

**140. W. Dilthey und J. Fischer: Die Konstitution der Methyl-diphenyl-pyryliumsalze. (Über Pyrylium-Verbindungen, XII<sup>1</sup>).**

[Aus d. chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 10. März 1923.)

Die Methyl-diphenyl-pyryliumsalze<sup>2</sup>) gehören zu den ersten Vertretern des einfachen aromatischen Pyryliums. Sie wurden ursprünglich als Benzopyryliumsalze angesehen und die aus ihnen mit Ammoniak entstehende Base als ein Chinolin-Derivat. Erst im Verlaufe der Untersuchung der Triarylderivate wurde es gewiß, daß Pyridin-Abkömmlinge vorlagen. Da nun das aus den Methyl-diphenyl-pyryliumsalzen erhältliche Methyl-diphenyl-pyridin (Schmp. 72—73°) nicht mit dem von E. v. Meyer<sup>3</sup>) dargestellten 2-Methyl-4,6-diphenyl-pyridin vom Schmp. 156°) identisch erschien, wurde die Base als 4-Methyl-2,6-diphenyl-pyridin und demgemäß das Pyryliumsalz als 4-Methyl-2,6-diphenyl-pyrylium-Derivat angesprochen. Die damals in Aussicht gestellte Überführung in die entsprechende Carbonsäure ist nunmehr von C. Gastaldi<sup>4</sup>) durchgeführt worden mit dem (allerdings auch auf einem negativen Schluß beruhenden) Ergebnis, daß das Methyl in  $\alpha$ -Stellung des Pyridinkernes anzunehmen sei.

Zu analogem Ergebnis kommen W. Schneider und A. Ross<sup>5</sup>). Sie führen für die  $\alpha$ -Stellung des Methyls in den Methyl-diphenyl-pyryliumsalzen ihre Bildung aus Dypnon an, eine Tatsache, die dem einen von uns nicht unbekannt war, welche aber der geringen Ausbeute wegen (auch Schneider und Ross geben keine Ausbeute an) als nicht entscheidend angesehen wurde. Wichtiger ist die Synthese des von obigem verschiedenen 4-Methyl-2,6-diphenyl-pyryliums aus Äthyliden-acetophenon und Acetophenon. Direkt beweisend ist diese Reaktion aber nicht, denn sie könnte zunächst in einer Dypnon-Kondensation bestehen, die zu einem zur Pyrylium-Kondensation befähigten<sup>6</sup>), doppelt-ungesättigten Keton führt. Als Resultat ergäbe sich dann die  $\alpha$ -Stellung des Methyls.

Unter der Voraussetzung, daß während der Reaktion keine tieferegehen den Spaltungen eintreten, schließen wir uns besonders auch auf Grund der folgenden Versuche der Auffassung der genannten Autoren an. Wie seinerzeit gezeigt wurde, liefert die Kombination von Benzal-acetophenon mit Benzal-aceton ein Pyryliumsalz, welches nur ein 2-Styryl-4,6-diphenyl-pyrylium-Derivat sein konnte. Ein 2-Methyl-4,6-diphenyl-pyryliumsalz mußte also mit Benzaldehyd kondensiert dieselbe Verbindung ergeben (vergl. die Formeln S. 1013).

Die Bereitwilligkeit der Methylgruppe in derartigen Pyryliumsalzen, mit Aldehyden in Reaktion zu treten, war von vornherein sehr wahrscheinlich. Betrachtet man die Salze als Isologe des Pyridins, so sind die vorliegenden den Picolinen vergleichbar, deren Methyle bekanntlich leicht mit Aldehyden

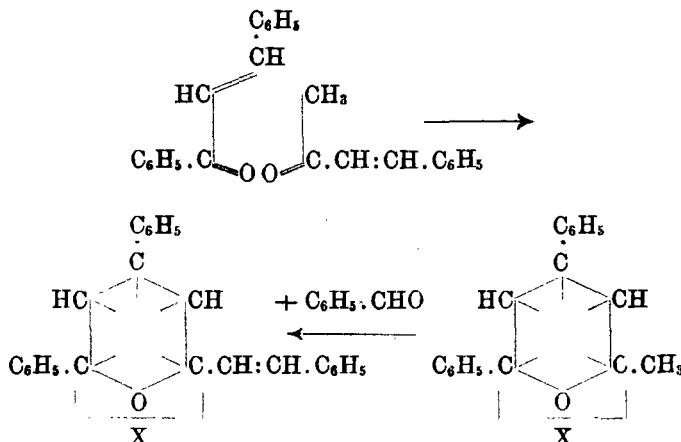
<sup>1</sup>) 11. Mitteilung: B. 55, 1275 [1922].      <sup>2</sup>) J. pr. [2] 94, 72 [1916].

<sup>3</sup>) J. pr. [2] 78, 529 [1908].

<sup>4</sup>) C. 1922, III 778. Gastaldi hat sicher Recht: Das E. v. Meyersche Produkt kann entweder nicht die  $\alpha$ -Verbindung sein, oder es ist ein Schmelzpunkt-irrtum unterlaufen, was noch der Aufklärung bedarf.

<sup>5</sup>) B. 55, 2775 [1922].      <sup>6</sup>) B. 50, 1008 [1917].

reagieren. Auch liegt ja kein Grund vor anzunehmen, daß die Reaktionsfähigkeit der Methylgruppen des Acetons in diesen Salzen zum Verschwinden gebracht sei.



In der Tat lassen sich denn auch die Methyl-diphenyl-pyryliumsalze durch Erhitzen mit Aldehyden sehr leicht in die entsprechenden Styryl-Derivate überführen. Wir erprobten die Reaktion beim Benzaldehyd, Anisaldehyd, *p*-Oxy-benzaldehyd und Zimtaldehyd, wollen jedoch vorläufig nur die Benzalverbindung näher beschreiben, da sie für die Konstitution von Bedeutung ist.

Dieselbe entsteht durch Erhitzen von Methyl-4,6-diphenyl-pyryliumsalz mit  $1\frac{1}{2}$  Mol. Benzaldehyd auf dem Wasserbad, wobei die Farbe infolge des neu auftretenden Chromophors von gelb in rot umschlägt. Nach Verdünnen mit Alkohol oder Eisessig wird mit Eisenchlorid das Doppelsalz gefällt, das mit Aceton-Äther in braunroten Krystallen vom Schmp.  $262^\circ$  (unkorr.) erhalten wird.

$\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{OCl}_4\text{Fe}$ . Ber. Fe 10.51. Gef. Fe 10.5, 10.6.

Dieses Eisensalz ist in jeder Beziehung auch der Mischprobe nach identisch mit dem oben erwähnten Produkt und demgemäß als 2-Styryl-4,6-diphenyl-pyryliumsalz anzusehen. Die neue Darstellungs-methode liefert ein reineres gut krystallisierendes Produkt. Da nicht anzunehmen ist, daß diese neue Reaktion nur mit  $\alpha$ -ständigen Alkylgruppen eintritt, werden sich wohl zahlreichere Vertreter dieser Körperklasse bereiten lassen.