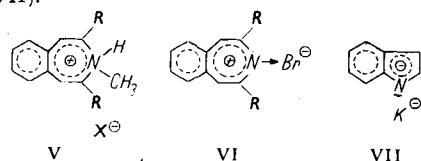


Elektronenaufnahme von einem nucleophilen Metall-Kation (z. B.  $K^+$  im Pyrrol-Kalium) das relativ stabile Pyrrol oder Indol-Anion (VII).



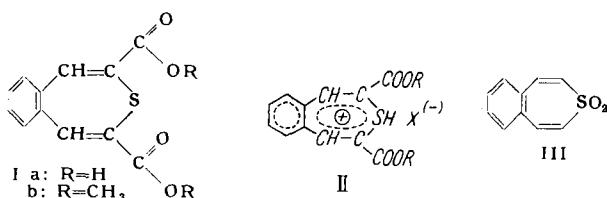
Eingegangen am 12. Juli 1956 [Z 366]

### Ein Schwefel-haltiges ungesättigtes 7-Ring-System

Von Prof. Dr. K. DIMROTH und Dipl.-Chem. G. LENKE

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

Im Zusammenhang mit der Synthese Stickstoff-haltiger ungesättigter Siebenringe<sup>1)</sup>, wurde die Schwefel enthaltende isologe Verbindung, die bereits G. P. Scott<sup>2)</sup> dargestellt hatte, von uns näher untersucht. Scott beschreibt die durch Hinsberg-Kondensation<sup>3)</sup> aus o-Phthalaldehyd und Thioglykol-diessigsäureester entstandene orangefarbene Säure Ia als instabilen Stoff, der besonders in Lösung außerordentlich rasch in die Naphthalin-2,3-dicarbonsäure übergeht, wobei anscheinend gleichzeitig Schwefel gebildet wird. Es ist ihm nicht gelungen, ein genaues Absorptionspektrum zu messen, oder irgendwelche Derivate herzustellen, weil der Stoff sich zu rasch verändert.



Wir haben gefunden, daß man die Säure Ia entweder durch vorsichtiges Einwirken von Diazomethan oder durch Behandeln mit Thionylchlorid und nachfolgende Umsetzung mit Pyridin-Methanol sehr glatt in ihren Dimethylester Ib (Fp 95–97 °C) überführen kann, der – ebenso wie der auf dem 2. Weg mit Äthanol-Pyridin hergestellte Diäthylester (Fp 76 °C) – sehr viel stabiler ist. Eine alkoholische Lösung hat sich selbst nach 24-tägigem Stehen nur ein wenig unter Bildung des Naphthalin-Derivates zerstellt. Rasch allerdings tritt die Zersetzung in alkalischer Lösung ein; hierbei verlieren alle diese Substanzen Schwefel; die konzentrierte Lösung färbt sich allmählich tiefrot. Beim Ansäuern scheidet sich ein Niederschlag ab, aus dem sich die Naphthalin-2,3-dicarbonsäure isolieren läßt. Bei der thermischen Zersetzung gewinnt man neben den Naphthalin-Derivaten glatt elementaren, rhombischen Schwefel.

Nach alledem scheint sich die Substanz I im Gegensatz zu ihrem Stickstoff-Isologen<sup>1)</sup> nicht wie eine aromatische Verbindung zu benehmen. Hierfür spricht auch die große Reaktionsfähigkeit der Doppelbindungen, die, wie bei anderen Styrol-Abkömlingen, glatt ein oder zwei Mol Diazomethan addieren und Pyrazolin-Derivate mit relativ fest gebundenem Schwefel liefern.

Und doch ist dieser Schluß falsch: Sorgt man nämlich dafür, daß durch Bindung von Elektronen dem ungesättigten Siebenring Elektronen entzogen werden, dann erhält man auch hier ein durchaus stabiles Kation II, das in seinem Verhalten dem Azatropylium-Kation weitgehend ähnlich ist. So läßt sich der Ester Ib ohne Veränderung in konz. Schwefelsäure lösen und durch Eiswasser wieder ausfällen. Diese und einige andere Reaktionen, über die an anderer Stelle berichtet wird, zeigen, daß der ungesättigte Schwefel enthaltende 7-Ring trotz größerer Raumfüllung des S gegenüber dem N<sup>1)</sup> oder C-Atom<sup>4)</sup> und trotz der andersartig aufgebauten Elektronenschale durchaus noch in der Lage ist, aromatische Eigenschaften anzunehmen; sie sind allerdings gegenüber dem Azaisogen deutlich schwächer ausgeprägt. Noch ungünstiger scheinen die Verhältnisse bei dem kürzlich von Truce und Lotspeid<sup>5)</sup> dargestellten ungesättigten 7-Ring-sulfon III zu liegen, da dort die Forderung ebener Struktur des Ringes noch weniger als beim Thioäther I erfüllt ist; die SO<sub>2</sub>-Gruppe bildet zudem eine Art Elektronensperre.

Eingegangen am 12. Juli 1956 [Z 365]

<sup>1)</sup> Vgl. die vorhergehende Mitteilg. K. Dimroth u. H. Freyschlag, diese Ztschr. 67, 518 [1956].

<sup>2)</sup> G. P. Scott, J. Amer. chem. Soc. 75, 6332 [1953].

<sup>3)</sup> O. Hinsberg, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 901 [1910].

<sup>4)</sup> W. von E. Doering u. L. H. Knox, J. Amer. chem. Soc. 74, 5683 [1952].

<sup>5)</sup> W. E. Truce u. F. J. Lotspeid, J. Amer. chem. Soc. 78, 848 [1956].

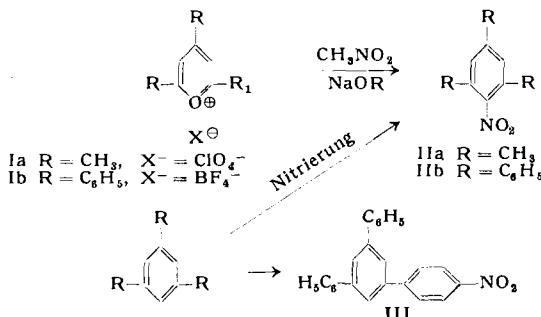
### Aromatische Nitro-Verbindungen aus Pyrylium-Salzen

Von Prof. Dr. K. DIMROTH und Dr. G. BRÄUNIGER

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

Pyrylium-Salze, die an den Stellen 2, 4 und 6 Alkyl- oder Arylgruppen tragen, setzen sich mit nucleophilen Reagentien unter Öffnung des Oxonium-Ringes und u. U. unter Bildung eines neuen Ringes um: Man erhält mit Hydroxyl-Ionen die Pseudobasen<sup>1)</sup> („Pyranhydride“), mit Sulfiden Thiopyrylium-Salze<sup>2)</sup>, mit Ammoniak Pyridin-Derivate<sup>3)</sup>, mit Anilin, Phenylhydrazin, Benzylamin usw. substituierte Pyridinium-Verbindungen, die sich z. T. durch reeht eigenartige physikalische und chemische Eigenschaften auszeichnen<sup>4)</sup>.

Wir haben gefunden, daß sich Pyrylium-Salze, wie 2,4,6-Trimethyl-pyrylium-perchlorat oder 2,4,6-Triphenyl-pyrylium-fluorborat sehr glatt mit Nitromethan-Natrium umsetzen und bei Einwirken von einem weiteren Mol Alkali in guter Ausbeute (80–90%) Nitrobenzol-Derivate liefern. Aus dem 2,4,6-Trimethyl-pyrylium-perchlorat Ia erhält man Nitromesitylen IIa vom Fp 41–42 °C. 2,4,6-Triphenylpyrylium-fluorborat Ib liefert bei der Nitromethan-Reaktion Triphenyl-nitro-benzol IIb vom Fp 144–145 °C, das durch Reduktion ein Triphenylanilin vom Fp 123–124,5 °C ergibt. Beide Stoffe sind identisch mit Verbindungen, die Vorländer<sup>5)</sup> durch direkte Nitrierung und nachfolgende Reduktion von symmetrischem Triphenylbenzol erhielt. Auf Grund langwieriger Abbauversuche schrieb Vorländer dem Nitrokörper die Struktur III zu. Unsere unabhängige Synthese beweist jedoch, daß die direkte Nitrierung trotz sterischer Hinderung den trisubstituierten Benzol-Kern substituiert und zu IIb führt.



Durch diese Synthese lassen sich sonst schwer zugängliche aromatische Nitro- und Amin-Verbindungen und alle ihrer Umwandlungsprodukte darstellen, zumal viele Pyrylium-Verbindungen durch Aufbaureaktionen aus kleineren Bruchstücken oft leicht zugänglich sind. Sie erlaubt auch markierten Kohlenstoff durch den Nitromethan-Rest in den Benzol-Kern an genau definierter Stelle einzuführen. Wir sind damit beschäftigt, die Nitromethan-Reaktion noch auf andere nucleophile Agentien zu übertragen, mit denen entweder ausgehend von Pyrylium-Salzen oder von Glutaconaldehyd (aus Pyridin) aromatische Systeme aufgebaut werden können.

Eingegangen am 12. Juli 1956 [Z 364]

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung unserer Untersuchungen.

### Reaktion aliphatischer Amine mit wasserfreiem FeCl<sub>3</sub>

Von Prof. Dr. H. v. DOBENECK und Dr. W. LEHNERER

Weitz und Mitarbeiter<sup>1)</sup> haben gefunden, daß sich sek. und tert. aromatische Amine mit oxydierend wirkenden Metallhalogeniden zu Aminiumsalzen umsetzen lassen. So bildet sich z. B. aus Tri-tolylamin mit FeCl<sub>3</sub> das tiefblaue Tritolylaminium-tetrachloroferrat (III). Eine entsprechende Reaktionsweise wurde bei aliphatischen Aminen nicht für möglich gehalten.

Wir stellten fest, daß sich auch aliphatische Amine zu offenbar ähnlich gebauten Salzen umsetzen lassen. Versetzt man die

<sup>1)</sup> W. Schneider u. F. Seebach, Ber. dtsc. chem. Ges. 54, 2285 [1921].

<sup>2)</sup> R. Wizinger u. P. Ullrich, Helv. Chim. Acta 39, 207, 317 [1956].

<sup>3)</sup> A. Bayer u. J. Piccard, Liebigs Ann. Chem. 384, 208 [1911].

<sup>4)</sup> W. Schneider u. W. Riedel, Ber. dtsc. chem. Ges. 74, 1252 [1941]; K. Dimroth, S.-B. Ges. Beförd. ges. Naturwiss., Marburg 76, 3 [1953].

<sup>5)</sup> D. Vorländer, Z. physik. Chem. 105, 245 [1923]; D. Vorländer, E. Fischer u. H. Wille, Ber. dtsc. chem. Ges. 62, 2836 [1929].

<sup>6)</sup> Diese Ztschr. 66, 670 [1954].