

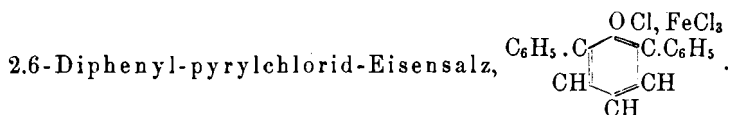
Aufgaben, für deren Lösung die besprochenen Beispiele Fingerzeige geben. Zur präparativen Darstellung größerer Substanzmengen läßt sich die Apparatur unter Beibehaltung des Prinzips vereinfachen und vergrößern; die Schwimmerventile werden dabei meist durch gewöhnliche Hähne zu ersetzen sein. Als Beispiele hierfür seien die Vorschriften für die Darstellung des Tellurschwefelkohlenstoffs¹⁾, des Selenschwefelkohlenstoffs²⁾ oder des Kohlensuboxyds³⁾ angeführt.

140. W. Dilthey: Über Pyryliumverbindungen. III.

[Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 14. Mai 1917.)

Vor kurzem⁴⁾ wurde gezeigt, daß aromatische Pyryliumverbindungen leicht durch Kondensation von entsprechenden 1.5-Diketonen erhalten werden. Alle diese Verbindungen enthielten jedoch in 4-Stellung zum Sauerstoff einen Substituenten, dessen Eliminierung wünschenswert erschien. Hierzu boten die Möglichkeit Zimtaldehyd-Kondensationsprodukte von Ketonen, deren Oxime nach M. Scholtz⁵⁾ durch Wasserabspaltung in Pyridinderivate übergehen.



Kocht man Cinnamyliden-acetophenon⁶⁾ in Eisessiglösung unter Zusatz von Essigsäureanhydrid mit festem Eisenchloridhydrat kurze Zeit, bis die dunkel-gelbrote Farbe des zunächst sich bildenden Additionsproduktes einer bräunlich-gelben gewichen ist, und läßt erkalten, so erhält man, eventuell erst nach Zusatz von Äther, noch stark verunreinigte Krystalle, die, zweimal aus nicht getrocknetem Aceton und Äther unter Zusatz von Eisenchlorid umkrystallisiert, bei 185—186° (korr.) schmelzen. Die prächtigen, gut haltbaren, gelben Prismen zeigen blauen Oberflächenglanz und lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv blauer Fluoreszenz. Diese tritt in allen Lösungsmitteln auf und ist besonders kräftig in viel angesäuertem

¹⁾ Stock und Praetorius, B. **47**, 139 [1914].

²⁾ Stock und Willfroth, B. **47**, 148 [1914].

³⁾ Stock und Stoltzenberg, B. **50**, 498 [1917].

⁴⁾ J. pr. [2] **94**, 53 [1916]; **95**, 107 [1917].

⁵⁾ B. **28**, 1726 [1895].

Wasser. In destilliertem Wasser löst sich das Salz leicht und vollständig klar auf, die Lösung trübt sich aber nach einiger Zeit.

0.1386 g Sbst.: 13.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 -Lösung. — 0.13 g Sbst.: 0.0243 g Fe_2O_3 .

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{OCl}_4\text{Fe}$. Ber. Cl 32.95, Fe 13.0.

Gef. » 33.25, » 13.08.

Beweisend für die Konstitution der Verbindung ist ihre leichte Überführbarkeit mit wäßrigem Ammoniak in 2,6-Diphenyl-pyridin, welches als Pikrat¹⁾ vom Schmp. 168—169° isoliert wurde.

4.844 mg Sbst.²⁾: 0.533 ccm N (16°, 738 mm).

$\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_7$. Ber. N 12.15. Gef. N 12.37.

In ganz analoger Weise erhält man aus Cinnamyliden-*p*-methoxyacetophenon³⁾ ein Pyrylsalz, welches nach der Darstellung 2-Anisyl-6-phenyl-pyrylchlorid-Eisensalz sein sollte. Feine, braungelbe Nadelchen mit grüngelblichem Glanz. Schmp. 181° (korr.). In konzentrierter Schwefelsäure, Wasser usw. löslich mit kräftig grünelber Fluoreszenz.

0.1036 g Sbst.: 9.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 -Lösung, 0.0183 g Fe_2O_3 .

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Cl}_4\text{Fe}$. Ber. Cl 30.8, Fe 12.15.

Gef. » 30.8, » 12.35.

Als Oxydationsmittel läßt sich Eisenchlorid anscheinend vorteilhaft durch Antimonpentachlorid ersetzen. Dieses liefert mit Cinnamyliden-acetophenon in Eisessig zunächst vermutlich das bereits von Rosenheim und Levy⁴⁾ beschriebene Additionsprodukt, welches jedoch beim Kochen nach Zusatz von Acetanhydrid in Pyrylsalz übergeht. Beide Verbindungen, welche noch näher mit einander verglichen werden sollen, zeigen zunächst eine gewisse äußere Ähnlichkeit, sind jedoch charakteristisch von einander verschieden. Z. B. löst sich das Additionsprodukt in konzentrierter Schwefelsäure momentan unter Zersetzung und Auftreten der für das Keton geltenden roten Farbe. Das Pyrylsalz hingegen ist schwer löslich in der Säure mit der bekannten kräftig blauen Fluoreszenz.

Auch die Zimtaldehyd-Kondensationsprodukte des Acetons geben unter geeigneten Bedingungen Pyrylsalze. So z. B. Cinnamylidenbenzalacetone ein braunrotes, in Lösung stark gelb fluorescierendes Eisensalz, welchem wahrscheinlich ein 2-Phenyl-6-styryl-pyrylchlorid zugrunde liegt.

¹⁾ M. Scholtz, l. c.; C. Paal, B. 29, 799 [1896].

²⁾ Mikroanalyse nach Pregl.

³⁾ H. Bauer und E. Breit, B. 39, 1919 [1906].

⁴⁾ B. 37, 3670 [1904].

Überhaupt ist die Neigung zur Pyrilsalz-Bildung bei ungesättigten, aromatischen Ketonen groß, sofern sie hierzu die strukturelle Möglichkeit bieten. Nicht wenig war ich überrascht, eine solche sogar bei dem viel untersuchten Benzal-aceton¹⁾ zu finden. Man kann sich hiervon leicht überzeugen, wenn man das Keton in Eisessig-Acetanhydrid mit Eisenchlorid kurze Zeit kocht, alsdann erkalten läßt und nach Zusatz von etwas Äther mit Wasser versetzt, welches alsbald eine intensiv grüngelbe Fluorescenz annimmt. Das Eisensalz bildet kurze, braunrote, kleine Prismen, die einen geringeren Grad von Beständigkeit zu besitzen scheinen und noch nicht analysiert werden konnten. Wahrscheinlich kondensieren sich 2 Mol. Benzalaceton, was in zweifacher Hinsicht möglich ist, und geben dann entweder ein 2-Phenyl-4-methyl-6-styryl- oder ein 2-Methyl-4-phenyl-6-styryl-pyriliumsalz.

War diese Auffassung richtig, so konnte der Prozeß, was das Endprodukt angeht, durch Zusammengeben von Benzal-acetophenon und Benzal-aceton vereinfacht werden, da in diesem Falle, gleichgültig, wie die Kondensation verläuft, ein und dasselbe 2.4-Diphenyl-6-styryl-pyrilsalz entstehen mußte.

Man kocht 2 g Benzal-acetophenon, 1.5 g Benzal-aceton mit 15 ccm Acetanhydrid 3 Stdn. rückfließend, versetzt dann mit festem Eisenchloridhydrat im Überschuß und kocht noch einige Male kurz auf. Nach 12 Stdn. braunrote Krystalle. Die Krystallisationsfähigkeit ist gering, aus Aceton-Äther werden jedoch mikroskopisch feine, rotgelbe Nadelchen erhalten, die bei 266° (korr.) schmelzen. Leicht löslich in Wasser, konzentrierter Schwefelsäure mit starker, grüngelber Fluorescenz.

0.1235 g Subst.: 9.2 ccm AgNO_3 -Lösung, 0.019 g Fe_2O_3 .

$\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{OCl}_4\text{Fe}$. Ber. Cl 26.64, Fe 10.51.

Gef. » 26.41, » 10.76.

Der exakte Konstitutionsbeweis für diese Verbindungen wird auf dem Wege über die Pyridinderivate zu erbringen sein, ebenso wie die zugrunde liegenden Pyranole noch der Untersuchung harren.

Überhaupt bietet sich hier ein weites Feld für die chemische Forschung, da einerseits sowohl Basizität als auch Halochromie und Fluorescenz des aromatischen Pyryliumsystems durch Variierung der Substituenten systematisch studiert werden müssen, andererseits stereochemische Probleme zu lösen bleiben.

¹⁾ Benzal-acetophenon liefert keine fluorescierenden Lösungen.