

kennt man jedoch die Chinolon-imid-Formel, nach welcher das Produkt von Roser als *N*-Methyl- $\alpha$ -chinolon-[benzoyl-imid] (VIII.) erscheinen würde, als richtig an, so fällt diese Unregelmäßigkeit vollständig fort.

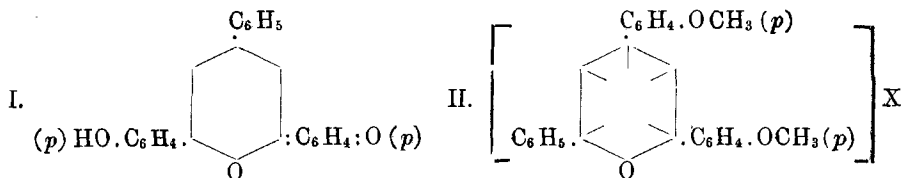
Dementsprechend gibt es auch hier, wie in anderen Fällen, keinen Grund, die Existenz der Clausschen Alkyliden-Basen für erwiesen zu erachten. Nachdem die Reaktionen der Jodmethylate von Pyridin, Chinolin und ihren Homologen, auf Grund der Arbeiten zahlreicher Forscher, die vortreffliche Deutung gefunden hatten, welche von Ad. Kaufmann und Strübin<sup>1)</sup> gegeben wurde, harrten die Erscheinungen bei den Anlagerungsprodukten von Methyljodid an Amino chinoline allerdings noch ihrer Erklärung; doch scheint die von mir dargelegte Auffassung nunmehr die endgültige Klärung der Frage nach ihrer Zusammensetzung und Struktur gebracht zu haben.

## 102. W. Dilthey und B. Burger: Zur Kenntnis der Violone. (Über Pyryliumverbindungen, X.)<sup>2)</sup>

[Mitteilung aus dem Chem. Universitätslaboratorium Erlangen.]

(Eingegangen am 7. Februar 1921.)

In der 4. und 6. Mitteilung konnte gezeigt werden, daß Pyryliumsalze mit in *para*-Stellung hydroxylierten Phenylresten bei Berührung mit schwachen Alkalien nicht zuerst die Pseudobase, sondern unter Abspaltung eines Säuremoleküls farbige Anhydrobasen liefern, die in der Triphenylpyryliumreihe als Violone bezeichnet werden<sup>3)</sup>. Unter anderem wurde das dem 2.6-Di-(*p*-oxy-phenyl)-4-phenyl-pyrylium entsprechende 6-(4-Oxy)-2-violon (I.) beschrieben, welches nur ein 2-Violon sein kann, auch wenn man die Möglichkeit einer chi-



noiden Anordnung des hydroxylierten Phenylrestes durch Wanderung

<sup>1)</sup> B. 44, 680 [1911]; vergl. auch B. 44, 2670 [1911].

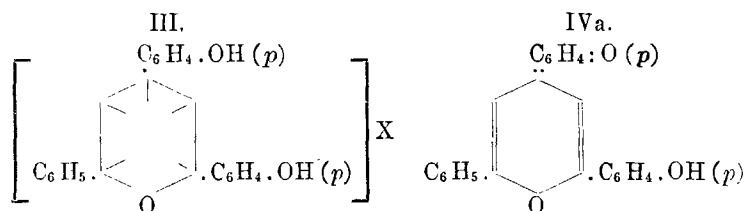
<sup>2)</sup> 9. Mitteilung: J. pr. [2] 101, 207. Über die Nomenklatur vergleiche ebenda, S. 187, der Ausdruck 4-Violonimin muß heißen = 2-Violonimin.

<sup>3)</sup> B. 52, 1195 [1919]; 53, 252 [1920].

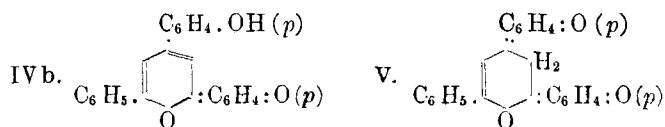
des Hydroxyl-Wasserstoffs in den Kern in Betracht zieht. Ein Isomeres dieses Violons haben wir nun dargestellt.

Wir gingen aus von 2.4-Di-(*p*-methoxy-phenyl)-6-phenyl-pyryliumsalzen (II.), welche wir aus Anisal-acetophenon und *p*-Methoxy-acetophenon leicht bereiten konnten. Diese Salze zeigen entsprechend den Erfahrungen relativ große Beständigkeit, kräftig gelbe Fluorescenz in Lösung und bevorzugen die saure Form. Ein neutrales Chlorid haben wir auch nach Behandeln mit trockner Luft nach Gomberg nicht beobachtet.

Durch Entmethylieren der diesen Salzen zugehörigen Pseudobase mit Salzsäure im Rohr kamen wir zu 2.4-Di-(*p*-oxy-phenyl)-6-phenyl-pyryliumsalzen III, welche den bisher beschriebenen



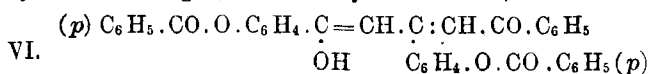
Salzen mit freiem Hydroxyl insofern entsprechen, als sie an Beständigkeit gewonnen haben, keine Säure addieren, nur noch schwache Fluorescenz aufweisen und durch Neutralisation zu einem tieffarbigem Chino pyran-Derivat führen. Da die Säure-Abspaltung in zweifacher Hinsicht erfolgen kann, je nachdem, welches Wasserstoffatom mit dem Säurerest austritt, so ergeben sich folgende Formeln IVa und b, die



sich als 2- bzw. 4-Violone unterscheiden, während die Möglichkeit einer Formulierung nach V. nicht ausgeschlossen ist. Eine endgültige Entscheidung zwischen diesen Formeln dürfte vielleicht erst durch die spektroskopische Untersuchung möglich werden. Für am wahrscheinlichsten halten wir der Farbe wegen die Formulierung eines 4-Violons IVa. Das einfachste 2-Violon (entsprechend Formel I. ohne OH) ist nämlich violett, das einfachste 4-Violon (entsprechend Formel IVa ohne OH) ist deutlich violettrot, während die Farbe des neuen Oxy-violons als rotviolett zu bezeichnen ist, also zwischen derjenigen der einfachsten Violone liegt. Läge ein 2-Violon vor, so müßte die Farbe entsprechend dem Oxy-violon nach blau zu verschoben sein, jedenfalls müßte sie blauer sein als die des einfachsten 2-Violons,

während sie in Wirklichkeit röter ist. Für den Fall, daß ein Hydroxyl in  $\gamma$ -Stellung hypsochromen Effekt hat, ist dieser Schluß allerdings hinfällig. Die Formel V. halten wir aus demselben Grunde, da sie zwei chinoide Kerne aufweist, für unwahrscheinlich.

Obwohl das Violon sich in Lösung leicht enolisiert, haben wir das Enol nicht in reinem Zustande fassen können, wohl aber seine Dibenzoylverbindung (VI oder Pyranol-Formel). Die Stellung



des enolischen Hydroxyls nehmen wir aus Analogie-Gründen dem Anisylrest benachbart an, da wir die Spaltung noch nicht haben ausführen können. Bemerkenswert ist, daß die Salze der Dibenzoylverbindung wieder eine äußerst starke, grüne Fluorescenz aufweisen, die Benzoylgruppen demgemäß, wie die Acetylgruppen, hypsofluore Wirkung haben.

### Versuche.

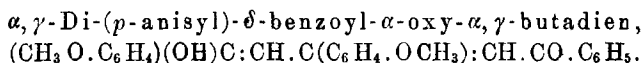
#### 2.4-Di-(*p*-methoxy-phenyl)-6-phenyl-pyryliumchlorid-Eisensalz.

8 g Anisal-acetophenon und 5 g *p*-Methoxy-acetophenon werden in 40 ccm Acetanhydrid solange mit Eisenchlorid-Hydrat versetzt, bis ein dicker Krystallbrei entsteht. Aus Aceton-Äther orangerote Krystalle vom Schmp. 225°. Zeigt in Eisessig leuchtend gelbe Fluorescenz.

0.221 Sbst.: 0.0318 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 7.83 ccm  $\frac{1}{10}n$ .  $\text{AgNO}_3$ -Lsg.

$\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{OCl}_4\text{Fe}$ . Ber. Fe 9.86, Cl 25.04.

Gef. » 10.04, » 25.2.



Obiges Eisensalz wird in Wasser gelöst und mit Soda gefällt. (Dies empfiehlt sich, da das Salz sehr beständig ist.) Dem Niederschlag entzieht man die Pseudobase durch Benzol, dessen Rückstand, aus Gasolin umgelöst, die Pseudobase in fast rein weißen Krystallwarzen vom Schmp. 97—99° ergibt. Beim Abfiltrieren, auch wenn dies unter Luftabschluß geschieht, gehen diese fast farblosen Krystalle jedoch stets in gelbe über. Dieser Farbenwechsel findet auch statt, wenn man die Gasolin-Mutterlauge einige Tage stehen läßt. Einer der an der Glaswand haftenden Krystalle nimmt gelbe Farbe an, und nach einiger Zeit sind alle übrigen auch deutlich gelb. Es gelang nicht, die farblose Modifikation zu fassen. Die Verbindung ist leicht

löslich in Benzol, Aceton, Chloroform, Pyridin, schwerer in Alkohol und Äther. Ihre Lösung in Eisessig, sowie in konz. Schwefelsäure zeigt kräftig grüngelbe Fluorescenz, während die ungelösten Anteile ziegelrot erscheinen. Eine Verschiebung der Fluorescenzfärbung wurde auch nach längerem Stehen nicht beobachtet.

0.1714 g Sbst.: 0.4863 g  $\text{CO}_2$ , 0.0882 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{O}_4$ . Ber. C 77.49, H 5.69.

Gef. » 77.49, » 5.76.

Pikrat. Aus Eisessig orangefarbene Krystalle vom Schmp.  $250-251^\circ$ . Ein saures Pikrat wurde nicht beobachtet<sup>1)</sup>.

0.1010 g Sbst.: 6.15 ccmN ( $16^\circ$ , 725 mm).

$\text{C}_{31}\text{H}_{35}\text{O}_{11}\text{N}_3$ . Ber. N 6.51. Gef. N 6.88.

Saures Chlorid. Obige Pseudobase wurde in alkoholischer Lösung mit konz. Salzsäure versetzt. Nach einiger Zeit scheiden sich samtglänzende, orange Krystalle ab. Dieselben schmelzen, rasch erhitzt, gegen  $106-107^\circ$ , um dann wieder fest zu werden und bei  $194^\circ$  zu dunkelroter Flüssigkeit zusammenzuschmelzen. Bei langsamem Erhitzen tritt die erste Schmelze nicht ein.

0.1581 g Sbst.: 6.86 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{AgNO}_3$ -Lösung.

$\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{Cl}$ ,  $\text{HCl}$ . Ber. Cl 16.07. Gef. Cl 15.4.

Es wurde nun versucht, die angelagerte Salzsäure abzuspalten, und zwar zunächst durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Aceton-Äther. Hierdurch geht aber nur  $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{HCl}$  verloren, während der Schmelzpunkt bei  $194^\circ$  unverändert bleibt.  $\frac{1}{2}$   $\text{HCl}$  (gef. 12.83 % Cl), ber. für  $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{Cl}$ ,  $\frac{1}{2}$   $\text{HCl}$  12.06 % Cl.

Denselben Effekt erzielt man, wenn man das fein pulverisierte, saure Chlorid in Benzol suspendiert und einen trocknen Luftstrom zunächst 10 Stdn. in der Kälte, dann noch 24 Stdn. bei  $50-60^\circ$  durchleitet. Hierbei findet keine Entfärbung statt, auch nimmt das Benzol nichts auf. Die Analyse zeigt lediglich den Verlust von  $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{HCl}$  an (gef. 11.91 % Cl).

Platinsalz. Aus Eisessig orangefarbiges Krystallpulver. Schmp.  $235-236^\circ$ .

0.1428 g Sbst.: 0.0241 g Pt.

$\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{Cl}_2\text{PtCl}_4$ . Ber. Pt 17.02. Gef. Pt 16.88.

#### 2.4-Di-(p-oxy-phenyl)-6-phenyl-pyryliumchlorid.

Obige methylierte Pseudobase wird mit konz. Salzsäure im Rohr bei  $160-180^\circ$  etwa 6 Stdn. erhitzt. Nach dem Erkalten findet sich

<sup>1)</sup> Das in der 4. Mitteilung S. 1204 beschriebene Pikrat (Schmp.  $232-234^\circ$ ) der Diacetylverbindung des 2.6-Di-(p-oxy-phenyl)-4-phenylpyryliums ist, wie Hr. Dr. Seeger gefunden hat, kein saures, sondern ein neutrales Pikrat. ( $\text{C}_{33}\text{H}_{23}\text{O}_{12}\text{N}_3$ . Ber. N 6.4. Gef. N 6.5.)

obiges Salz in zwei Formen: 1. dunkelrote Krystalle, 2. heller farbige Prismen (in geringerer Menge). Beide Formen schmelzen nicht bis 330°. Ihre Lösungen in Wasser und Alkohol zeigen die gleiche gelbgrüne Fluoreszenz. Beide Verbindungen wurden aus Aceton umkrystallisiert und ergaben gleiche Chlorzahlen.

0.2016 g Sbst.: 0.0755 g AgCl (Carius). — 0.2326 g Sbst.: 6.3 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. AgNO<sub>3</sub>-Lösung.

C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>Cl. Ber. Cl 9.41. Gef. Cl 9.27, 9.62.

Das Salz löst sich in Wasser mit oranger Farbe ohne Fluoreszenz, welche beim Neutralisieren mit schwachen Alkalien in violettrot umschlägt unter Abscheidung des Violons. Ein Überschuß des Alkalis, auch Bicarbonat, bewirkt jedoch wiederum rotgelbe Auflösung, die in der Farbe der Lösung in Säuren ähnlich ist. Aus diesem Grunde läßt sich das Salz nicht gut als Indicator verwenden.

#### 2-(4-Oxy)-4-violon.

Das soeben beschriebene Chlorid wurde in stark verdünnter, heißer Soda gelöst und nun durch Zusatz von Essigsäure bis zur eben beginnenden sauren Reaktion die Anhydrobase in violetten Flocken gefällt. Die amorphe Paste wird scharf getrocknet und aus Pyridin umkrystallisiert. Man benötigt zur vollständigen Lösung 300–400 ccm Pyridin auf 1 g Base. Diese Lösung zeigt braungelbe Farbe und enthält vermutlich die enolisierte Form (auch eine Polymerisation ist nicht ausgeschlossen). Destilliert man nun den größten Teil des Pyridins ab, so erhält man nach dem Erhalten das Violon in grünlich glänzenden, derben Kryställchen vom Schmp. 317°.

Die Verbindung ist in den meisten organischen Solvenzien unlöslich, schwer löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Pyridin. Alkali sowie Sodalösung lösen beim Erwärmen mit brauner, ganz verdünnt mit gelber Farbe. Saure Lösungen sind ebenfalls gelb.

8.526 mg Sbst.: 25.315 mg CO<sub>2</sub>, 3.763 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 81.2, H 4.74.

Gef. » 81.0, » 4.94.

Versetzt man die Pyridin-Lösung des Violons mit Wasser, so fällt das Carbinol nach einiger Zeit in amorpher Form aus. Es gelang jedoch bisher nicht, es in krystallisierte Form zu bringen; wir haben uns daher mit der Analyse der Benzoylverbindung begnügt.

#### Dibenzoylderivat der Pseudobase des 2-(4-Oxy)-4-violons.

I. 0.5 g Violon werden in 150–200 ccm Pyridin gelöst und nach Zugabe von 1 g Benzoylchlorid einen Tag sich selbst überlassen. Als-

dann wurde mit Wasser versetzt und die ausgeschiedene Masse aus Benzol mit Gasolin umgelöst. Schmp. 147°. — II. Eine verd. Soda-lösung des Violons wurde mit Benzoylchlorid in der Kälte geschüttelt. Nach Ausäthern hinterblieben farblose Prismen vom Schmp. 147° identisch mit I.

6.762 mg Subst.: 19.486 mg CO<sub>2</sub>, 2.89 mg H<sub>2</sub>O. — 6.251 mg Subst.: 17.92 mg CO<sub>2</sub>, 2.727 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>37</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 78.43, H 4.63.

Gef. » 78.61, 78.22, » 4.78, 4.88.

Die Verbindung ist in organischen Lösungsmitteln leicht löslich ohne Farbe und Fluorescenz. In Eisessig tritt jedoch eine ungemein starke, an Fluorescein erinnernde, gelbgrüne Fluorescenz auf. Dasselbe beobachtet man bei Zugabe von etwas Salzsäure zur alkoholischen Lösung der Verbindung. Infolge Abspaltung der Benzoylgruppen verschwindet diese Fluorescenz jedoch bald, der orangegelben Lösung des Violons in Säuren Platz machend. Auch Alkali und Sodalösung, letztere in der Hitze, spalten die Benzoylgruppen leicht ab.

Pikrat der Dibenzoylverbindung. Aus Alkohol bezw. Aceton rotgelbe Prismen. Schmp. 215°.

6.659 mg Subst.: 16.15 mg CO<sub>2</sub>, 2.093 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>43</sub>H<sub>27</sub>O<sub>12</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 66.39, H 3.50.

Gef. » 66.14, » 3.52.

### 103. Hermann Leuchs: Über asymmetrische Umlagerung.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 23. Februar 1921.)

Der aus dem öligen o-Nitrobenzyl-malonester leicht durch Reduktion zu erhaltende Hydrocarbostyryl-β-carbonsäure-ester<sup>1)</sup> liefert bei der Verseifung glatt die zugehörige Säure I.



Wenn sie in dieser Form und nicht in einer enolartigen vorlag, mußte es möglich sein, sie in die optischen Antipoden zu zerlegen. Mit Hilfe des Chinidin-Salzes gelang es nun leicht, die Säure in aktiver Form zu gewinnen. Allein es zeigte sich die auffallende Erscheinung, daß die ganze Salzmenge aus Methylalkohol

<sup>1)</sup> Reißert, B. 29, 665 [1896].