

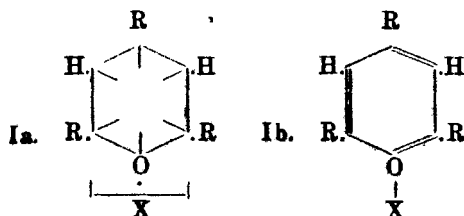
### 33. Walther Dilthey: Carbonium oder Oxonium? (Über Pyryliumverbindungen, VII).

[Mitteilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium Erlangen.]

(Eingegangen am 3. Januar 1920.)

Betrachten wir die Ergebnisse der 4. und 6. Mitteilung als Prüfstein für die Formulierung der Pyryliumsalze, so konstatieren wir zunächst, daß bei Aufstellung der Carbonium-Formel sowohl das C-Atom der 2-Stellung ( $\alpha$ ) als auch das der 4-Stellung ( $\gamma$ ) als »zentrales« fungieren kann, und da die C-Atome 2 und 6 ( $\alpha$  und  $\alpha'$ ) als gleichwertig angenommen werden müssen, so steht fest, daß von fünf C-Atomen des Pyryliumringes nachweislich drei als »fundamentales« in Betracht zu ziehen sind, daß mit andern Worten diese drei C-Atome basische Funktionen auszuüben vermögen. Bei Beibehaltung der Carbonium Formel wären wir also genötigt, je nach den Umständen einmal ein  $\alpha$ -, das andere Mal ein  $\gamma$ -C-Atom als Zentralatom des positiven Komplexes auftreten zu lassen. Wir kämen so z. B. dazu, daß wir 4-(*p*-Methoxy-phenyl)-2.6-diphenyl-pyryliumsalz<sup>1)</sup> als  $\alpha$ -Carbonium-, sein entmethyliertes Analogon<sup>1)</sup> jedoch als  $\gamma$ -Carbonium-Verbindung betrachten müßten, und wie sich die Verhältnisse gestalten, wenn wir  $\alpha$ - und  $\gamma$ -C-Atom durch geeignete Substituenten in Konkurrenz treten lassen, ist vor der Hand unübersehbar. Eine einheitliche Formulierung aller Pyryliumsalze mittels der Carbonium-Formel wird dadurch unmöglich und somit diese Formel selbst äußerst unwahrscheinlich. Dasselbe gilt natürlich auch für die sogenannte Carboxonium-Formel, sowie für die Chino-carbonium-Formel Gomberg's.

Es könnte daher scheinen, als ob nur die Oxonium-Formel mit den experimentellen Ergebnissen der vorliegenden Arbeiten im Einklang bliebe, und zwar dann wohl am besten in der von A. Werner<sup>2)</sup> vorgeschlagenen, neuerdings auch von A. Hantzsch<sup>3)</sup> bevorzugten



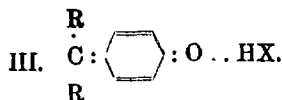
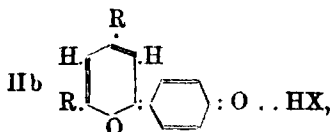
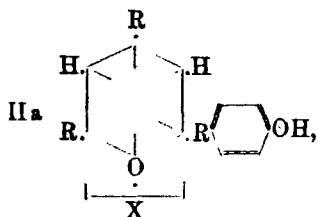
<sup>1)</sup> s. die voranstehende 6. Mitteilung.

<sup>2)</sup> B. 34, 3309 [1901]    <sup>3)</sup> B. 52, 1535 [1919]

Form Ia, welche den Übergang des Carbinol-Hydroxyls an das 4-Kohlenstoffatom ohne Umlagerung des Bindungssystems aufzufassen gestattet und daher vor Ib den Vorzug verdient.

Mit der Annahme der Oxonium-Formel würde jedoch eine Scheidewand aufgerichtet zwischen diesen Salzen und denen der Triphenylmethyl-Reihe, die keine Rechtfertigung in dem Verhalten der beiden Salzreihen findet. Zahlreiche Chemiker haben gerade aus diesem Grunde, ganz mit Recht, an der Carbonium-Auffassung festgehalten, indem sie außerdem darauf hinwiesen, daß die Ermittlung des zentralen C-Atoms durch die Stellungsbestimmung des Pseudobasen-Hydroxyls der experimentellen Prüfung zugänglich sei, während es bisher nicht gelungen sei, zu beweisen, daß der negative Rest wirklich durch den Sauerstoff festgehalten werde. Auch die Tatsache der Auffindung äußerst starker Basen in der Reihe der Xanthyliumverbindungen durch Kehrman<sup>1)</sup> beweist doch nur, daß das Basen-Hydroxyl sich an derselben Stelle des Moleküls befindet, wo in den Salzen der negative Rest steht, nicht aber, daß beide durch den Sauerstoff festgehalten werden.

Dies zwingt uns, die Oxonium-Formel bei den neuen Oxy-pyryliumsalzen einer genauen Untersuchung zu unterziehen. Betrachten wir z. B. die Formel IIa, in welcher also der Brücken-Sauerstoff den



negativen Rest bindet, so muß beim Übergang in die Anhydrobase entweder der Hydroxyl-Wasserstoff zum Brücken-Sauerstoff wandern, wo er mit dem negativen Rest als Säure sich abspaltet, oder der negative Rest muß sich zum Hydroxyl begeben. Dieser letztere Vorgang, den man wohl ohne weiteres als den wahrscheinlicheren bezeichnen darf — er wird noch einleuchtender, wenn man von der Anhydrobase ausgeht; in diesem Falle muß die Addition der Säure

<sup>1)</sup> Kehrman und Bohn, B. 47, 82, 3052 [1914]

zunächst am chinoiden Sauerstoff stattfinden — führt uns nun zur Formel IIb, und damit ist die Brücke zu den Salzen des Fuchsons (III.) geschlagen. Die Vertreter der Oxonium-Theorie werden sich also in diesem Falle auch entscheiden müssen, welchem Sauerstoffatom sie die Bindung des negativen Restes zuerkennen wollen. Für den Brücken-Sauerstoff spricht die Analogie mit den hydroxylfreien Salzen, für den chinoiden Sauerstoff diejenige mit den Salzen des Fuchsons.

Nun haben wir oben die Carbonium-Formulierung abgelehnt, weil wir bestimmt wissen, daß mehrere basische Kohlenstoffatome in Betracht kommen und damit die einheitliche Auffassung verloren geht.

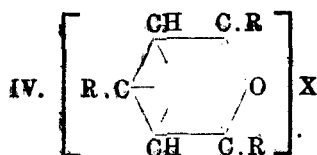
Aus denselben Gründen müssen wir nun auch die Oxonium-Formel bei den Oxy-pyryliumsalzen verwerfen. Wir konstatieren lediglich, daß — die basischen Eigenschaften des Sauerstoffes als bewiesen vorausgesetzt — in diesen Salzen außer drei C-Atomen, noch zwei O-Atome als Bindungsstellen des negativen Restes in Betracht kommen können. Daß damit aber die Höchstzahl der basischen Stellen im Molekül vielleicht noch nicht erreicht ist, zeigen die durchaus nicht erfolglosen Versuche Gomberts, daß *p*-Kohlenstoffatom der Phenylreste als salzbildend einzuführen. Je mehr nun derartige basische Atome im Molekül aufgefunden werden, desto sicherer wird es, daß nicht eines dieser Atome es allein ist, welches den negativen Rest bindet, und desto wahrscheinlicher wird es, daß die basischen Eigenschaften nicht an einzelne Atome gebunden sind, sondern sich gleichmäßig auf den ganzen Komplex verteilen.

Die experimentellen Ergebnisse vorliegender Arbeiten bringen daher eine wesentliche Stütze der Annahme, daß die Kraft, welche den elektrolitisch abdissoziierten, negativen Rest bindet, nicht einem einzelnen Atom zukommt, sondern eine Funktion des Gesamtkomplexes ist.

Vorkämpfer derartiger Ideen ist bekanntlich seit langem H. Kauffmann<sup>1)</sup>, welcher denselben auch in Formelbildern Ausdruck gegeben hat. Da Kauffmann jedoch daran festhält, daß die kationischen Valenzsplitter mit ganz bestimmten Atomen verbunden sind, so müssen seine Formeln um so komplizierter werden, je größer die Zersplitterung der kationischen Valenz wird, je mehr basische Stellen das Molekül also aufweist. Demgegenüber erscheint es viel einfacher, den ganzen Komplex als Träger des Elektrons anzusehen und nicht einzelne Atome desselben.

<sup>1)</sup> B. 52, 1422 [1919].

Wenn daher das folgende Formelbild IV für die Pyryliumsalze



vorgeschlagen wird, so soll darin zum Ausdruck kommen, daß der elektrolytisch abdissoziierte negative Rest in der »zweiten« Zone frei beweglich und durch kein bestimmtes Atom, sondern durch den Gesamtkomplex gebunden ist. Die nach innen gerichteten vierten Kohlenstoffvalenzen sind so angeordnet, 1. weil dadurch angedeutet wird, daß eines dieser Kohlenstoffatome sich in dem Zustand des Triphenyl-methyl-Kohlenstoffatoms befindet, und 2. weil nun bei der Pseudobasen-Bildung die Möglichkeit der Rückwanderung des Hydroxyls sowohl an das  $\alpha$ - als auch an das  $\gamma$ -C-Atom gewährleistet ist. Hat diese Rückwanderung einmal stattgefunden, dann gleichen sich die beiden übrigen Valenzpaare zu normalen Lückenbindungen aus, wodurch gleichzeitig erklärt wird, daß die  $\beta$ -C-Atome nicht als Hydroxylbinder in Betracht kommen können.

Die vorgeschlagene Formulierung nähert sich am meisten der Baeyerschen mit der durch eine Zickzacklinie ausgedrückten Carbonium-Valenz<sup>1)</sup>. Sie unterscheidet sich jedoch von jener prinzipiell dadurch, daß sie keine bestimmte Bindung des negativen Restes mehr annimmt. Bekanntlich hat Baeyer als Farbursache der Triphenyl-methylsalze die Ionisation angenommen, eine Vorstellung, die nach Hantzsch und anderen Forschern nicht haltbar erscheint. Es dürfte jedoch keine Schwierigkeiten bieten, die Farbursache der Salze auf die des Triphenyl-methyls selbst zurückzuführen. (Wäre Triphenyl-methyl selbst farblos, so wären es seine Salze vermutlich auch.) Nach P. Pfeiffer<sup>2)</sup> ist nun der Übergang vom farblosen Hexaphenyl-äthan durch Dissoziation zum farbigen Triphenyl-methyl ersichtlich durch nichts anderes bedingt, als durch das Auftreten eines ungesättigten Kohlenstoffatoms, welches somit in die Reihe der Chromophore einrückt. Nimmt man nun an, daß in den Salzen des Triphenyl-methyls der negative Rest nicht mehr ausschließlich vom Methan-Kohlenstoff, sondern vom Gesamtkomplex gebunden wird, so erscheint

<sup>1)</sup> B 38, 569 [1905].

<sup>2)</sup> A. 383, 92 [1911]. Der inzwischen erschienene schöne Aufsatz von G. Georgievicz (Chem. Zeit. 1920, S. 41), in welchem ebenfalls dem ungesättigten Zentral-C-Atom chromophore Eigenschaften zugeschrieben werden, enthält die Pfeifferschen Darlegungen nicht. Anm. b. d. Korr.

es ganz begreiflich, daß in diesem Methan-Kohlenstoff Zustände entstehen, die denjenigen des Triphenyl-methyls ähnlich sind und chromophore Wirkung ausüben.

Da diese Vorstellungen sich ohne Zwang auf die N-Atome der Azine, Oxazine, Thiazine übertragen lassen — der »Azonium«-Komplex verdankt seine Farbe ähnlichen Ursachen wie Diarylstickstoff —, so wird mit denselben die notwendige einheitliche Auffassung großer Farbsalz-Klassen erreicht.

### 34. S. Ruhemann und S. I. Levy: Über das [4'-Methoxy-1'-naphthyl]-2-chromon.<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 12. Januar 1920.)

Die in dieser und der folgenden Arbeit niedergelegten Untersuchungen sind im Anschluß an Studien über die Säuren der Äthylen- und Acetylen-Reihen unternommen, die der Eine von uns (S. R.) teilweise in Gemeinschaft mit Schülern in dem englischen Journal veröffentlicht hat. Es war besonders die Überführung dieser Säuren in Chromone und Flavone, andererseits die Gewinnung der aus den aromatischen Säuren der Äthylen-Reihe durch Reduktion und darauf folgende Kondensation entstehenden Hydrindone in die Analogen des Triketo-hydrinden-Hydrats, die unsere Aufmerksamkeit in der letzten Zeit in Anspruch nahmen.

In der vorliegenden Mitteilung sind die in dieser Richtung ausgehend von der  $\beta$ -(4-Methoxy-1-naphthyl)-acrylsäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot (1)\text{C}_{10}\text{H}_7(4) \cdot \text{OCH}_3$ , gewonnenen Resultate beschrieben. Versuche, die aus dieser Säure durch Reduktion leicht erhältliche  $\beta$ -(4-Methoxy-1-naphthyl)-propionsäure in das entsprechende Hydrindon umzuwandeln, waren erfolglos, und daher ließ sich auch das korrespondierende Triketo-hydrinden nicht gewinnen. Die aus der [Methoxy-naphthyl]-acrylsäure durch Brom-Addition und darauf folgende Behandlung des Dibromids mit alkoholischem Kali entstehende [4-Methoxy-1-naphthyl]-propionsäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}:\text{C} \cdot (1)\text{C}_{10}\text{H}_7(4) \cdot \text{OCH}_3$ , wird durch Einwirkung von Salzsäure auf ihre alkoholische Lösung nicht nur esterifiziert, sondern es erfolgt zugleich Anlagerung von Chlorwasserstoff unter Bildung von  $\beta$ -[4-Methoxy-1-naph-

<sup>1)</sup> Die in dieser und den folgenden Mitteilungen niedergelegten experimentellen Arbeiten waren bereits beim Beginn des Jahres 1915 beendet, leider konnte jedoch ihre Veröffentlichung erst jetzt erfolgen. S. R.