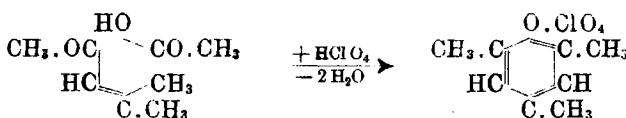


277. Wilhelm Schneider und Alfred Sack: Sulfo-essigsäure als Kondensationsmittel, V.: Darstellung von Trimethyl-2.4.6-pyrylium-perchlorat aus Mesityloxyd¹⁾.

[Aus d. Organ. Abteil. d. Chem. Laborat. d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 15. Juni 1923.)

Das Dypnon lässt sich mit Essigsäure-anhydrid in Gegenwart von Sulfo-essigsäure zum Methyl-2-diphenyl-4.6-pyryliumsalz kondensieren²⁾. Diese Reaktion lässt sich, wie wir fanden, auch auf das Mesityloxyd übertragen, wodurch ein vorteilhafter Weg zur Bereitung des Trimethyl-2.4.6-pyrylium-perchlorats gegeben ist:



Dieses Salz wurde von Baeyer und Piccard³⁾ aus 2.6-Dimethylpyron durch Umsetzung mit Jodmethylmagnesium gewonnen. Das neue Verfahren vermeidet die Anwendung von Dimethyl-pyron und Jodmethyl, beides zurzeit sehr kostbaren Stoffen, und stellt sich infolgedessen erheblich billiger, wenn auch die Ausbeute eine etwas geringere ist.

Ein Kondensationsgemisch aus 33 ccm Essigsäure-anhydrid und 8 ccm Schwefelsäure (Monohydrat)⁴⁾ wird nach Abkühlung bei Zimmertemperatur mit 8 ccm Mesityloxyd versetzt. Nach 24 Stdn. wird die Mischung während einiger Stunden auf 40—45° gehalten. Sodann vermengt man mit etwa dem gleichen Volumen Eiswasser, trennt durch ein Filter von ausgeschiedenen ölichen Produkten, kühlt mittels einer Kältemischung auf etwa —10° ab und versetzt mit 40 ccm einer 20-proz. Überchlorsäure-Lösung von gleich

¹⁾ IV.: B. 55, 1892 [1922].

²⁾ Im Anschluß an die im Maiheft der »Berichte« dieses Jahres von W. Dilthey und J. Fischer (B. 56, 1012 [1923]) veröffentlichte Notiz über die Konstitution der Methyl-diaryl-pyryliumsalze sei bemerkt, daß die Ausbeute an Methyl-2-diphenyl-4.6-pyrylium-sulfoacetat bei der Kondensation von Dypnon mit sulfo-essigsäure-haltigem Essigsäure-anhydrid durchaus nicht geringfügig ist, wie H. Dilthey auf Grund seiner Beobachtungen annimmt. Eine Erwähnung der Ausbeute ist in unserer Veröffentlichung (B. 55, 2775 [1922]) leider unterblieben und zwar einfach deshalb, weil sie sich in nichts von jener unterscheidet, welche man bei der Verwendung von Acetophenon erzielt. In beiden Fällen beträgt sie 50—55% der Theorie. Diese Tatsache ist ein bündiger Beweis dafür, daß das Acetophenon bei dem Sulfoessigsäure-Verfahren zunächst quantitativ in Dypnon verwandelt wird. Infolgedessen ist es als ausgeschlossen zu betrachten, daß dieses vor seiner Kondensation zum Pyryliumsalz erst wieder eine Aufspaltung erfährt. — Allerdings können wir bestätigen, daß Dypnon, nach dem Diltheyschen Verfahren in Gegenwart von Eisenchlorid mit Essigsäure-anhydrid kondensiert, nur etwa 10—15% der Theorie von der Pyryliumverbindung liefert: aber auch Acetophenon wird dabei nach Dilthys Angaben nur zu etwa 25% in diese übergeführt. Es ist zu vermuten, daß diese weniger günstige Wirkung des Eisenchlorids als Kondensationsmittel auf dessen Oxydationswirkung beruht, durch die das ungesättigte Keton anderweit verändert wird, ehe es sich in die Pyryliumverbindung verwandeln kann. Die Sulfoessigsäure-Methode ist also zur Darstellung von Methyl-2-diaryl-4.6-pyryliumsalzen der Eisenchlorid-Methode bei weitem überlegen.

W. Schneider und A. Roß.

³⁾ A. 384, 211 [1911]. ⁴⁾ vergl. B. 54, 2289 [1921].

niedriger Temperatur. Nach mehreren Stunden Aufbewahrung in der Kältemischung haben sich gelblichgraue Krystalle abgeschieden. Sie werden abgesaugt, mit wenig Alkohol, darauf mit Äther gewaschen und schließlich aus Eisessig umkrystallisiert. Das Perchlorat schmilzt, so bereitet, bei 242° (unt. Zers.). Die Ausbeute beträgt etwa 3.5 g.

Mit Phenyl-hydraziu setzt sich das Trimethyl-pyryliumsalz zu einer Kollidinium-Verbindung um, die mit Alkali eine rote Anhydrobase — ein Analogon der blauen Base von Schneider und Seebach⁵⁾ — liefert. Über diese merkwürdigen farbigen Basen soll demnächst an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

278. Hans Broche: Über den aus der Steinkohle der Zeche Fürst Hardenberg gewonnenen Urteer, insbesondere über seinen Gehalt an Benzol, Carbolsäure und Aceton.

(Aus d. Analyt. Abteil. d. Kaiser-Wilhelm-Institutes für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr.)
(Eingegangen am 26. Mai 1923.)

Zur Klärung der Widersprüche, die zwischen den Ergebnissen der von F. Schütz¹⁾ in diesen »Berichten« veröffentlichten Arbeiten und den früheren Beobachtungen von F. Fischer und seinen Mitarbeitern²⁾ aufgetreten waren, war es von Wichtigkeit festzustellen, ob die aufgetretenen Unterschiede etwa einer Verschiedenheit der zur Verschmelzung herangezogenen Kohle ihr Entstehen verdankten. Denn während F. Fischer und W. Gluud beobachtet hatten, daß in den neutralen Urteer-Leichtölen Benzol und seine Homologen fehlen oder nur untergeordnet auftreten, machen die Arbeiten von Schütz den Eindruck, als ob diese Fraktionen überwiegend und im wesentlichen aus aromatischen Kohlenwasserstoffen bestehen. Damit wäre ein wesentlicher Unterschied des Urteeres gegenüber dem Hochtemperatur-Teer hinfällig geworden und der Urteer letzten Endes ein dem Hochtemperatur-Teer ähnliches Produkt. Auch der Carbolsäure-Gehalt des von Schütz untersuchten Teeres war entgegen bisherigen Beobachtungen auffallend groß und ein derartig hoher Aceton-Gehalt, wie er von Schütz angegeben wird, bisher noch nicht beobachtet. Ich habe nun in der Laboratoriums-Dreh trommel die auch in Gelsenkirchen verarbeitete Steinkohle der Zeche Fürst Hardenberg, die mir in liebenswürdiger Weise von der Bergwerks-Akt.-Ges. Gelsenkirchen zur Verfügung gestellt worden war, verschwelt und berichte im Folgenden über die Versuchsergebnisse:

Es kam im wesentlichen darauf an, die Anwesenheit von Benzol, Carbolsäure und Aceton zu ermitteln und zu sehen, in welchem Verhältnis diese Körper zum Gesamtteer standen. Genügt doch lediglich die Isolierung und Identifizierung eines Körpers nicht, um dadurch ein Bild über den Gesamtcharakter eines Teeres oder Destillates zu gewinnen, so lange nicht bekannt ist, in welchem Verhältnis zum Gesamtteer dieser Körper steht.

Zur Untersuchung wurde die aus 47 kg bzw. 42 kg Kohle gewinnbare Menge Urteer verwandt. Bei Untersuchung verhältnismäßig kleiner Mengen Teer werden selbstverständlich Körper, die nur in Spuren im Urteer auftreten, sich dem Nachweis entziehen können; auch werden mögliche Fehler-

5) B. 54, 2288 [1921]

1) B. 56, 162, 869, 1091 [1923]

2) Abh. Kohle Bd. 1—3 [1915—1918]