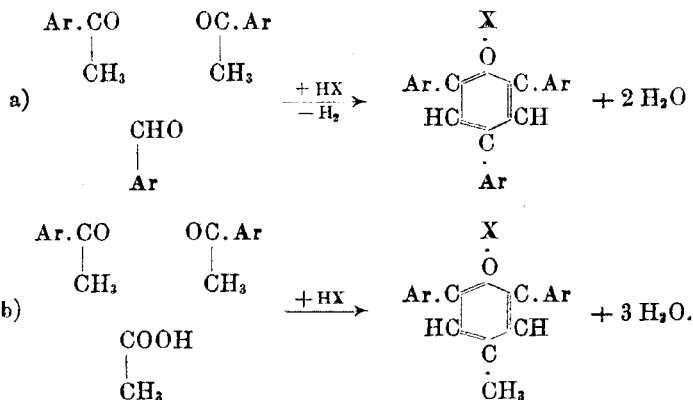


304. Wilhelm Schneider und Albert Ross: Über Pyranhydrone. 3. Mitteilung¹⁾: Zur Konstitution der Methyl-diaryl-pyrylium-Verbindungen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 31. Juli 1922.)

Gelegentlich seiner Synthese von Triaryl-2.4.6-pyrylium-Verbindungen aus aromatischen Methylketonen und Aldehyden mit Hilfe von Essigsäure-anhydrid und sublimiertem Eisenchlorid²⁾ beobachtete W. Dilthey als erster auch die Bildung von Monomethyl-diaryl-Verbindungen, als er die Ketone allein mit Essigsäure-anhydrid und Eisenchlorid behandelte³⁾. Er nahm für diese Reaktionsprodukte die symmetrische Struktur von Methyl-4-diaryl-2.6-pyryliumsalzen an, wonach ihre Entstehung analog der Bildungsweise a), der Triaryl-Verbindungen im Sinne des Schemas b) zu formulieren wäre:



Bei der Reaktion b) wirkt das Eisenchlorid nur kondensierend, während bei a) auch seine Oxydationswirkung wesentlich ist.

Die gleichen Methyl-diaryl-pyrylium-Verbindungen entstehen nun, wie vor kurzem im Anschluß an Versuche über das Verhalten von Phenol-äthern gegen Essigsäure-anhydrid in Gegenwart von Sulfoessigsäure gezeigt werden konnte, auch bei der Einwirkung dieses Kondensationsgemisches auf aromatische Methylketone und zwar in Form ihrer gut krystallisierenden Sulfoacetate⁴⁾.

¹⁾ vergl. B. 54, 1484, 2285 [1921]. ²⁾ J. pr. [2] 94, 53 ff. [1916].

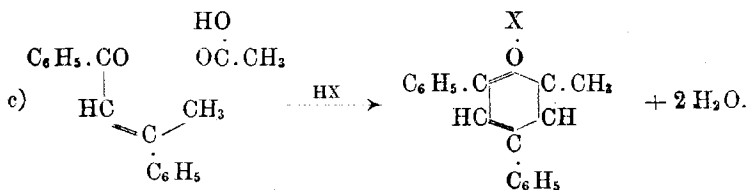
³⁾ J. pr. [2] 94, 57, 72 ff. [1916].

⁴⁾ vergl. W. Schneider und H. F. W. Meyer, B. 54, 1485—1486 [1921], sowie W. Schneider und F. Seebach, B. 54, 2285 [1921].

Die so dargestellten Pyryliumsalze sind dadurch ausgezeichnet, daß sie beim Behandeln mit schwachem Alkali, insbesondere mit Natriumacetat-Lösung, an Stelle der bei den triarylierten Salzen in diesem Falle sich bildenden Pseudobasen, der Pyranole, intensiv blauviolette, dimolekulare Körper liefern, die durch Abspaltung von je 1 Mol. Wasser aus 2 Mol. Pseudobase hervorgehen. Wegen ihres chinhydron-artigen Charakters wurden sie »Pyranhydron« genannt und als Molekülverbindungen aus je 1 Mol. Anhydro-Base (Methylenpyran) und Oxoniumhydroxyd-Base aufgefaßt¹⁾.

Da zunächst keine Veranlassung vorlag, an der von Dilthey vorgeschlagenen Struktur der fraglichen Salze als Methyl-4-diaryl-2.6-pyrylium-Derivaten zu zweifeln, waren auch die Konstitutionsformeln der blauvioletten Pyranhydron unter Zugrundelegung dieser Struktur abgeleitet und der in ihnen angenommene »chinoide« Anteil als γ -Methylen-pyran mit »para-chinoide« Bindungsverteilung formuliert worden.

Wir hatten es uns nun zur Aufgabe gemacht, die isomeren Methyl-2-diaryl-4.6-pyrylium-Verbindungen zu synthetisieren, um zu sehen, ob diese auch befähigt sind, analoge Pyranhydron zu bilden. Dazu behandelten wir zunächst Dypnon mit Essigsäureanhydrid und Sulfo-essigsäure, in der Erwartung, nach dem folgenden Reaktionsschema eine mit der Diltheyschen isomere Pyrylium-Verbindung zu erhalten:



In der Tat scheidet sich aus dem Reaktionsgemisch auf Zusatz von Alkohol die Pyrylium-Verbindung als wohlkrystallisiertes Sulfoacetat²⁾ leicht aus. Das Salz erwies sich jedoch überraschenderweise als vollkommen identisch mit dem aus Acetophenon direkt entstehenden Sulfoacetat, das ja nach den früheren Untersuchungen sich von der gleichen Pyrylium-Verbindung ableitet, wie das von Dilthey dargestellte Eisenchlorid-Doppelsalz. Auch im Verhalten gegen Natriumacetat-Lösung gleicht es ihm durchaus, denn es liefert damit das gleiche blauviolette Pyranhydron.

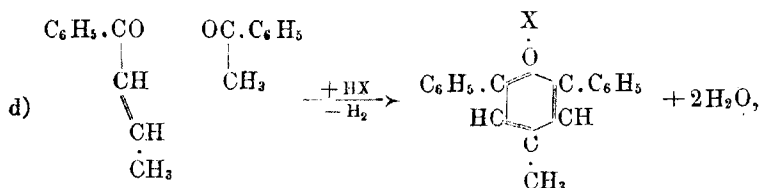
Dieser Befund läßt sich nur so erklären, daß auch bei der Anwendung von Acetophenon direkt unter dem Einfluß des Konden-

¹⁾ B. 54, 1489—1490 [1921]. ²⁾ vergl. B. 54, 2289 [1921].

sationsgemisches, sei es mit Eisenchlorid oder mit Sulfo-essigsäure als Katalysatoren, zunächst Dypnon sich bildet und dieses dann erst in zweiter Phase mit der Essigsäure sich zur Pirylium-Verbindung zusammenschließt¹⁾.

Den nach den bisher beschriebenen Methoden entstehenden Verbindungen ist somit nicht die von Dilthey vorgeschlagene symmetrische Konstitution zuzuschreiben, sondern sie sind als die unsymmetrisch gebauten Methyl-2-diphenyl-4.6-piryliumsalze aufzufassen. In gleicher Weise muß man dann auch für die aus *p*-Methoxy-acetophenon bisher dargestellten Methyl-dianisyl-piryliumsalze²⁾ unsymmetrische Struktur annehmen.

Die Gegenprobe ließ sich leicht anstellen. Es gelang uns nämlich, eine Pirylium-Verbindung zu synthetisieren, welcher wirklich die symmetrische Konstitution zukommen muß. Als wir ein molekulares Gemenge von ω -Äthyliden-acetophenon und Acetophenon mit Essigsäure-anhydrid und sublimiertem Eisenchlorid behandelten, erhielten wir nun ein neues Eisenchlorid-Doppelsalz, das nach seiner, entsprechend dem Schema d) zu formulierenden Bildungsweise:



unbedingt die Konstitution einer Methyl-4-diphenyl-2.6-pirylium-Verbindung besitzen muß. Es ist auch von dem entsprechenden Diltheyschen Eisenchlorid-Doppelsalz durchaus verschieden, ebenso wie die daraus durch Umsetzung erhältlichen anderen Salze von den dem letztgenannten entsprechenden verschieden sind.

Von größtem Interesse war uns nun, das Verhalten dieser neuen Pirylium-Verbindung gegen wäßrige Natriumacetat-Lösung kennen zu lernen. Auch hierbei war sofort ein charakteristischer Unterschied gegenüber den früher untersuchten festzustellen. Während diese ja die blau-

¹⁾ Es ist in diesem Zusammenhange verständlich, warum aus Desoxybenzoin mit Essigsäure-anhydrid und Sulfo-essigsäure kein Piryliumsalz entsteht; denn das Desoxybenzoin kondensiert sich nicht analog dem Acetophenon zu einer dem Dypnon entsprechenden Verbindung. Wenn die Bildungsweise b) für die Methyl-diaryl-pirylium-Verbindungen aus Acetophenon den Tatsachen entspräche, sollte man eine analoge Reaktion zwischen 2 Mol. Desoxybenzoin mit Essigsäure-anhydrid ebenfalls erwarten können.

²⁾ B. 54, 1500—1503, 2292—2295 [1921].

violetten Pyranhydrone liefern, erhält man aus dem symmetrischen Methyl-diphenyl-pyryliumsalz zwar ebenfalls ein stark farbiges, amorphes Produkt an Stelle der eigentlichen Pseudobase; die Farbe desselben ist jedoch ein mattes, schwach blaustichiges Rot. Die vorläufige Untersuchung dieser Verbindung ergab, daß es sich höchstwahrscheinlich auch wieder um ein »Pyranhydrone« handelt¹⁾. Ihm würde, falls die Vermutung sich bestätigt, die Struktur zuzuweisen sein, welche in der ersten Abhandlung über Pyranhydrone für den blauvioletten Körper aus den unsymmetrischen Methyl-diphenyl-pyryliumsalzen angenommen worden war²⁾.

Die Formel für die blauvioletten Pyranhydrone ist dagegen in dem Sinne abzuändern, daß in ihrem Molekularkomplex ein Molekül einer benzoiden Methyl-2-diaryl-4.6-oxoniumbase mit einem »ortho-chinoiden« α -Methylen-pyran locker verknüpft erscheint. Im übrigen braucht an der Formulierung der blauvioletten Pyranhydrone nichts geändert zu werden.

Die genauere Untersuchung des aus den neuen wahren Methyl-4-diphenyl-2.6-pyryliumsalzen mit Natriumacetat entstehenden roten Körpers ist inzwischen in Angriff genommen. Über das Ergebnis soll im Rahmen einer besonderen Studie über Pyranhydrone, die auch noch andere Beispiele für die Existenz derartiger Verbindungen bringen wird, demnächst berichtet werden.

Beschreibung der Versuche.

Methyl-2-diphenyl-4.6-pyryliumsulfoacetat aus Dypnon³⁾.

15 ccm Dypnon werden mit Sulfo-essigsäure-haltigem Essigsäureanhydrid aus 15 ccm Schwefelsäure (Monohydrat) und 60 ccm Anhydrid⁴⁾ zusammengegeben, worauf die Mischung sich sofort dunkelgrün färbt. Nach etwa 24 Stdn. wird das doppelte Vol. Alkohol hinzugefügt und durch Abkühlen, wenn nötig durch Zusatz von wenig Äther, die Krystallisation eingeleitet. Das Salz bildet hellgelbe Nadeln vom Schmp. 204°. Eine Mischprobe mit einem direkt aus Acetophenon auf gleiche Weise bereiteten schmolz bei derselben Temperatur. Seine Lösung in angesäuertem Wasser lieferte mit Natrium-

¹⁾ siehe unter Beschreibung der Versuche. ²⁾ B. 54, 1489—1490 [1921].

³⁾ Alle bisher beschriebenen Methyl-diaryl-pyryliumsalze (vergl. W. Dilthey, J. pr [2] 94, 53 ff. [1916], W. Schneider und H. F. W. Meyer, B. 54, 1484, sowie W. Schneider und F. Seebach, B. 54, 2296 ff. [1921]) sind nunmehr entgegen der früher gegebenen Bezifferung der Substituenten als Methyl-2-diaryl-4.6-Verbindungen zu formulieren.

⁴⁾ vergl. B. 54, 2289 [1921].

acetat-Lösung das blauviolette Pyranhydron, mit Jodkalium das leuchtend rote Jodid vom Schmp. 222°.

Dieses rote Jodid stellt eine metastabile Form dar. Gelegentlich eines damit vorgenommenen Umsetzungsversuches wurde es einmal in einer hellgelben Modifikation von gleichem Schmp. erhalten. Diese gelbe Form liefert beim Erkalten ihrer heißen Lösung in angesäuertem Wasser wieder die roten Krystalle, die jedoch sich nun in einem labilen Zustande befinden; denn sie verwandeln sich im Laufe einiger Stunden in die gelbe Form zurück. Das direkt aus löslichen Pyryliumsalzen durch Jodkalium gefällte rote Salz ist an sich durchaus unverändert haltbar, eine freiwillige Umwandlung konnte bisher nie beobachtet werden. Beim Animpfen mit einer Spur des gelben Salzes in seiner angesäuerten wäßrigen Suspension geht es aber auch alsbald in diese demnach allein stabile Form über¹⁾.

Methyl-4-diphenyl-2.6-pyryliumchlorid-Eisenchlorid-Doppelsalz, $C_{18}H_{15}OCl, FeCl_3$.

Gibt man 3 g ω -Äthyliden-acetophenon²⁾ zusammen mit 2.5 g Acetophenon in 15 ccm Essigsäure-anhydrid und fügt zu der Mischung 5 g sublimiertes Eisenchlorid³⁾, so tritt lebhafte Erwärmung ein, und nach dem Abkühlen scheidet sich allmählich ein braungelbes Salz aus. Es wird abgesaugt und mit Eisessig nachgewaschen. Aus der Mutterlauge gewinnt man auf weiteren Zusatz von Eisenchlorid noch eine geringe Menge. Die Gesamtausbeute stellt sich auf etwa 1 1/2 g. Zur Reinigung wird das Salz in Wasser gelöst und durch starke Salzsäure wieder abgeschieden, oder die Lösung in Essigsäure-anhydrid wird durch Äther bezw. durch Eisessig gefällt. Aus Alkohol läßt sich die Verbindung nicht unzersetzt umkrystallisieren. Sie schmilzt scharf bei 205.5° (unkorr.). Die Lösung des Eisenchlorid-Doppelsalzes wie auch die aller übrigen löslichen Salze der neuen Pyrylium-Verbindung zeigen in stärkerer Verdünnung schöne,

¹⁾ vergl. Dissertation von W. Doehardt, Jena 1922. In der Mitteilung von W. Schneider und F. Seebach, a. a. O. S. 2286, war als Ursache für die Farbverschiedenheit des roten Salzes und seiner gelben wäßrigen Lösung eine von A. Hantzsch für ähnliche Fälle gegebene Erklärung herangezogen worden. Hr. Hantzsch machte mich aber freundlicher Weise brieflich darauf aufmerksam, daß seine frühere Annahme, die tiefer farbigen Salze befänden sich in polymerisiertem Zustande, durch seine späteren Untersuchungen überholt sei (vergl. B. 42, 68 [1909]). Es handelt sich hier offenbar um eine »Chromoisomerie«, die noch der näheren Aufklärung bedarf. W. Schneider.

²⁾ vergl. H. Staudinger, A. 384, 124 [1911].

³⁾ W. Diltney, J. pr. [2] 94, 65 [1916].

starke, hellblaue Fluoreszenz. In nicht zu verdünntem Zustande färben sie beim Filtrieren das Papier in der Diffusionszone infolge von Zersetzung lilarot an, ähnlich wie das isomere Salz es mit violett-blauer Farbe tut¹⁾.

0.1964 g Sbst. (im Vakuum bei 100° getrocknet): 0.2640 g AgCl.

$C_{18}H_{15}OCl_4Fe$. Ber. Cl 31.88. Gef. Cl 31.94.

Weitere Methyl-4-diphenyl-2.6-pyryliumsalze.

Löst man das Eisenchlorid-Doppelsalz in 2-proz. Salzsäure auf, so erfolgt keine Krystallisation des eisenfreien Chlorids, wie es bei der isomeren Methyl-2-diphenyl-4.6-Verbindung der Fall ist²⁾. Das Chlorid scheint dazu zu löslich zu sein. Auf Zusatz von stärkerer Salzsäure oder von gesättigter Kochsalz-Lösung krystallisiert das Eisensalz.

Wohl aber gelingt es, in analoger Weise das Bromid eisenfrei zu erhalten, wenn man das Eisenchlorid-Doppelsalz in 2-proz. Salzsäure löst und dann konz. Bromkalium-Lösung hinzufügt. Es bildet glitzernde, prismatische Nadeln von gelber Farbe, ist sehr leicht löslich auch in angesäuertem Wasser — in reinem Wasser nur unter teilweiser hydrolytischer Zersetzung —, und in Alkohol. Einen Schmelzpunkt besitzt das Salz nicht, sondern es verkohlt bei hoher Temperatur, ohne vorher zu schmelzen. Infolge seiner Löslichkeitsverhältnisse konnte es bisher nicht ganz frei von Kaliumbromid dargestellt werden.

Das Jodid erhält man aus der Auflösung des Bromids in schwacher Salzsäure mit Jodkalium in orangeroten Nadelchen, die sich oberhalb 240° unter Abgabe von Joddämpfen allmählich zersetzen, ebenfalls ohne zu schmelzen. Es ist in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, nur von Eisessig und schwacher (2-proz.) Salzsäure wird es leicht in der Hitze aufgenommen und kann daraus umkrystallisiert werden. Die saure, wäßrige Lösung ist nur schwach gelblich gefärbt; beim Erkalten krystallisiert das orangefarbene Salz ohne vorherige Vertiefung der Farbe der Lösung. Die Erscheinung ist also die gleiche, wie sie das leuchtend rote isomere Jodid auch aufweist.

0.1968 g Sbst.: 0.1253 g AgJ. — 0.2057 g Sbst.: 0.1296 g AgJ.

$C_{18}H_{15}OJ$. Ber. J 33.93. Gef. J 34.43, 34.06.

Das Perchlorat scheidet sich aus der warmen Lösung des Eisenchlorid-Doppelsalzes in angesäuertem, warmem Wasser auf Zusatz einer Überchlorsäure-Lösung in ganz feinen, citronengelben Nadelchen aus. Es ist fast unlöslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich selbst in heißem Eisessig und Essigsäure-anhydrid. Das mit Wasser ausgewaschene Salz ist frei von Eisen und genügend rein zur Analyse. Es schmilzt unter Zersetzung bei 273° (unkorr.).

0.1811 g Sbst.: 0.0766 g AgCl.

$C_{18}H_{15}O_3Cl$. Ber. Cl 10.23. Gef. Cl 10.46.

¹⁾ W. Dilthey, a. a. O., S. 74.

²⁾ W. Dilthey, a. a. O., S. 73.

Verhalten der Methyl-4-diphenyl-2,6-pyryliumsalz-
Lösungen gegen Natriumacetat¹⁾.

Versetzt man die wäßrige Lösung des Eisenchlorid-Doppelsalzes mit einer starken Natriumacetat-Lösung, so trübt sich die Lösung im ersten Augenblick milchig, alsbald nimmt aber die Ausscheidung eine matt rote Farbe an und fñgt sich zu amorphen Flocken zusammen. Zur Isolierung des roten Produktes empfiehlt es sich, eine schwach angesäuerte Lösung des Bromids mit dem Acetat zu versetzen, weil dann nicht die Gefahr besteht, daß der amorphe Niederschlag kolloidal gelöstes Eisenhydroxyd einschließt. Die Substanz läßt sich durch mehrmaliges Dekantieren mit Wasser und Absaugen bequem aschenfrei isolieren und bildet nach dem Trocknen im Hochvakuum bei Zimmertemperatur ein amorphes, matt rotes, eben ein wenig blautichiges Pulver. Beim Erhitzen im Capillarröhrchen beginnt das Produkt oberhalb 70° zu schwinden, fñrbt sich von etwa 95° ab dunkel und schmilzt unscharf zwischen 155—160°. In Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform löst es sich leicht auf, nicht in Ligroin. Die Lösungen sind in starker Verdünnung braun, in konzentriertem Zustande braunrot, bei noch höherer Konzentration rot. Eine besonders reine, schöne Fñrbung erhält man, wenn man das Bromid in absol. Alkohol mit alkoholischer Natriumacetat-Lösung versetzt; zunächst fñrbt sich die Lösung dabei nur schwach rötlich-braun, im Verlauf von 1—2 Stdn. vertieft sich die Farbe zu einem satten, etwas blautichigen, an die Farbe von Chromsäure erinnernden Rot. Die Farbe des neuen Körpers ist wesentlich beständiger als die der blavioletten Pyranhydrone, auch sind sowohl die Lösungen als auch die feste Substanz viel weniger gegen Licht empfindlich.

Für die Pyranhydron-Natur des roten Produkts sprechen folgende Anzeichen:

1. Kñhlt man eine Chloroform-Lösung von geeigneter Konzentration, die bei Zimmertemperatur rötlich braun gefñrbt ist mit Äther-Kohlensäure-Schnee stark ab, so vertieft sich die Farbe deutlich nach rot; erwärmt man eine gleiche Lösung kurz bis zum beginnenden Sieden, so beobachtet man eine zwar schwache aber merkliche Aufhellung nach hellbraun. Sehr deutlich tritt der Farbunterschied in Erscheinung beim Nebeneinanderhalten gleich dicker Schichten der beiden Lösungen von stark verschiedener Temperatur. Nehmen beide Lösungen wieder Zimmertemperatur an, wobei man für rasche Abkñhlung der erhitzten sorgen muß, so zeigen sie beide sowohl gleiche Intensität wie auch gleichen Farbton.

2. Löst man das Produkt in kaltem Eisessig, verdñnnt darauf mit Wasser und setzt zu der nur hellgelbbraunen, stark fluoreszierenden Lösung einige

¹⁾ vergl. B. 54, 1495—1498, 1502—1503, 2292 [1921].

Tropfen Salzsäure, so scheidet sich ein amorpher, brauner Körper in voluminösen Flocken ab, während man aus dem Filtrat durch Zusatz von Überchlorsäure-Lösung einen Teil der Pyrylium-Verbindung als Perchlorat wiedergewinnen kann.

3) Beim Erhitzen im Hochvakuum auf allmählich ansteigende Temperaturen von 80 bis etwa 130° verliert die bei Zimmertemperatur im Hochvakuum zur Gewichtskonstanz gebrachte Substanz unter Sintern merklich an Gewicht, offenbar unter Verlust von Wasser.

Die quantitative Verfolgung der unter 2. und 3. beschriebenen Vorgänge, wie auch die genaue Ermittlung der Zusammensetzung der roten Verbindung soll noch durchgeführt werden.

Vergleich der beiden Reihen von isomeren Pyrylium-Verbindungen.

Methyl-2-diphenyl-4.6-Reihe Chlorid ¹⁾ : Schmp. 125° (+ 2 H ₂ O), gelb, scheidet sich aus der Lösung des FeCl ₃ -Salzes in 2-proz. Salzsäure aus. Schmp. 114° (wasserfrei), schwarzbraun.	Methyl-4-diphenyl-2.6-Reihe scheidet sich aus der Lösung des FeCl ₃ -Salzes in 2-proz. Salzsäure nicht aus.
Bromid: Schmp. 194°.	verkohlt bei sehr hoher Temperatur, ohne zu schmelzen.
Jodid: Schmp. 222°, leuchtend rot.	rotorange, zersetzt sich oberhalb 240°, ohne zu schmelzen.
Eisenchlorid-Salz: Schmp. 175°.	Schmp. 205°.
Perchlorat: Schmp. 250—260°.	Schmp. 273°.
Sulfo-acetat: Schmp. 204°.	
Pyranhydron: Schmp. ca. 90°, blauviolett, recht unbeständig.	Schmp. ca. 155°, mattrot, ziemlich beständig.

¹⁾ Das Chlorid läßt sich im Gegensatz zur Vermutung von Dilthey unzerstört entwässern, und zwar am besten durch Aufbewahren im Vakuum über Schwefelsäure. Dabei geht es in das wasserfreie schwarzbraune Salz über, ohne daß die Krystalle ihre Struktur und ihren Glanz verlieren. Die Dunkelfärbung beim Erhitzen hängt also nicht mit einer Zersetzung zusammen, sondern mit der Bildung des wasserfreien Salzes. Über eine größere Anzahl von weiteren Fällen von »Chromoisomerie« bei den Salzen der unsymm. Methyl-diaryl-pyrylium-Verbindung vergl. die Dissertation von F. Seebach, Jena 1921.