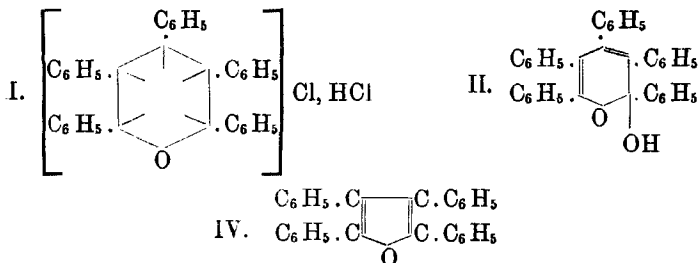


148. W. Diltthey: Pentaphenyl-pyryliumsalze.
(Über Pyrylium-Verbindungen, XI.¹⁾). Mit einem Anhang:
Zur Formulierung der Farbsalze.

[Aus d. Chem. Universitätslaboratorium Erlangen.]

(Eingegangen am 15. März 1922.)

Während die ersten Versuche das fünffach phenylierte Benzamaron, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$, in ein Pyryliumsalz überzuführen, scheiterten, gelang dies schließlich beim Kochen in Benzol- oder besser Chlor-benzol-Lösung mit Phosphorpentachlorid. Wir kamen nämlich zu einer Verbindung, die 2 Chloratome enthielt und die wir dementsprechend für ein saures Salz der Formel I. hielten. Da jedoch Phosphorpentachlorid mit



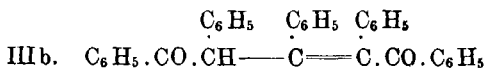
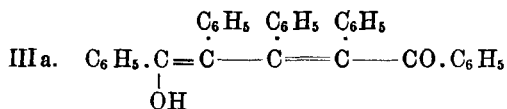
Ketonen unter Ersatz des Sauerstoffs durch 2 Chloratome zu reagieren pflegt, lag uns die Beweisführung ob, daß das erhaltene Chlorid nicht etwa der Formel $C_6H_5 \cdot CCl_2 - C \dots$ entspräche. Dieser Beweis ist leicht dadurch zu führen, daß man beide Chloratome durch negative Reste ersetzen kann. Mit Eisenchlorid liefert das saure Chlorid nämlich unter Verdrängung eines Moleküls Salzsäure ein Eisenchlorid-Doppelsalz, während Überchlorsäure beide Halogene ersetzend ein Perchlorat gibt. Damit ist der chemische Beweis zugunsten der Formel eines sauren Salzes erbracht.

Schwieriger war die Isolierung der Pseudobase. Während nämlich die Salze sich einer großen Beständigkeit erfreuen, ist dies bei der Pseudobase nicht der Fall. Man isoliert zwar bei genügender Vorsicht eine Verbindung vom Schmp. 149—151°, welche alle Reaktionen der Pseudobase zeigt, der größte Teil verharzt jedoch, und aus diesem Harz gewinnt man Tetraphenyl-furan (IV.)²⁾. Unter der Voraussetzung, daß unter den angewandten Arbeitsbedingungen

¹⁾ 10. Mitteilung: B. 54, 825 [1921].

²⁾ Das B. 52, 2045 [1919] (5. Mitt.) vorläufig als Oxidoverbindung (X) formulierte Oxydationsprodukt ist vermutlich auch ein Furanderivat.

kein labiler Alkyläther entstanden ist, bleiben für die Pseudobase die Formeln II. und IIIa. und b. Nur die Enolformel IIIa. läßt den Über-



gang in Tetraphenyl-furan leicht möglich erscheinen. Da nun die Verbindung vom Schmp. 149—151° beim Kochen mit Eisessig kein Tetraphenyl-furan gibt, ist es klar, daß ihr nicht die Formel IIIa., sondern IIIb. oder II. zukommt. Nimmt man die Pyranolformel II. an, so ist nicht recht einzusehen, weshalb die Substanz nur in so geringer Ausbeute entsteht. Wahrscheinlich besteht die Wirkung des Alkali in einer Ringöffnung zum Enol IIIa., dieses aber ist infolge allzu großer Belastung mit Phenylresten unbeständig und geht unter Wanderung seines beweglichen Wasserstoffatoms einerseits in Tetraphenyl-furan, andererseits in die Verbindung vom Schmp. 149—151° über, die dann allerdings nur die Ketoform sein könnte, weil eine erneute Ringschließung wohl wenig wahrscheinlich ist. Allerdings müßte alsdann diese Ketoform sehr rasch enolisierbar sein, da sie die Salze sehr rasch zurückgibt.

Eine endgültige Entscheidung ist vor der Hand nicht möglich, auch mit Semicarbazid nicht, denn die Verbindung vom Schmp. 149—151° liefert zwar kein Semicarbazon; aber Benzamaron selbst tut dies auch nicht. Dies ist vermutlich auf sterische Behinderung durch die Phenylreste zurückzuführen, da $\alpha, \gamma, \delta, \epsilon$ -Tetraphenyl- α, ϵ -diketone nur Mono-, α, γ, ϵ -Triphenyl- α, ϵ -diketone jedoch Di-semicarbazone geben.

Beschreibung der Versuche.

(Bearbeitet von H. Kaifer.)

2.3.4.5.6-Pentaphenyl-pyryliumsalze.

Saures Hydrochlorid: 10 g des nach Knövenagel¹⁾ dargestellten Benzamarons (Schmp. 215—217°) werden in der 10-fachen Menge Monochlor-benzol mit 14 g Phosphorpentachlorid 5 Stdn. gekocht. Die anfangs farblose Flüssigkeit wird alsbald tiefgelb und läßt nach einiger Zeit gelbe Nadeln fallen. Die Ausbeute ist, wenn man die Mutterlauge nochmals mit frischem Pentachlorid behandelt, nahezu quantitativ und erheblich besser als bei Anwendung von Benzol

¹⁾ B. 26, 437 [1893].

als Lösungsmittel. Zur Reinigung wird das Salz in kaltem Alkohol gelöst und durch Zusatz von konz. Salzsäure wieder ausgefällt. Der Schmelzpunkt ist nicht scharf, der sauren Natur des Salzes entsprechend, und liegt zwischen 248—254°.

Zur Analyse wurde das Salz mit absol. Äther gewaschen und über Chlorcalcium gewichtskonstant analysiert.

0.1513 g Sbst.: 5.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 .

$\text{C}_{35}\text{H}_{26}\text{OCl}_2$. Ber. Cl 13.8. Gef. Cl 12.9.

Versucht man, dem Salz 1 Mol. HCl über Kalk zu entziehen, so färbt es sich dunkler unter Abnahme des Chlorgehalts (11.1 und 10.8% Cl). Bis zum Verlust eines vollen Moleküls HCl haben wir es aber nicht bringen können, da beim Erwärmen Zersetzung eintritt. In Eisessig und Alkohol löst sich das Salz schon in der Kälte, während es in Wasser unlöslich ist und sich damit in Berührung langsam zersetzt. Konz. Schwefelsäure löst nur schwer mit schwacher gelbgrüner Fluorescenz.

Eisensalz: Aus der Eisessig-Lösung obigen Chlorids mit Eisenchlorid. Gelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 286—287°.

0.1564 g Sbst.: 9.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 .

$\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{OCl}_4\text{Fe}$. Ber. Cl 21.53. Gef. Cl 21.54.

Perchlorat: Aus Eisessig mit Überchlorsäure. Schmp. 294°.

0.114 g Sbst.: 0.3139 g CO_2 , 0.0489 g H_2O .

$\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{Cl}$. Ber. C 74.97, H 4.5.

Gef. » 75.1, » 4.8.

Ein orangegelbes Pikrat konnte ebenfalls und zwar aus der Pseudobase erhalten werden. Schmp. 157°.

0.0607 g Sbst.: 3.5 ccm N (15°, 752 mm).

$\text{C}_{41}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_3$. Ber. N 6.1. Gef. N 6.6.

Behandlung mit schwachem Alkali: $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$ -Pentaphenyl- α, ϵ -diketo- γ -penten (IIIb.) und Tetraphenyl-furan (IV.).

Versetzt man eine alkoholische Lösung obigen sauren Chlorids mit wäßriger Sodalösung, so fällt ein flockiger Niederschlag aus, welcher Neigung zeigt, harzig zu werden. Führt man die Operation bei Eiskühlung durch, so gelingt es, den Niederschlag zu filtrieren und aus Alkohol umzukristallisieren. Man erhält alsdann in wechselnder, relativ geringer Menge nunmehr beständige und wiederholt umkristallisierbare, fast farblose Nadeln vom Schmp. 149—151°. Ihre alkoholische Lösung ist schwach gelb und gibt mit Alkalilauge Rotfärbung. Ihre Eisessig-Lösung ist grüngelb; beide Lösungen geben mit konz. Salzsäure, Eisenchlorid und Überchlorsäure sofort die ent-

sprechenden Salze. Konz. Schwefelsäure nimmt gelb mit gelbgrüner Fluoreszenz auf.

$C_{25}H_{26}O_2$. Ber. C 87.91, H 5.42.

Gef. » 87.84, » 5.9.

Diese Verbindung ist nicht in Tetraphenyl-furan überführbar.

Die alkoholische Mutterlauge hinterläßt beim Verdunsten des Alkohols oder mit Wasser ein zähes Harz, welches häufig noch die Reaktionen der Pseudobasen zeigt. Kocht man dasselbe mit Eisessig kurz auf und versetzt mit Wasser, so fallen prächtige, schwach gelbe Blättchen aus, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol bezw. Eisessig bei 172° schmelzen. Dieselben lösen sich leicht in Benzol mit violetter Fluoreszenz und sind identisch mit Tetraphenyl-furan, wie durch Schmelz-Mischprobe festgestellt wurde.

7.614 mg Subst.: 25.176 mg CO_2 , 3.975 mg H_2O . — 0.3212 g Subst. in 22.56 g Benzol: Depression 0.198° .

$C_{28}H_{30}O$. Ber. C 90.3, H 5.4. Mol.-Gew. 372.

Gef. » 90.22, » 5.85. » 360.

Wenn die Verbindung vom Schmp. $149-150^\circ$ quantitativ aus dem Harz entfernt war, liefert dasselbe keine Pyryliumsalze mehr.

Zur Formulierung der Farbsalze.

Die obige Wernersche Zonenformel (I.) habe ich im Jahre 1920 ausführlich begründet und, überzeugt von ihrer Übertragbarkeit, auch für die Carbonium-, Azonium- usw. Salze vorgeschlagen¹⁾, wobei mir leider entgangen war, daß bereits Fierz und Köchlin²⁾ einen solchen Vorschlag für die Carboniumsalze gemacht hatten. Dies ist von F. Kehrman³⁾ als zu weitgehend abgelehnt worden. Demgegenüber frage ich: Was ist wohl weitergehend, den negativen Rest, für den eine bestimmte Haftstelle im Molekül mit dem besten Willen nicht beweisbar ist, in die zweite Zone zu verweisen, oder im Notfalle zu seiner Unterbringung sechswertigen Kohlenstoff anzunehmen, wie es Kehrman⁴⁾ tut? Gerade die Erfahrungen, die Kehrman an dem Beispiel der Diphenyl-dihydroacridine⁵⁾ gemacht hat, zeugen für die Mängel seiner Formulierungsart.

Es scheint nun jedoch, daß die Vorschläge von Fierz und mir durchaus nicht so unmöglich sind, denn bei den Azinen usw. benutzt sie bereits Georgievics⁶⁾, und neuerdings schlägt sie auch A. Hantzsch⁷⁾ für die Carboniumsalze vor. Es könnte nun auf den

¹⁾ B. 53, 261 [1920]. ²⁾ Helv. chim. acta 1, 211 [1918].

³⁾ B. 54, 657 [1921]. ⁴⁾ B. 51, 468 [1918].

⁵⁾ Helv. chim. acta 2, 315 u. a.

⁶⁾ Kurzgefaßtes Lehrbuch der Farbenchemie, 1921. ⁷⁾ B. 54, 2573 [1921].

ersten Blick befremdlich erscheinen, daß A. Hantzsch diese Formeln als neu¹⁾ bezeichnet. Dies ist rein formell gewiß auch nicht richtig — Hantzsch erwähnt lediglich, daß es die Wernersche Formulierung sei —, aber inhaltlich sind sie doch neu, und zwar dadurch, daß Hantzsch dem Kohlenstoff die Koordinationszahl 3 zuschreibt, das Triphenyl-carbonium-Ion also als gesättigtes Ion auffaßt. Damit tritt er aber nicht allein in scharfen Gegensatz zu A. Werner, der beim Kohlenstoff die Koordinationszahl 4 stets verteidigt hat, sondern es obliegt ihm nunmehr die Aufgabe, zu zeigen, wie seine gesättigten Formeln die Farbe erklären können²⁾.

Im übrigen scheint sich auf dem Gebiete der Farbsalz-Formulierung eine Einigung, den Salzcharakter durch die Wernersche Zonenformel zum Ausdruck zu bringen, anzubahnen, wenn die von Kehrman neuerdings gebrauchten Formeln in diesem Sinne verstanden werden dürfen. Die auseinander gehenden Ansichten betreffen alsdann nur mehr den Affinitätsausgleich im positiven Ion, den wir vielleicht so lange als von untergeordneter Bedeutung betrachten dürfen, als wir nur unzulängliche Hilfsmittel zu seiner Untersuchung verfügbar haben. Denn auch die Spektroskopie in ihrer heutigen rohen Form wenigstens kann hier die gewünschte Aufklärung nicht geben³⁾.

149. R. Ahlberg:

Sterische Umlagerungen bei α -Sulfon-difettsäuren.

(Eingegangen am 15. März 1922.)

Bei früherer Gelegenheit⁴⁾ wurde mitgeteilt, daß sowohl die Meso- wie die Racem- und die *L*- α -Thio-dilactylsäuren bei der Oxydation mit Permanganat eine und dieselbe α -Sulfon-dipropionsäure geben, und daß Versuche, diese Säure mit Hilfe von optisch-aktiven α -Phenäthylaminen in aktive Komponenten zu spalten, ergebnislos waren. Zum Schluß wurde auch erwähnt, daß Versuche zur Spaltung von einigen höheren Homologen der α -Sulfon-dipropionsäure im Gang seien. Diese Versuche sind zwar noch nicht abgeschlossen, aber die vor kurzem erschienenen Mitteilungen von P. Fitger⁵⁾ veranlassen mich, schon jetzt etwas darüber mitzuteilen, weil gefunden wurde, daß die untersuchten Homologen, nämlich die α Sulfon-di-

¹⁾ Siehe hierzu auch Fierz, B. 55, 429 [1922].

²⁾ Kehrman, B. 55, 507 [1922].

³⁾ A. v. Weinberg, B. 54, 2168 [1921].

⁴⁾ B. 54, 227 [1921].

⁵⁾ B. 54, 2944, 2952 [1921].