

140. W. Dilthey und J. Fischer: Die Konstitution der Methyl-diphenyl-pyryliumsalze. (Über Pyrylium-Verbindungen, XII¹⁾).

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

(Eingegangen am 10. März 1923.)

Die Methyl-diphenyl-pyryliumsalze²⁾ 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 erhaltliche Methyl-diphenyl-pyridin (Schmp. 72—73°) nicht mit dem von E. v. Meyer³⁾ 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. Gastaldi⁴⁾ durchgeführt worden mit dem (allerdings auch auf einem negativen Schluß beruhenden) Ergebnis, daß das Methyl in α -Stellung des Pyridinkernes anzunehmen sei.

Zu analogem Ergebnis kommen W. Schneider und A. Ross⁵⁾. Sie führen für die α -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 befähigten⁶⁾, doppelt-ungesättigten Keton führt. Als Resultat ergäbe sich dann die α -Stellung des Methyls.

Unter der Voraussetzung, daß während der Reaktion keine tiefergehenden 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 Benzalacetophenon 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 Methylgruppen bekanntlich leicht mit Aldehyden

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

³⁾ J. pr. [2] 78, 529 [1908].

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

⁵⁾ B. 55, 2775 [1922].

⁶⁾ B. 50, 1008 [1917].

