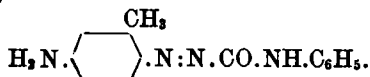


Natronlauge, bis sich alles Zinnhydroxyd wieder gelöst hatte, und fälten durch Durchsaugen von Luft allmählich das gesuchte

2-Methyl-4-amidobenzol-azo-formanilid,



Es bildete nach dem Umkrystallisieren dunkelrote Nadeln mit grünlichem Oberflächenreflex und schmolz bei 137°.

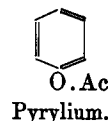
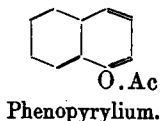
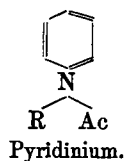
0.0905 g Sbst.: 17.4 ccm N (19°, 750 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>4</sub>. Ber. N 22.04. Gef. N 21.77.

#### 546. H. Decker und Th. von Fellenberg: Synthese von Derivaten des Phenopyryliums.

(Eingegangen am 15. August 1907.)

Seitdem in den Xanthyliumsalzen von Hewitt und Werner die Isologen der Acridiniumsalze erkannt worden sind, in denen der vierwertige Sauerstoff die Rolle des fünfwertigen Stickstoffs spielt, ist es vom Standpunkte der Oxoniumtheorie zu erwarten, daß auch die Sauerstoffisologen der quartären Salze des Pyridins und Chinolins, die Pyrylium-<sup>1)</sup> und Phenopyryliumsalze, existieren werden.



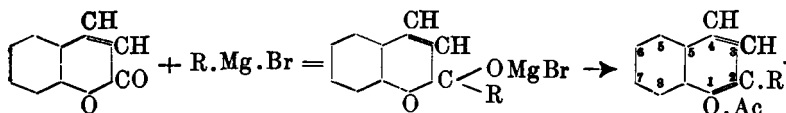
Ja, die größere Basizität des Chinolins, im Vergleiche mit dem Acridin, sprach dafür, daß diese Salze gegen Wasser und feuchte Luft verhältnismäßig beständiger als Xanthyliumsalze sein würden.

Es ist uns nun gelungen, durch Anwendung der von Bünzly und Decker<sup>2)</sup> zur Darstellung von Acridinium- und Xanthyliumsalzen benutzten Synthese zu gelb gefärbten und verhältnismäßig stärker basischen analogen Phenopyryliumsalzen zu gelangen.

<sup>1)</sup> Diese Ausdrücke werden nach dem Vorgange von Fosse gebraucht.

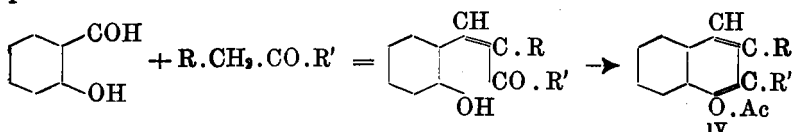
<sup>2)</sup> Diese Berichte **87**, 2934 [1904].

Cumarin und seine Derivate setzen sich nämlich mit den Alkylmagnesiumhalogeniden zu Produkten um, die bei nachheriger Behandlung mit Säuren in Stellung 2 substituierte Phenopyryliumderivate liefern:



So verfährt man z. B. zur Darstellung des Phenyl-(2)-derivates<sup>1)</sup> aus Cumarin genau nach der von Bünzly und Decker gegebenen Vorschrift für die Darstellung des Phenylxanthylumchlorid-Eisendoppelsalzes aus Xanthon, nur mit der Änderung, daß man die Hälfte oder ein Drittel der theoretischen Menge des Grignardschen Reagens anwendet. Methylmagnesiumjodid liefert 2-Methyl-phenopyryliumsalze.

Eine zweite, allgemeinere Synthese, die zugleich die Phenopyryliumsalze in reichen Ausbeuten zugänglich macht, fanden wir bald darauf in der Einwirkung von Acetaldehyd oder Ketonen auf Salicylaldehyd und inneren Ringschluß der entstehenden Kondensationsprodukte



Es sind auf diese Weise sowohl die Salze des einfachsten Phenopyryliums aus Cumarinaldehyd, als auch die des in Stellung (2) substituierten Methylderivates (aus Methylcumarketon) und des Phenylderivates (aus Phenylcumarketon) dargestellt worden und in den zwei letzten Fällen mit den nach der anderen Synthese gewonnenen identifiziert worden.

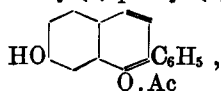
So entsteht z. B. aus Salicylaldehyd und Acetophenon, wenn man diese im molekularen Verhältnis gemischt mit oder ohne Lösungsmittel in der Kälte mit Salzsäuregas behandelt, die Reaktionsmasse mit Salzsäure auszieht und letztere mit Eisenchlorid fällt, dasselbe gelbe, luftbeständige Eisendoppelsalz vom Schmp. 125°, das aus Cumarin erhalten worden ist.

Ferner sind gewonnen, und in Form von ihren Eisendoppelsalzen charakterisiert und analysiert worden, folgende Homologe: aus Methyläthylketon und Salicylaldehyd zwei isomere Doppelsalze vom

<sup>1)</sup> Die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Cumarin ist bereits von Houben studiert worden. Die Beziehungen der verschiedenen, bei der Reaktion auftretenden Körper sollen nach einer mit diesem Autor getroffenen Übereinkunft eingehend untersucht werden.

Dimethyl-(2.3)- und Äthyl-(2)-Phenopyrylium sich ableitend; aus Valeraldehyd und Salicylaldehyd das Isopropyl-(3)-derivat, aus Diäthylketon und Salicylaldehyd das isomere Methyl-(3)-äthyl-(2)-Derivat, aus Pinakolin und Salicylaldehyd das Tertiärbutyl-(2)-Derivat; aus Butyron und Salicylaldehyd das Äthyl-(3)-normal-propyl-(2)-Derivat, aus Desoxybenzoin das Diphenyl-(2.3)-Derivat, aus  $\beta$ -Naphtholaldehyd und Acetophenon das Phenyl-(2)-naphthopyrylium-Eisendoppelsalz, aus Naphtholaldehyd und Desoxybenzoin das Diphenyl-(2.3)-naphthopyryliumderivat, aus Resorcydaldehyd und Acetophenon das Oxy-(7)-phenyl-(2)-phenopyrylium und aus Resacetophenon und Acetophenon das Oxy-(7)-methyl-(4)-phenyl-(2)-phenopyrylium.

Leitet man in ein flüssiges Gemisch von Resorcydaldehyd und Acetophenon Salzsäuregas, so scheiden sich nach wenigen Minuten schöne gelbe Krystalle des Oxy-(7)-phenyl-(2)-phenopyryliumchlorids,



aus, die sich aus verdünnter Salzsäure umkrystallisieren lassen.

Die Beschreibung dieses Körpers und seiner Reaktionen stimmte genau mit derjenigen, welche Bülow für das von ihm aus Benzoyl-acetaldehyd und Resorcin erhaltene Produkt gibt, überein. Wir halten die beiden Verbindungen für identisch. Die große Anzahl von Salzen, die Bülow aus 1.3-Diketonen und Dioxybenzolen gewonnen hat, sind demnach Oxysubstitutionsprodukte der Phenopyrylium-salze. Es kommt ihnen also eine um ein Molekül Wasser ärmere Formel zu als Bülow annimmt. Dieser Umstand war leicht zu übersehen, da die Salze der Oxyderivate stets mit hartnäckig zurückgehaltenem Krystallwasser sich ausscheiden, genau wie ihre Isologen in der Chinolinreihe (die den Jodmethylenen der Oxychinoline entsprechenden Salze) dies tun.

Wir haben das Pikrat des Oxy-(7)-phenyl-(2)-phenopyryliums, das aus wasserhaltigem Alkohol in schönen, dunkelgelben Nadeln krystallisiert, zuerst im Exsiccator bis zum konstanten Gewicht gebracht und dann konstatiert, daß es abweichend von der Annahme Bülows<sup>1)</sup> bei 100° sein Krystallwasser verliert, ohne Anzeichen von Zersetzung zu zeigen.

0.1250 g Sbst. bis zum konstanten Gewicht (3—4 Stunden) im Dampftrockenschrank erwärmt, verlieren 0.0050 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>O<sub>10</sub>N<sub>3</sub>. Ber. H<sub>2</sub>O 3.84. Gef. H<sub>2</sub>O 4.00.

Das getrocknete Pikrat wird nun verbrannt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 3894 [1901].

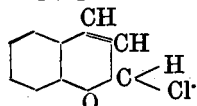
0.1210 g Sbst.: 0.2473 g CO<sub>2</sub>, 0.0298 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 55.86, H 2.90.

Gef. > 55.74, > 2.76.

Die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Dimethylpyron liefert bei ihrer Aufarbeitung farbige, aber leider flüssige Doppelsalze. Dagegen gelingt die Darstellung eines krystallinischen, farbigen Eisendoppelsalzes aus Phenylmagnesiumbromid und Paracotoin. Dieses würde also das erste wahre tertiäre Salz des einfachsten Pyryliumringes bilden. Die oben skizzierten Verbindungen und Synthesen werden demnächst eingehend beschrieben werden.

Seitdem die Existenz von wahren sauerstofffreien Salzen des Triphenylcarbinols nachgewiesen ist, ist auch für die von dem Einen von uns als Oxoniumverbindungen beschriebenen cyclischen Basen als Carboniumverbindungen, die Carbinolformel möglich. Vom rein formalen Standpunkt können die Phenopyryliumverbindungen ebenfalls als Carboniumverbindungen, wie folgt, geschrieben werden:



Doch kann man, nach dem heutigen Stande unserer Kenntnisse, in einer Verbindung von dieser Form weder die salzartigen Eigenschaften, noch die gelbe Färbung voraussehen, denn während für die Carboniumformel der Xanthylum- und Coeroxoniumverbindungen das Vorhandensein der sauerstofffreien Salze des analog gebauten Triphenylcarbinols ins Feld geführt werden kann, sind keine sauerstofffreien Salze bekannt, die dem Phenopyryliumsalzen analoge Struktur besäßen oder eine ähnliche Atomgruppierung aufwiesen.

Die durch den Versuch nachgewiesene Existenz farbiger Salze von der Zusammensetzung der oben beschriebenen ist also als starke Stütze der Oxoniumtheorie zu betrachten. Diese Verbindungen erfüllen vollkommen die Postulate derselben, während andererseits ihre Auffindung ohne leitende Führung der Oxoniumtheorie nur durch Zufall hätte erfolgen können.

Nehmen wir aber im Phenopyrylium vierwertigen Sauerstoff an, so ist derselbe auch im Xanthylum und Coeroxonium anzunehmen, wie ja auch die Basizität dieser Basen im Vergleiche mit den wahren Carboniumsalzen dafür spricht.

Doch sind Fälle denkbar, wo innerhalb des Moleküls die Konkurrenz der Carbonium- und Oxoniumgruppierungen unter gewissen Umständen (Temperatur) zu gunsten der ersten sich neigen oder Tautomerie und Gleichgewicht zwischen den beiden Formen eintreten kann.

Grunewald, 14. August 1907.