

65,6 mg Substanz wurden unter Erwärmen in 30%iger Salpetersäure gelöst und nach Volhard titriert. Ber. 2,88 ml 0,1 n-AgNO₃, Gef. 2,80 ml.

C₁₀H₁₀ONClS (227,7) Ber.: C 52,74 H 4,43 N 6,15 S 14,08
Gef.: » 52,67 » 4,60 » 6,17 » 13,16

4-Oxo-2-äthyl-5,6-benzo-1,3-thiazin

Das vorstehend beschriebene Hydrochlorid wurde mit Benzol unter Zusatz von Natriumkarbonat und wenig Wasser geschüttelt. Hierbei ging die freie Base in Lösung. Sie blieb nach dem Abdampfen des Benzol als feste glasige Masse zurück und bildete nach dem Trocknen im Vakuum bei 55° ein in fein verriebenem Zustand gelbes Pulver. Die Substanz schmilzt unscharf zwischen 50 und 60°.

C₁₀H₉ONS. (191,2) Ber.: C 62,80 H 4,74 N 7,32 S 16,76
Gef.: » 62,13; 62,96 » 4,87; 5,60 » 7,70 » 16,53

1256. J. Eisenbrand

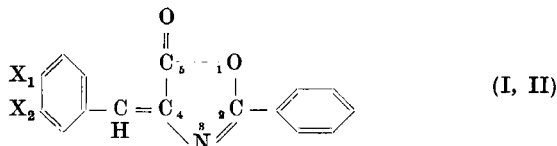
Über die Fluoreszenz der Kondensationsprodukte einiger aromatischer Aldehyde mit Hippursäure (Azlactone)

Aus dem Chemischen Untersuchungsamt des Saarlandes, Saarbrücken

(Eingegangen am 8. Mai 1953)

Aromatische Aldehyde kondensieren mit Hippursäure leicht zu Azlactonen substituierter Hippursäuren. Diese haben mannigfaltige Verwendung als Zwischenprodukte bei der Synthese physiologisch interessanter Substanzen gefunden, von denen eine der bekanntesten die Synthese des Tyroxins durch *Harington* und *Larger*¹⁾ ist.

Bei der Synthese gewisser anderer Azlactone machten wir nun die Beobachtung, daß sie in festem, kristallisiertem Zustand bei Bestrahlung mit filtriertem, ultraviolettem Licht der Quarzlampe (366 mμ) charakteristische grüne bis grüngelbe Fluoreszenzen besitzen. Es handelt sich dabei um folgende Verbindungen (I, II), welche von *George Larger*, *J. Eisenbrand*, *L. Eisenbrand* und *E. Schlittler*²⁾ dargestellt und beschrieben wurden:



Für I ist X₁ = OC₂H₅ X₁ = OCH₃ (siehe Tabelle 1, 3.)
Für II ist X₂ = OCH₃ X₂ = OC₂H₅ („ „ 1, 4.)

Um die Eigenart dieser Fluoreszenzen in ihrer Abhängigkeit von der Konstitution näher zu erforschen, wurden nun einige weitere verwandte Azlactone dargestellt. Man geht dabei nach dem Verfahren von *Plöchl*³⁾, welches von *Erlenmeyer jr.*⁴⁾ weiter ausgestaltet und von *Pschorr* und *Avenarius*⁵⁾ zur Darstellung verschiedener homologer Azlactone verwendet wurde⁶⁾, von aromatischen Aldehyden

¹⁾ *Harington* und *G. Barger*, *Biochem. J.* 21, 169 (1927).

²⁾ *G. Barger*, *J. Eisenbrand*, *L. Eisenbrand* und *E. Schlittler*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 66, 450 (1933).

³⁾ *Plöchl*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 16, 2815 (1883).

⁴⁾ *Erlenmeyer*, *Liebigs Ann. Chem.* 271, 163 (1892).

⁵⁾ *Pschorr* und *Avenarius*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 62, 321 (1929).

⁶⁾ Vgl. auch *H. E. Carter*, *Org. Reactions* III, 5 Azlactones.

Tabelle 1

1 Azlacton der	2 Formel	3 F. P.°	4 Äußeres	5 Farbe	6 Fluores- zenz	7 Intensität geschätzt	8 Fluoreszenzintensität			11 Summe
							blau	grün	rot	
Benzylidenhippursäure										
1. unsubstituiert ³⁾	$C_{18}H_{11}O_2N$	165/6	Nadeln	gelblich	weißl. gr.	mittel	3,5	14,6	1,9	21,8
2. 3,4-Dimethoxy- ⁷⁾	$C_{18}H_{15}O_4N$	152	Tafeln	gelb	gelbgrün	kräftig	6,8	33	3,4	42,0
3. 3-Methoxy-4-äthoxy- ²⁾	$C_{19}H_{17}O_4N$	162/3	rhomb. Platten, Nadeln	gelb	grün	leuchtend	13,7	110	6,2	129,9
4. 3-Äthoxy-4-methoxy- ²⁾	$C_{19}H_{17}O_4N$	180/1		gelb	grün	leuchtend	—	—	—	—
5. 3,4-Methylenedioxy- ⁷⁾	$C_{17}H_{11}O_4N$	197	Nadeln	gelb	gelbgrün	sehr stark	7,1	274	46,7	327,8
6. 3-Methoxy-4-acetoxy- ⁸⁾	$C_{19}H_{15}O_5N$	194/5	Kristalle	goldgelb	weißl. gr.	schwach	0,5	1,1	0,1	1,7
7. p-Dimethylamino- ⁹⁾	$C_{18}H_{16}O_2N_2$	212	Blättchen, Nadelchen	rot	rot	leuchtend	2,1	1,2	46	49,3
8. Cynamyliden- ¹⁰⁾ -Hippursäure	$C_{18}H_{13}O_4N$	152	Nadeln	orange	—	schwach	0,5	1,3	0,5	2,3
9. Furfuryliden- ¹¹⁾ -	$C_{14}H_9O_3N$	171	Nadeln	goldgelb	—	fast null	1,1	1,3	0,8	3,2
10. Pyrenyliden- ¹²⁾ -	$C_{26}H_{15}O_2N$	262	Nadeln	rot	hellrot	leuchtend	3,4	3,3	33	39,7

⁷⁾ Kroypp und Decker, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 1184 (1909).

⁸⁾ Mauthner, Liebigs Ann. Chem. 390, 372 (1912).

⁹⁾ W. Schueler und S. C. Wang, J. Amer. chem. Soc. 92, 2220 (1950).

¹⁰⁾ Erlenmeyer und Kunlin, Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 384 (1902); Liebigs Ann. Chem. 307, 163 (1899).

¹¹⁾ Erlenmeyer und Stadlen, Liebigs Ann. Chem. 337, 283 (1904).

¹²⁾ Lettré, Buchholz und Fernholz, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 267, 108 (1941).

und Hippursäure aus, welche man in molaren Verhältnissen mit Überschuß an Essigsäureanhydrid und mit einem Mol wasserfreiem Natriumazetat auf dem Wasserbad kondensiert.

Folgende Aldehyde wurden zur Darstellung verwendet: Benzaldehyd, Veratrumaldehyd (3, 4-Dimethoxybenzaldehyd), 3-Äthoxy-4-methoxybenzaldehyd, 3-Methoxy-4-äthoxybenzaldehyd, Vanillin, p-Dimethylaminobenzaldehyd, Zimtaldehyd, Furfurol, 3-Pyrenaldehyd.

Die nel entstehende Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die Eigenschaften der untersuchten Azlactone und ihr Fluoreszenzverhalten im festen Zustand.

Die einzelnen Azlactone sind dabei in Spalte 1 mit den Nummern 1. bis 10. versehen, in Spalte 2 sind sie als Derivate der entsprechenden einfachen oder substituierten Hippursäuren aufgeführt, z. B. ist 2. als Azlacton der 3,4-Dimethoxybenzylidenhippursäure, abgeleitet von dem 3,4-Dimethoxybenzaldehyd, bezeichnet. Diese Nomenklatur wurde durchweg angewandt, da sie die Herkunft aus dem entsprechenden Aldehyd leicht erkennen läßt. Die andere Art der Nomenklatur geht davon aus, daß durch die Azlactonbildung ein Oxazonring entsteht. Dieser mittlere Ring (siehe Formel I und II) wird, wie oben ersichtlich, numeriert und das Azlacton 2. würde dann die Bezeichnung 2-Phenyl-4-(3,4-dimethoxybenzyl)-oxazon (5) tragen. Spalte 2 enthält die Bruttoformel, Spalte 3 den Schmelzpunkt, Spalten 4, 5 die äußere Beschreibung der Kristalle, die Spalten 5—11 werden im folgenden Text erläutert.

Aus ihnen kann man folgendes ersehen: Wie die visuelle Beobachtung (Spalte 6, 7) ergibt, liegen große Unterschiede im Fluoreszenzvermögen der einzelnen untersuchten Azlactone vor, und zwar sowohl hinsichtlich der Fluoreszenzfarbe als auch hinsichtlich der Fluoreszenzstärke. Substitution des Benzaldehyds mit 2 CH_3O -Gruppen führt zu erheblicher Fluoreszenzverstärkung (2). Die Fluoreszenz nimmt weiter zu bei Einführung einer $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ -Gruppe statt einer CH_3O -Gruppe. Im Kondensationsprodukt mit Piperonal (5.) steigert sich die Fluoreszenzhelligkeit noch weiter. Die Methylendioxygruppe ist also ganz besonders wirksam. Andererseits schwächt Zwischenschaltung einer Doppelbindung (8.), wenn statt Benzaldehyd Zimtaldehyd verwendet wird, das Fluoreszenzvermögen stark. Auch Ersatz des Benzolringes durch einen Furanring vernichtet das Fluoreszenzvermögen fast völlig (9.), hierbei wird statt Benzaldehyd Furfurol verwendet. Bei sämtlichen bisher untersuchten Substanzen liegt gelbe Farbe (Spalte 5.) und gelbe bis gelbgrüne Fluoreszenz vor, bei dem Kondensationsprodukt mit Zimtaldehyd ist die Farbe orange und die Fluoreszenz schwach ziegelbraun. Der Übergang zum Dimethylaminobenzaldehyd ergibt ein Kondensationsprodukt mit schöner Rotfluoreszenz. Diese ähnelt der, welche das Azlacton aus Pyrenaldehyd (10.) zeigt¹³). Zur besseren Klarstellung der Intensität dieser Fluoreszenzen wurden nun noch vergleichende Intensitätsmessungen im blauen, grünen und roten Teil des Spektrums nach der von J. Eisenbrand und G. Siewert¹⁴) beschriebenen Methode durchgeführt. Diese arbeitet mit relativ geringer Auflösung durch 3 Lichtfilter L_1 , L_2 , L_3 mit den Filterschwerpunkten 480 $m\mu$, 530 $m\mu$, 615 $m\mu$. Hierdurch wird jedoch der blaue, grüne und rote Spektralanteil der Fluoreszenz für unsere Zwecke in seiner Intensität genügend genau charakterisiert und andererseits eine große Lichtstärke erreicht, die auch noch schwache Fluoreszenzen vergleichen läßt. Als Photometer dient das Pulfrich-Photometer. Die Umrechnung erfolgt wie früher (loc. cit.) angegeben auf das energiegleiche Spektrum mit Hilfe einer Nitralampeneichung und den Faktoren 0,55 für blau, 1,0 für grün und 1,95 für rot (siehe Tabelle 1, Spalte 8, 9, 10). Die immer gleiche Ein-

¹³) Dieses Azlacton wurde mir freundlicherweise für unsere Fluoreszenzuntersuchungen von Herrn Professor Lettré zur Verfügung gestellt, wofür ihm auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

¹⁴) J. Eisenbrand und G. Siewert, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 272/44, 428 (1934).

stellung und dadurch die Vergleichbarkeit mit anderen Fluoreszenzen ergibt sich durch Bezug auf eine Uranglasscheibe, deren Grünwert gleich 100 gesetzt wird. Auf diesen Grünwert wird die Nitrallampe in ihrer Intensität mit Lichtfilter L_2 eingestellt, und dieser Wert wird dann gleich 100 gesetzt. Die Spalten 8, 9, 10 der Tabelle 1 ergeben somit ein ausreichend genaues Bild des Intensitätsverlaufes der einzelnen Fluoreszenzen in den verschiedenen Spektralbereichen. Sie ergänzen damit das aus den Spalten 6 und 7 durch rein okulare Beobachtung gewonnene Bild nach der quantitativen Seite hin. Vergleicht man den Spektralverlauf des am stärksten fluoreszierenden Azlactons aus Piperonal und Hippursäure (5.) mit dem der Uranglasscheibe, so ergibt sich eine weitgehend ähnliche Intensitätsverteilung mit einem Maximum im Grün. Andererseits besitzt die Uranscheibe für $366\text{ m}\mu$ eine Extinktion von etwa 0,6; sie absorbiert dieses Licht nicht völlig. Für die festen Azlactone erhält man nun bei Summierung der 3 Spektralgebiete die in der letzten Spalte (11) der Tabelle 1 verzeichneten Summen der Fluoreszenzintensitäten.

Diese stellen zwar willkürliche, aber größenordnungsmäßig brauchbare Vergleichszahlen dar. Insbesondere ist bei den Rotfluoreszenzen zu beachten, daß sich hier noch infrarote Anteile anschließen können, wodurch bei Azlacton 7. und 10. die Fluoreszenzintensitäten größer werden können. Für Azlacton 4. waren keine für die Messung ausreichenden Mengen mehr vorhanden. Wie die rein visuelle Beobachtung (Spalten 6 und 7) jedoch zeigt, dürften die Fluoreszenzstärken und ihre spektrale Verteilung nicht wesentlich von denen des Azlactons 3. verschieden sein. Im ganzen bestätigt sich wieder, daß, wie bereits aus Spalten 6 und 7 qualitativ ersichtlich war, auch quantitativ die Reihenfolge der intensitätsverstärkenden und -schwächenden Einflüsse vorhanden ist.

Die Lichtabsorption dieser Azlactone wurde im langwelligen Spektralteil bisher noch nicht untersucht, während im kurzwelligen Gebiet Messungen von *W. Schueler* und *S. C. Wang*⁹⁾ vorliegen. Wie schon die intensiven Farben der untersuchten Verbindungen vermuten lassen (Tabelle 1, Spalte 5), müssen hier sehr hohe Lichtabsorptionen vorliegen. Unsere Untersuchungen, die ausführlich an späterer Stelle veröffentlicht werden sollen, haben das bestätigt. Für hier genügt es mitzuteilen, daß die molekularen Extinktionskoeffizienten (gemessen in Xylollösung) bei fast allen Azlactonen im Spektralgebiet von $366\text{ m}\mu$ erheblich über $\epsilon = 10000$ liegen. Lediglich Azlacton 7. besitzt einen Extinktionskoeffizienten von der Größenordnung $\epsilon = 3000$ an dieser Spektralstelle, da das eigentliche Maximum mit $\epsilon = 10000$ erst im blauen Spektralbereich liegt. Aus der Größe dieser Lichtabsorptionskoeffizienten ergibt sich sofort, daß die Kristalle dieser Azlactone bereits in einer Schicht von $1/1000$ bis $1/10000\text{ cm}$ praktisch das ganze UV-Licht von $366\text{ m}\mu$ absorbieren. Dies läßt sich auch im Fluoreszenzmikroskop sehr schön sichtbar machen durch Vergleich der Aufnahme mit sichtbarem (Abb. 1) und mit Fluoreszenzlicht (Abb. 2). Aus letzterer ersieht man bei Betrachtung besonders der kleineren Kristalle, daß das Innere der Kristalle völlig dunkel bleibt und nur eine dünne Oberflächenschicht fluoresziert¹⁵⁾.

Wie sich aus den Lichtabsorptionskoeffizienten also ergibt, wird bei sämtlichen Azlactonen die eingestrahlte Energie praktisch vollkommen absorbiert. Ihre Umwandlung in Fluoreszenz ist dagegen sehr verschieden und von der Konstitution abhängig, wie dies die Spalten 8 bis 11 der Tabelle 1 deutlich zeigen.

Diskussion der Versuchsergebnisse

Auf Grund dieser Ergebnisse erhebt sich die Frage, worauf die großen Unterschiede in der Fluoreszenzausbeute bei praktisch gleicher, sehr großer Lichtabsorption zurückzuführen sind. In einer früheren Veröffentlichung¹⁶⁾ wurde bereits dargelegt, daß 1. Ringschluß und 2. Konjugation ausschlaggebend an der

¹⁵⁾ Ich verdanke diese Aufnahme mit dem Fluoreszenzmikroskop dem Entgegenkommen von Herrn Dr. *Freund* bei der Firma *Leitz*, Wetzlar, wofür ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen möchte.

¹⁶⁾ Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 47, 215 (1951).

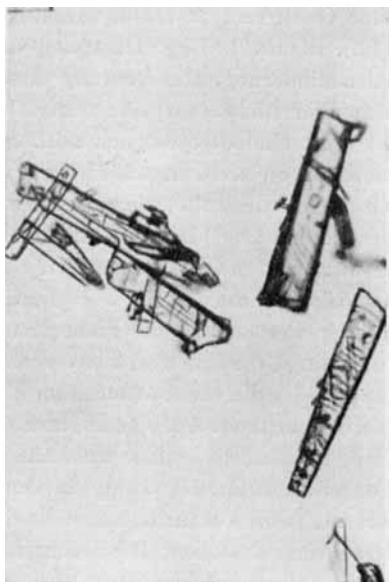


Abb. 1. Azlacton 3.)
Beleuchtung Nitralampe
Vergrößerung 24-fach*)

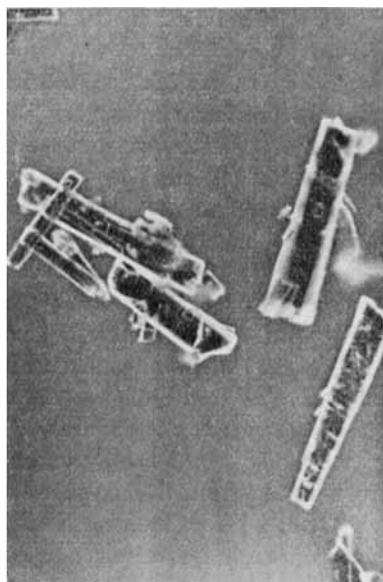


Abb. 2. Azlacton 3.)
Beleuchtung UV.-Licht
Vergrößerung 24-fach*)

Entstehung von Fluoreszenzen organischer Stoffe beteiligt sind, und daß als Drittes nach *Th. Förster*¹⁷⁾ eine ebene Anordnung der Atome im Molekül vielfach der Entstehung starker Fluoreszenzen günstig ist.

Die beiden ersten Bedingungen sind bei allen untersuchten Azlactonen erfüllt, da in allen Fällen durchkonjugierte Systeme mit einer ausreichenden Zahl von Doppelbindungen vorliegen (vgl. Formel I und II). Die dritte Bedingung der flächenhaften Anordnung des Moleküls erfüllen offenbar nur die Azlactone 1. bis 5. und 7. und 10. Die grün fluoreszierenden Azlactone 1. bis 5. lassen aus den Zahlen der Tabelle 1, Spalten 8—11, ein schrittweises Anwachsen der Fluoreszenzintensität erkennen. Es ist bemerkenswert, daß die Einführung der beiden OCH_3 -Gruppen bereits eine kräftige Zunahme der Fluoreszenz bedingt (2.). Der Übergang zu einer OC_2H_5 -Gruppe wird noch stärker wirksam (3., 4.). Am stärksten wirkt aber die Methylenedioxygruppe (5.). Es ist nicht einzusehen, wie nach einer alten Theorie der den auxochromen entsprechenden auxofluoren Gruppen die Methylenedioxygruppierung stärker wirksam sein soll als zwei einzelne OCH_3 -Gruppen in vicinaler Stellung. Denn die Lichtabsorption erleidet dadurch, wie aus vielen Beispielen bekannt ist, keine größenordnungsmäßige Zunahme. Die Vorstellung der stärkeren flächenhaften Verfestigung des Moleküls durch die Methylenedioxygruppe im Vergleich zu zwei OCH_3 -Gruppen kann dagegen die starke Fluoreszenzzunahme beim Übergang von 2. nach 5. erklären. Die Fluoreszenz wird andererseits durch Sub-

¹⁷⁾ Fluoreszenz organischer Verbindungen, Göttingen, *Vandenhoeck und Ruprecht* (1951).

*) Die ursprünglich angefertigten Mikrophotogramme hatten die Vergrößerung 33-fach.

stitution mit acetyliertem OH, selbst wenn eine OCH_3 -Gruppe schon vorhanden ist (Azlacton aus Vanillin) stark geschwächt (6.). Ebenso bedingt Übergang von Benzaldehyd zu Zimtaldehyd starke Fluoreszenzminderung. Die Deutung dieser starken Fluoreszenzminderungen trotz ausreichender Lichtabsorption dürfte im Falle der acetylierten OH-Gruppe noch nicht ganz eindeutig möglich sein. Sie könnte in einer Analogie zu den Fluoreszenzlöschungen z. B. in wäßrig-methylalkoholischen Lösungen von Chininsulfat durch organische Stoffe, wie z. B. Phenol oder Hydrochinon¹⁸⁾, gesucht werden. Allerdings löschen bei Chininsulfat nicht nur OH-haltige Substanzen, sondern auch solche mit verätherten OH-Gruppen, wie z. B. Anisol oder Hydrochinondimethyläther, nicht dagegen solche mit acetylierten OH-Gruppen. Jedoch konnte in letzter Zeit gezeigt werden, daß die Fluoreszenzlöschung sehr stark individuellen Einflüssen unterliegt, die mit dem Fluoreszenzstoff wechseln¹⁹⁾, oder die acetylierte OH-Gruppe stört die ebene Anordnung des Moleküls und vernichtet dadurch die Fluoreszenzmöglichkeit. Auch beim Azlacton aus Zimtaldehyd sind beide Deutungen möglich, jedoch liegt es hier wohl näher, anzunehmen, daß die flächenhafte Anordnung durch die zusätzliche Doppelbindung nach Art möglicher Cis-Trans-Isomeren gestört ist. Beim Furanring an Stelle des Benzolringes kann man folgende Analogiebetrachtung anstellen: Die leuchtende Fluoreszenz von Chininsulfat in wäßrig-methylalkoholischen Lösungen wird durch Furan gelöscht, dagegen nicht durch Benzol und Toluol¹⁹⁾. Da wohl hier kaum angenommen werden kann, daß die flächenhafte Anordnung der Moleküle anders ist als im Benzaldehyd, so dürfte hier wohl eine innermolekulare Fluoreszenzlöschung die wahrscheinlichste Erklärung sein. Das von dem Verhalten entsprechender Benzolderivate abweichende Verhalten von Furanabkömmlingen auf dem Gebiet der Fluoreszenzlöschung findet seine Parallele in den Ergebnissen von Infrarotmessungen von E. Lippert und R. Mecke²⁰⁾. Die genannten Autoren stellen fest, daß Furan und Furfurol keinen rein aromatischen, sondern einen „hyperaromatischen“ Charakter haben, d. h., daß sie einen geringeren Sättigungscharakter als die aromatischen Verbindungen besitzen. Andererseits nimmt¹⁹⁾ das Lösungsvermögen von aromatischen Verbindungen für die Fluoreszenz des Chininsulfates mit Zunahme des ungesättigten Charakters der Löscher zu.

Abschließend sei noch kurz auf folgenden Zusammenhang hingewiesen: Plöchl³⁾ hat bekanntlich seinerzeit die Azlactonkondensation entdeckt bei dem Versuch, die Perkinsche Zimtsäuresynthese auf die Herstellung von Amino- und Zimtsäuren anzuwenden. Dementsprechend unterscheidet sich auch der Reaktionsansatz zur Herstellung der Azlactone, abgesehen von der Verwendung von Hippursäure statt Essigsäure und der Anwendung niedrigerer Kondensationstemperaturen, nicht von dem der Perkinschen Synthese. Während aber bei der Azlactonbildung sich ein durchlaufend konjugiertes System von 8 Doppelbindungen und einer weiteren dazu „gekreuzten“ mit insgesamt 3 Ringen ausbildet, die im festen Zustand offenbar bei einer großen Anzahl von Azlactonen in eine ebene Anordnung, die zur

¹⁸⁾ J. Eisenbrand, Z. physik. Chm. Abt. B 22, 145 (1933).

¹⁹⁾ J. Eisenbrand, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 55, 374 (1951).

²⁰⁾ E. Lippert und R. Mecke, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 55, 366 (1951).

Fluoreszenzfähigkeit führt, übergeht, entsteht dagegen bei der Perkinischen Zimtsäuresynthese nur eine einzige zum Ring in Konjugation stehende zusätzliche Doppelbindung. Eine wesentliche Lichtabsorptionserhöhung im langwelligen Ultraviolett wird dadurch nicht erreicht, ebensowenig wie eine ebene Fixierung des Moleküls. Daher fluoresziert Zimtsäure im Gegensatz zu den beschriebenen Azlactonen bei Bestrahlung mit langwelligem Ultraviolett praktisch nicht. Dies ändert sich sofort, wenn man substituierte Zimtsäuren durch Ringschluß in Cumarinderivate überführt und dadurch genügende Lichtabsorption, weitere Konjugation und ebene Anordnung der Atome im Molekül erzielt. Man erhält dann auch hier starke Fluoreszenzen.

Über die analytische Verwendung der aufgefundenen Fluoreszenzen von Azlactonen zum Nachweis der oben aufgeführten Aldehyde soll später berichtet werden.

1257. L. Hörhammer und R. Hänsel

Zur Analytik der Flavone

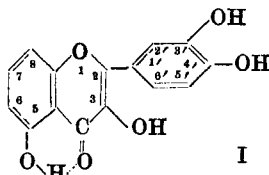
III. Über die Spezifität des Tauböck-Tests

Aus dem Institut für Pharmazeutische Arzneimittellehre der Universität München

Direktor: Prof. Dr. L. Hörhammer

(Eingegangen am 26. Mai 1953)

Nach den Angaben *C. W. Wilsons*¹⁾ und *K. Tauböcks*²⁾ soll die Farbreaktion auf Flavonole mit Borsäure und Oxal- bzw. Zitronensäure spezifisch die 4-Keto-5-Oxygruppierung im Molekül (I) anzeigen, während die 3-Oxy-4-Ketogruppe nicht reagiert. Gestützt auf diese Angaben hatten wir früher³⁾ einen unserer schön kristallisierenden Borkomplexe in diesem Sinne formuliert.



Die Bevorzugung des Hydroxyls am C_5 unter Bildung sechsgliedriger Chelatringe stand aber in einem merkwürdigen Gegensatz zu dem Verhalten des Zirkonions bei der Chelierung⁴⁾. Zr^{+4} bildet unter Ersatz des Protons am C_3 recht stabile Komplexe; steht wegen Substitution das Hydroxyl am C_3 zur Komplexbildung nicht zur Verfügung, so bilden sich relativ unbeständige metallhaltige Sechsringe. Offenbar ist die geringe Azidität des am C_5 haftenden Hydroxyls (Wasserstoffbrücke) für die Komplexbildung mit Zr^{+4} ungünstig, da das stark haftende Proton ersetzt werden muß und die freie Energie der Komplexbildung entsprechend kleiner ist.

Die Existenz einer innermolekularen Wasserstoffbrücke kann aus mehreren

¹⁾ *C. W. Wilson*, J. Amer. chem. Soc. 61, 2303 (1939).

²⁾ *K. Tauböck*, Naturwissenschaften 30, 439 (1942).

³⁾ *L. Hörhammer, R. Hänsel und F. Strasser*, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 285/57, 286 (1952).

⁴⁾ *L. Hörhammer und R. Hänsel*, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 285/57, 438 (1952).