-Methyl-benz-selenazol-jodäthylat. Allgemeine Arbeitsweise: Komponenten in Alkohol mit einigen Tropfen Piperidin 1 Std. auf dem Wasserbad erhitzen. Überführung in das Perchlorat mit 20-proz. wässriger $NaClO_4$ -Lösung.

$n = 0$: 0,5 g 2-Methylbenzselenaazol-jodäthylat, 0,3 g Benzaldehyd. — Orangefarbene Nadeln (aus Eisessig). Smp. 237—238°.

$C_{17}H_{16}NSeClO_4$ Ber. C 49,45 H 3,9% Gef. C 49,59 H 4,13%

$n = 1$: 0,5 g Selenazolsalz, 0,3 g Zimtaldehyd. — Karminrote Nadeln (aus Eisessig). Smp. 219—220°.

$C_{19}H_{18}NSeClO_4$ Ber. C 51,98 H 4,13% Gef. C 51,91 H 4,20%

$n = 2$: 0,5 g Selenazolsalz, 0,4 g 5-Phenylpentadienal. — Dunkelbraune Kristalle. Smp. 198—200°.

$n = 3$: 0,5 g Selenazolsalz, 0,4 g 7-Phenylheptatrienal. — Schwarzes Pulver, schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Oberhalb 190° Zers.

VII. Kondensationsprodukte mit Cyanessigester. Allgemeine Arbeitsweise: Komponenten in abs. Alkohol, evtl. unter Erwärmen, lösen. Einige Tropfen Piperidin zugeben; stehenlassen.

$n = 2$: 0,7 g Cyanessigester, 1 g 5-Phenylpentadienal. — Gelbe Nadeln (aus abs. Alkohol). Smp. 137°. In H_2SO_4 : rot.

$C_{16}H_{15}O_2N$ Ber. C 75,85 H 5,96% Gef. C 75,66 H 5,98%

$n = 3$: 0,2 g Cyanessigester, 0,3 g 7-Phenylheptatrienal. — Rotbraune Blättchen (aus abs. Alkohol). Smp. 126°. In H_2SO_4 : rotviolett.

$C_{18}H_{17}O_2N$ Ber. C 77,38 H 6,13% Gef. C 77,50 H 6,14%

$n = 5$: 0,2 g Cyanessigester, 0,3 g 11-Phenylhendekapentaenal. — Violettbraune Blättchen (aus viel Alkohol). Smp. 160—162°. In H_2SO_4 : blau.

$C_{22}H_{21}O_2N$ Ber. C 79,72 H 6,38% Gef. C 79,91 H 6,58%

VIII. Kondensationsprodukte mit Indandion. Allgemeine Arbeitsweise: Komponenten in Eisessig 1 Std. auf dem Wasserbad erhitzen.

$n = 2$: 0,5 g Indandion, 0,6 g 5-Phenylpentadienal. — Orangerote Kristalle (aus Äthanol). Smp. 166—167°. In H_2SO_4 : violett.

$C_{20}H_{14}O_2$ Ber. C 83,88 H 4,93% Gef. C 84,09 H 5,02%

$n = 3$: 0,4 g Indandion, 0,4 g 7-Phenylheptatrienal. — Dunkelrote Nadeln (aus Eisessig). Smp. 169°. In H_2SO_4 : blau.

$C_{22}H_{16}O_2$ Ber. C 84,59 H 5,16% Gef. C 84,50 H 5,17%

$n = 4$: 0,4 g Indandion, 0,8 g 9-Phenylnonatetraenal. — Rotbraune Kristalle (aus Eisessig). Smp. 190°. In H_2SO_4 : grünstichig blau.

$C_{24}H_{18}O_2$ Ber. C 85,17 H 5,36% Gef. C 85,08 H 5,77%

$n = 5$: 0,3 g Indandion, 0,5 g 11-Phenylhendekapentaenal. — Violettbraune Kristalle (aus Eisessig). Smp. 210°. In H_2SO_4 : grünstichig blau.

$C_{26}H_{20}O_2$ Ber. C 85,67 H 5,53% Gef. C 85,72 H 5,54%

IX. Kondensationsprodukte mit Barbitursäure. Allgemeine Arbeitsweise: Komponenten in hinreichend heissem Alkohol lösen, einige cm^3 Eisessig und einige Tropfen Piperidin zugeben, $\frac{1}{2}$ Std. unter Rückfluss erhitzen.

$n = 3$: 0,2 g Barbitursäure, 0,3 g 7-Phenylheptatrienal. — Rotbraune Nadeln (aus Eisessig). Smp. 241—243°. In H_2SO_4 : blau.

$C_{17}H_{14}O_3N_2$ Ber. C 69,36 H 4,79% Gef. C 69,67 H 4,81%

$n = 5$: 0,2 g Barbitursäure, 0,2 g 11-Phenylhendekapentaenal. — Glänzende dunkelblaue Kristalle (aus Eisessig). Smp. 252—254°. In H_2SO_4 : grünstichig blau.

$C_{21}H_{18}O_3N_2$ Ber. C 72,81 H 5,23% Gef. C 72,90 H 5,29%

X. Kondensationsprodukte mit Phenylmethylpyrazolon. Allgemeine Arbeitsweise: Erhitzen der Komponenten in Essigsäureanhydrid.

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

$C_{21}H_{18}ON_2$ Ber. C 80,21 H 5,77% Gef. C 80,12 H 5,79%

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

$C_{23}H_{20}ON_2$ Ber. C 81,14 H 5,92% Gef. C 80,80 H 5,98%

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

$C_{27}H_{24}ON_2$ Ber. C 82,61 H 6,16% Gef. C 82,41 H 6,30%

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.).

$C_{29}H_{23}O_5Cl$ Ber. C 71,52 H 4,76% Gef. C 71,83 H 4,75%

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

$C_{31}H_{25}O_5Cl$ Ber. C 72,56 H 4,91% Gef. C 72,40 H 4,91%

$n = 5$: 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 Vinylhomologen 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).