

126. Otto Diels und Kurt Alder: Über eine neue Darstellungsmethode und neue Reaktionen von Pyrylium-perchloraten.

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

(Eingegangen am 2. Februar 1927.)

Gelegentlich anderer Untersuchungen wurde die Beobachtung gemacht, daß ein Gemisch von Essigsäure-anhydrid und 70-proz. Überchlorsäure sich so verhält, als ob darin das gemischte Anhydrid dieser beiden Säuren enthalten ist. Da seine Isolierung in reinem Zustande Schwierigkeiten bereitete, so wurde der Versuch gemacht, es auf andere Weise zu charakterisieren.

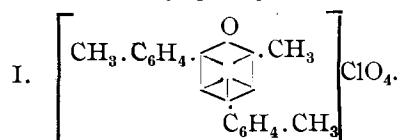
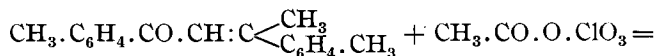
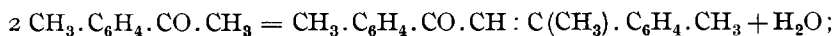
In Anlehnung an die bekannten Versuche von A. Pictet und P. Genequand¹⁾, die in einem Gemisch von Salpetersäure und Essigsäure-anhydrid ein gemischtes Anhydrid der beiden Säuren — Diacetyl-salpetersäure — nachgewiesen und zu energischen Nitrierungen verwendet haben, wurde zunächst die Einwirkung eines Überchlorsäure-Essigsäure-anhydrid-Gemisches auf Toluol und Xylol studiert.

In beiden Fällen tritt Umsetzung ein. Beim Toluol entstehen *p*-Toluylsäure, *p*-Methyl-acetophenon und ein charakteristisches Perchlorat, dessen eingehendes Studium erkennen ließ, daß hier ein Vertreter der zuerst von Baeyer²⁾ beschriebenen, später besonders von W. Dilthey³⁾ und W. Schneider⁴⁾ eingehend bearbeiteten Klasse der Pyrylium-Verbindungen vorlag.

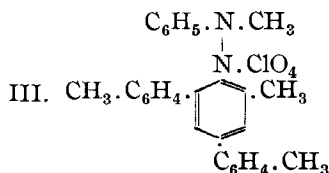
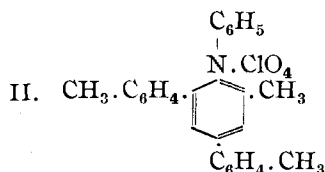
Baeyer hat ihren ersten Repräsentanten, das „Trimethyl-pyroxonium-perchlorat“ aus Dimethyl-pyron mit Magnesium-jodmethyl gewonnen. — Die von W. Dilthey begründete und erschöpfend ausgebaute Methode, die zu arylierten Pyrylium-Verbindungen führt, geht aus von aromatischen Ketonen, die mit Essigsäure-anhydrid unter der Mitwirkung von Ferrichlorid zu Eisenchlorid-Doppelsalzen der Pyrylium-chloride kondensiert werden. — Das Schneidersche Verfahren bedient sich als Kondensationsmittel der Sulfo-essigsäure.

Wenn man bedenkt, daß im letztgenannten Falle die Sulfo-essigsäure mit Essigsäure-anhydrid bei Phenol-äthern den Acetylrest in den aromatischen Kern substituierend einzuführen vermag, so wird man kaum fehlgehen, wenn man sich von der Bildungsweise eines Pyrylium-perchlorates aus Toluol, Essigsäure-anhydrid und Überchlorsäure folgende Vorstellung macht: In erster Phase entsteht das gemischte Anhydrid der Essigsäure und Überchlorsäure, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{ClO}_3$; dieses greift in die aromatischen Kohlenwasserstoffe unter Bildung der entsprechenden Ketone ein, z. B.: $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_5 + \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{ClO}_3 = \text{HClO}_4 + \text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$. 2 Mol. dieser Ketone kondensieren sich dann weiter, und das so entstehende ungesättigte Keton tritt mit dem gemischten Anhydrid zum Pyrylium-perchlorat (I) zusammen:

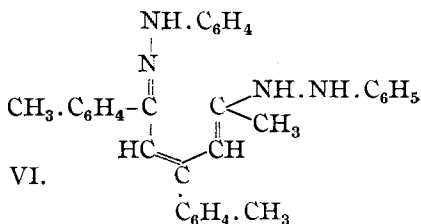
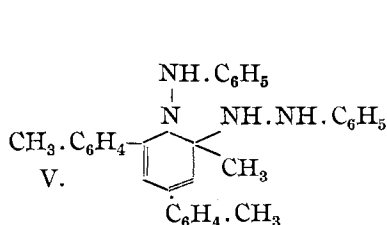
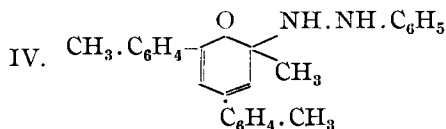
¹⁾ B. **35**, 2526 [1902].²⁾ B. **43**, 2337 [1910]; A. **384**, 208 [1911], **407**, 332 [1915].³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **94**, 53 [1916], **95**, 107 [1917]; B. **50**, 1008 [1917], **52**, 1195, 2040 [1919], **53**, 252, 261 [1920]; Journ. prakt. Chem. [2] **101**, 177 [1921]; B. **54**, 825 [1921], **55**, 1275 [1922], **56**, 1012 [1923], **57**, 1653 [1924]; A. **440**, 89 [1924]; Journ. prakt. Chem. [2] **102**, 209 [1921], **104**, 28 [1922], **107**, 7 [1924], **108**, 352 [1924], **114**, 153 [1926].⁴⁾ B. **54**, 1484, 2285, 2298, 2303 [1921], **55**, 1892, 2775 [1922], **56**, 1786 [1923]; A. **432**, 297 [1923], **438**, 147 [1924].



Daß die von uns gewonnenen, farbigen Perchlorate wirklich zur Klasse der Pyrylium-Verbindungen gehören, folgt aus ihren zahlreichen Umsetzungen: Mit Ammoniak geht das aus Toluol dargestellte 2-Methyl-4.6-di-*p*-tolyl-pyrylium-perchlorat glatt über in das von Thomae⁵⁾ durch Umsetzung von Methyl-*p*-tolyl-keton-Ammoniak erhaltene „Methyl-di-[4-methylphenyl]-pyridin“. Aus unserer Bildungsweise ergibt sich die Stellung der Substituenten einwandfrei, so daß das Thomaesche Produkt als 2-Methyl-4.6-di-*p*-tolyl-pyridin zu formulieren ist. Anilin und *asymm.* Methylphenyl-hydrazin führen das aus Toluol gewonnene Pyrylium-perchlorat in Derivate des Pyridiniums über (II und III):

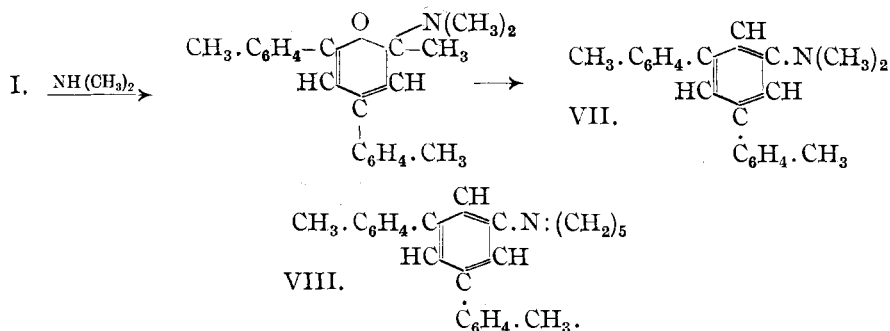


Die Reaktionen des Perchlorats mit Phenyl-hydrazin bestätigen die Beobachtungen, die Schneider bei den Umsetzungen von Pyrylium-Verbindungen mit diesem Reagens gemacht hat: In erster Phase entsteht ein sauerstoff-haltiges Produkt (IV), das bei weiterer Einwirkung von Phenyl-hydrazin unter den denkbar mildesten Bedingungen zwei neue Produkte (V und VI) liefert, von denen VI ein Phenyl-hydrazon des durch Ringöffnung aus dem sauerstoff-haltigen Primärprodukte entstehenden Ketons darstellt:



⁵⁾ Arch. Pharmaz. **244**, 659 [1906].

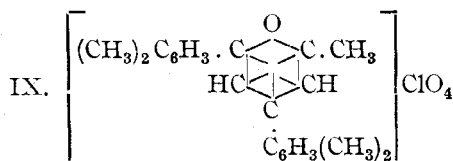
Höchst charakteristisch ist das Verhalten der Perchlorate gegen Piperidin und Dimethylamin. Diese Basen führen die Salze glatt in Derivate des Anilins über, wobei die in Stellung 2 stehende Methyl-Gruppe mit dem Sauerstoff reagiert und den aromatischen Ring schließt:



Aus Toluol entsteht also *N*-Dimethyl-3,5-di-*m*-tolyl-anilin (VII), und die Verbindung aus Piperidin entspricht zweifellos der Struktur VIII.

Daß hier tatsächlich Derivate des Anilins vorliegen, folgt nicht nur aus ihrer Zusammensetzung, sondern konnte im Falle des 2,4,6-Trimethyl-pyrylium-perchlorats exakt bewiesen werden. Dieses liefert nämlich mit Dimethylamin in guter Ausbeute *N*-Dimethyl-*symm.*-*m*-xyli-din, dessen Identität mit einem nach Nölting⁶⁾ hergestellten Vergleichs-präparate außer Zweifel steht.

Die Einwirkung des Essigsäure-anhydrid-Überchlorsäure-Gemisches auf *o*-Xylol verläuft analog der Umsetzung mit Toluol und führt zum 2-Methyl-4,6-di-*o*-xylyl-pyrylium-perchlorat (IX). Da, wie oben aus-



einandergesetzt, als Zwischenprodukte bei der Bildung der Pyrylium-perchlorate ungesättigte Ketone nicht nur anzunehmen, sondern auch isoliert worden sind, so lag es nahe, die Kondensationswirkung des Essigsäure-anhydrid-Überchlorsäure-Gemisches auch direkt an diesen Ketonen zu erproben.

Es zeigte sich, daß auch diese Umsetzungen einen ganz glatten Verlauf nehmen. Während z. B. Benzol mit dem gemischten Anhydrid nicht zu reagieren scheint, gelingt die Synthese des hierbei zu erwartenden 2-Methyl-4,6-diphenyl-pyrylium-perchlorats glatt unter Verwendung von Acetophenon. Ebenso liefert Mesityloxyd das Baeyersche 2,4,6-Trimethyl-pyrylium-perchlorat in einer Ausbeute, die der bei der Sulfo-essigsäure-Methode erhaltenen weit überlegen ist. Da das Perchlorat mit Ammoniak glatt in Kollidin übergeht, dürfte sich unsere Kondensationsmethode auch zur Darstellung dieser und ähnlicher Pyridine als besonders geeignet

⁶⁾ B. 24, 563 [1891].

empfehlen. Wo die Grenzen ihres Anwendungsbereiches liegen, haben wir — mit Rücksicht auf die über Pyrylium-Verbindungen im Gange befindlichen Untersuchungen — nicht näher geprüft.

Beschreibung der Versuche.

2-Methyl-4,6-di-*p*-tolyl-pyrylium-perchlorat (I).

Man fügt zu 6 g Essigsäure-anhydrid unter Eiskühlung und Umrühren 2 g Überchlorsäure (70-proz.) tropfenweise hinzu und versetzt die Lösung mit 2 g Toluol. Dieses Gemisch wird nun auf dem siedenden Wasserbade erwärmt, wobei die Reaktion sehr bald einsetzt und die Masse sich dunkelgrün färbt. Nach 50 Min. ist der Prozeß beendet. Beim Abkühlen scheiden sich gut ausgebildete Krystalle ab, die abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und 2-mal aus siedendem Eisessig umkrystallisiert werden. Die hierbei entstehenden braungelben, glänzenden Krystalle sind in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer, in siedender Ameisensäure verhältnismäßig leicht löslich. Beim Erhitzen auf dem Spatel verpufft die Substanz lebhaft, im Schmelzpunktsröhrchen schmilzt sie nach vorangegangenem Sintern bei 275° unter völliger Zersetzung.

Zur Analyse wurde sie mehrmals aus viel kochendem Eisessig umkrystallisiert und über Phosphorpentoxyd im Vakuum bei 80° getrocknet.

0.1140 g Sbst.: 0.2698 g CO₂, 0.0596 g H₂O. — 0.1941 g Sbst.: 0.0750 g AgCl. C₂₀H₁₉O₆Cl. Ber. C 64.1, H 5.1, Cl 9.5. Gef. C 64.5, H 5.8, Cl 9.6.

Die bei dem Versuche erhaltene Mutterlauge wurde im Wasserdampf-Strom destilliert. Dabei konnten in den flüchtigen Anteilen, neben viel Essigsäure, β -Toluylsäure und *p*-Methyl-acetophenon isoliert werden. Dieser Anteil enthält außerdem in geringer Menge eine intensiv kresol-artig riechende Substanz. Auf eine nähere Charakterisierung mußte aus Materialmangel verzichtet werden.

Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Anteil der Mutterlauge stellt eine beim Erkalten spröde, harzartige und dunkelgefärbte Masse dar, die nicht weiter untersucht wurde.

2-Methyl-4,6-di-*p*-tolyl-pyridin.

Man vermischt 1 g der Verbindung I vorsichtig mit starkem, alcoholischem Ammoniak, dunstet das Gemisch — ohne vom Ammonium-perchlorat zu trennen — zur Trockne ein und entzieht dem Rückstande die gebildete Pyridinbase mit Äther. Sie läßt sich durch Destillation oder Umkrystallisation aus Acetonitril reinigen und schmilzt dann bei 96°. Das Pikrat hat den Schmp. 211°.

Verhalten von 2-Methyl-4,6-di-*p*-tolyl-pyrylium-perchlorat gegen Anilin, *asymm.* Methyl-phenyl-hydrazin und Benzylamin.

a) Anilin: Man suspendiert 2 g des Perchlorats in absol. Äther und versetzt das Gemisch mit 2 g Anilin. Die sofort einsetzende Reaktion ist in kurzer Zeit beendet. Beim Verdünnen mit absol. Äther fällt das Reaktionsprodukt zunächst ölig aus, wird aber bei wiederholtem Waschen mit Äther krystallinisch. Aus Methylalkohol 2-mal umkrystallisiert, schmilzt die nahezu farblose Verbindung (II) bei 217°. Sie ist in den meisten Lösungsmitteln in der Kälte nur mäßig löslich. Beim Erhitzen auf dem Spatel verpufft sie lebhaft.

0.1196 g Subst.: 0.3055 g CO₂, 0.0618 g H₂O. — 0.1361 g Subst.: 3.9 ccm N (14°, 751 mm).

C₂₆H₂₄O₄NCl. Ber. C 69.4, H 5.3, N 3.1. Gef. C 69.7, H 5.8, N 3.3.

b) *asymm.* Methyl-phenyl-hydrazin: Bei Verwendung dieser Base statt Anilins erhält man ein lebhaft gelbgefärbtes Produkt (III) von hervorragendem Krystallisationsvermögen, das im übrigen Verhalten und in den Löslichkeitsverhältnissen dem Anilin-Körper ähnlich ist. Sein Schmelzpunkt liegt bei 177°.

0.1886 g Subst.: 0.4688 g CO₂, 0.1041 g H₂O. — 0.1542 g Subst.: 8.0 ccm N (14°, 757 mm).

C₂₇H₂₇O₄N₂Cl. Ber. C 67.7, H 5.6, N 5.9. Gef. C 67.8, H 6.2, N 6.1.

c) Benzylamin: Auch dieser Stoff verhält sich gegen das Perchlorat wie Anilin und *asymm.* Methyl-phenyl-hydrazin.

Verhalten von 2-Methyl-4,6-di-*p*-tolyl-pyrylium-perchlorat gegen Phenyl-hydrazin.

Man fügt zu einer Suspension von 2 g Perchlorat in 5 ccm Äther eine Lösung von 2 g Phenyl-hydrazin in 5 ccm Äther hinzu. Dabei erwärmt sich das Gemisch spontan, und die braungelbe Farbe des Perchlorates schlägt in hellgelb um. Man saugt dann sofort ab, entfernt durch Waschen mit Methylalkohol das gebildete Phenyl-hydrazin-perchlorat, sowie den Überschuß der angewandten Base und krystallisiert die neue Substanz (IV) aus Essigester um. Sie sieht blaßgelb aus und verändert sich bereits bei längerem Trocknen im Vakuum bei gelinder Wärme. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 129–130°.

Zur Analyse wurde sie bei Zimmer-Temperatur im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1442 g Subst.: 0.4317 g CO₂, 0.0912 g H₂O. — 0.1693 g Subst.: 10.8 ccm N (14°, 745 mm).

C₂₀H₂₀ON₂. Ber. C 81.7, H 6.8, N 7.3. Gef. C 81.7, H 7.1, N 7.4.

Wird die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes nicht sofort durchgeführt, sondern wird — zweckmäßig unter Zusatz einer weiteren Menge von 1 g Phenyl-hydrazin — noch 12 Stdn. auf der Maschine geschüttelt, so entstehen ganz andere Produkte. Man saugt zunächst ab und entfernt durch Waschen mit Methylalkohol das gebildete Phenyl-hydrazin-perchlorat. Dann wird das Reaktionsprodukt mit warmem Essigester behandelt. Dabei hinterbleibt ein geringer Rückstand, der auch in heißem Essigester nahezu unlöslich ist und nach 2-maligem Umkrystallisieren aus siedendem Pyridin gelb gefärbte Krystalle (VI) vom Schmp. 241° bildet.

5.214 mg Subst.: 15.485 mg CO₂, 3.10 mg H₂O. — 4.769 mg Subst.: 14.160 mg CO₂, 2.88 mg H₂O. — 2.811 mg Subst.: 0.300 ccm N (22°, 733 mm). — 2.781 mg Subst.: 0.294 ccm N (20°, 733 mm).

C₃₂H₃₂N₄. Ber. C 81.4, H 6.8, N 11.9. Gef. C 81.1, 81.0, H 6.7, 6.8, N 11.9, 11.9.

Die Essigester-Lösung enthält das Hauptprodukt der Umsetzung (V), das sich bei langsamer Verdunstung des Lösungsmittels in der Kälte in fast farblosen, schön ausgebildeten Nadeln abscheidet, die in Essigester in der Wärme leicht, in siedendem Methylalkohol nur verhältnismäßig schwer löslich sind. Zur Reinigung wurde die Substanz 2-mal aus einem Methylalkohol-Essigester-Gemisch umkrystallisiert. Sie schmilzt dann bei 141°.

0.1055 g Sbst.: 0.3148 g CO₂, 0.0661 g H₂O. — 0.0945 g Sbst.: 9.8 ccm N (16°, 744 mm).

C₃₂H₃₂N₄. Ber. C 81.4, H 6.8, N 11.9. Gef. C 81.4, H 7.0, N 11.8.

Umsetzung des 2-Methyl-4.6-di-*p*-tolyl-pyrylium-perchlorats mit Piperidin und Dimethylamin.

a) Piperidin: Werden 2 g Perchlorat in 10 ccm Äther suspendiert und unter Kühlung vorsichtig mit Piperidin versetzt, so beobachtet man eine lebhafte Umsetzung. Filtriert man nach beendeter Reaktion vom Piperidin-perchlorat ab und engt das ätherische Filtrat vorsichtig ein, so erhält man prächtige Krystalle, die durch Umkrystallisieren aus heißem Acetonitril leicht gereinigt werden können. Die Substanz (VIII) schmilzt bei 146°.

0.1306 g Sbst.: 0.4196 g CO₂, 0.0943 g H₂O. — 0.1702 g Sbst.: 6.3 ccm N (14°, 745 mm).

C₂₆H₂₇N. Ber. C 88.0, H 7.9, N 4.1. Gef. C 87.6, H 8.0, N 4.3.

b) Dimethylamin: Ersetzt man bei dem eben beschriebenen Versuch — unter Einhaltung der dort gegebenen Bedingungen — das Piperidin durch Dimethylamin, so erhält man als Reaktionsprodukt ein zunächst dunkelgefärbtes Harz, das beim Behandeln mit wenig Acetonitril bei tiefer Temperatur allmählich prachtvoll krystallisiert. Zur Analyse wurde die Substanz (VII) nochmals aus Acetonitril umkrystallisiert. Sie schmilzt dann bei 106°.

0.0981 g Sbst.: 0.3164 g CO₂, 0.0684 g H₂O. — 0.2067 g Sbst.: 8.7 ccm N (17°, 748 mm).

C₂₂H₂₃N. Ber. C 87.7, H 7.6, N 4.7. Gef. C 88.0, H 7.8, N 4.8.

2-Methyl-4.6-di-*o*-xylyl-pyrylium-perchlorat (IX).

In 9 g Essigsäure-anhydrid werden unter Eiskühlung vorsichtig tropfenweise 3 g Überchlorsäure (70-proz.) eingetragen. Man fügt dann 3 g *o*-Xylol hinzu und erhitzt etwa 50 Min. auf dem siedenden Wasserbade. Die Reaktion vollzieht sich unter ähnlichen Farberscheinungen, wie sie bei dem analogen Versuch mit Toluol bereits beschrieben worden sind. Nach mehrstündigem Abkühlen beginnt allmählich die Krystallisation des Perchlorates, die erst nach Tagen vollständig wird. Die Substanz wird durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt und bildet nach dem Waschen mit Methylalkohol und nach 2-maligem Umkrystallisieren aus siedendem Eisessig braune Krystalle, die bei 282° unter völliger Zersetzung schmelzen.

0.1378 g Sbst.: 0.3327 g CO₂, 0.0752 g H₂O. — 0.2032 g Sbst.: 0.0706 g AgCl.

C₂₂H₂₃O₅Cl. Ber. C 65.6, H 5.7, Cl 8.8. Gef. C 65.8, H 6.1, Cl 8.6.

2.4.6-Trimethyl-pyrylium-perchlorat.

Man läßt unter sorgfältiger Eiskühlung zu 30 g Essigsäure-anhydrid 15 g Überchlorsäure (70-proz.) hinzutropfen. Zu dieser Lösung fügt man 10 g frisch destilliertes Mesityloxyd, versetzt nochmals mit 20 g Essigsäure-anhydrid und erhitzt die Flüssigkeit 15 Min. auf dem siedenden Wasserbade. Man läßt dann abkühlen, saugt die Krystallmasse ab und wäscht sie mit Eisessig, dann mit Alkohol und schließlich mit Äther. Die Ausbeute an dem so gewonnenen, nahezu farblosen Produkt beträgt 14–16 g.

Die Identität dieses Produktes mit dem zuerst von Baeyer⁷⁾ aus Dimethyl-pyron, später von W. Schneider⁸⁾ aus Mesityloxyd und Essigsäure-anhydrid mit Sulfo-essigsäure dargestellten ergibt sich aus der glatten Überführung in Kollidin mit wäßrigem Ammoniak.

Wählt man als Ausgangsmaterial nicht Mesityloxyd, sondern Aceton, so gelingt die Synthese ebenso glatt; nur beträgt die Ausbeute — wie zu erwarten — etwa die Hälfte der beim Mesityloxyd angegebenen.

Überführung des 2.4.6-Trimethyl-pyrylium-perchlorats
in *N*-Dimethyl-symm.-*m*-xylidin durch Dimethylamin.

Man suspendiert 22 g des Perchlorats in etwa 50 ccm Äther und fügt langsam eine Lösung von 10 g Dimethylamin in 10 ccm Äther hinzu. Im Verlaufe der Reaktion ballt sich zunächst das suspendierte Perchlorat zusammen, und man beobachtet bald in der Flüssigkeit weiße Krystalle von Dimethylamin-perchlorat. Beim Fortschreiten der Reaktion löst das gebildete Wasser diese wieder auf, gegen Ende des Prozesses verschwinden alle festen Teile, und die Reaktionsmasse besteht dann aus zwei Flüssigkeitsschichten. Man hebt die ätherische Schicht ab, trocknet sie mit Alkali und erhält nach dem Verjagen des Äthers das *N*-Dimethyl-symm.-*m*-xylidin als Öl, das bei der Destillation fast ohne jeden Rückstand bei 222—224° siedet. Man trocknet es zweckmäßig noch einmal scharf und erhält dann bei nochmaliger Destillation die Base nahezu farblos. Die Ausbeute beträgt 10 g.

Zur Identifizierung der Substanz wurde nach den Angaben von Nölting aus dem symm.-*m*-Xylidin mit Jodmethyl das Jodmethyolat des *N*-Dimethyl-symm.-*m*-xylidins hergestellt, das mit Silberoxyd in die quaternäre Ammoniumbase übergeführt wurde, die bei der trocknen Destillation das gesuchte Vergleichspräparat lieferte. Die Identität der aus dem Perchlorat gewonnenen Base mit dem Nöltingschen Produkt ergibt sich aus folgender Gegenüberstellung:

1. Base aus dem Perchlorat:	2. Vergleichspräparat:
1. Jodmethyolat: Sublimiert bei 270—271°	sublimiert bei 269—270°
2. <i>p</i> -Nitroso- <i>N</i> -dimethyl-symm.- <i>m</i> -xylidin: grüne Nadeln, Schmp. 87°	grüne Nadeln, Schmp. 87—88°
3. Pikrat: Schmp. 195—196° (unt. Zers.)	Schmp. 196° (unt. Zers.).

Mit der Nitroso-Verbindung und dem Pikrat ausgeführte Misch-Schmelzpunkte ergaben keine Depressionen.

2-Methyl-4.6-diphenyl-pyrylium-perchlorat⁹⁾.

25 ccm Essigsäure-anhydrid werden unter Eiskühlung vorsichtig tropfenweise mit 5 ccm Überchlorsäure (70-proz.) vermischt und 10 ccm Acetophenon hinzugefügt. Nach wenigen Minuten hat die Lösung eine dunkelgrüne Färbung angenommen, und bei kräftigem Umschütteln setzt nach kurzer Zeit eine reichliche Krystallisation ein. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Masse etwa 1 Stde. auf dem siedenden Wasserbade erwärmt, wobei sie zu einem dicken Krystallbrei gesteht. Nach dem Abkühlen wird scharf abgesaugt und das Reaktionsprodukt mit Eisessig, dann mit Alkohol und schließlich mit Äther gewaschen. Die Ausbeute beträgt 7—8 g.

⁷⁾ B. 43, 2337 [1916].

⁸⁾ B. 56, 1786 [1923].

⁹⁾ vergl. W. Schneider, B. 54, 2289 [1921].

2-Methyl-4.6-di-*p*-tolyl-pyrylium-perchlorat.

Ersetzt man bei dem eben beschriebenen Versuch das Acetophenon durch *p*-Methyl-acetophenon, so tritt sofort beim Zusammengeben der Reagenzien eine auffallend starke Fluoreszenz auf, und nach kurzer Zeit hat die Lösung einen braunen Farbton angenommen. Im übrigen vollzieht sich der Prozeß wie im vorangehenden Falle. Ausbeute 7–8 g. Die näheren Eigenschaften des Perchlorats sind bereits oben bei der damit identischen Verbindung beschrieben worden, die man aus Essigsäure-anhydrid, Toluol und Überchlorsäure erhält.

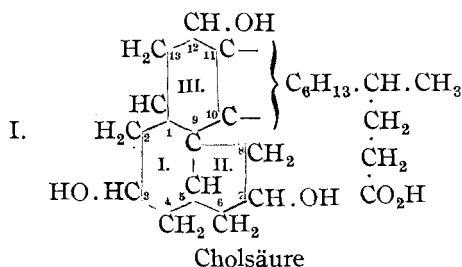
127. W. Borsche und R. Frank:

Untersuchungen über die Konstitution der Gallensäuren, X.: Über die Konstitution der Ciliansäure und einiger anderer Poly-carbonsäuren der Cholsäure-Gruppe¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 20. Januar 1927.)

In der IX. Mitteilung der Reihe haben wir aus den Beziehungen zwischen Cheno-desoxy-biliobansäure, $3\text{R}-\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_6$, und Biliobansäure, $3\text{R}-\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_7$, als Haftort für das Hydroxyl in Ring III der Cholsäure, das man bis dahin an C^{13} setzte, C^{12} und damit für die Cholsäure die Konstitutionsformel I abgeleitet. Daraus ergibt sich natürlich auch eine



entsprechende Änderung aller für ihre Abbauprodukte geltenden Konstitutionsformeln, soweit sie vom Platz des Hydroxyls in Ring III abhängen. Für die ersten Abbaustufen, die noch in durchsichtiger Beziehung zum Grundstoff stehen (Dehydro-cholsäure, Biliansäure, Iso-biliansäure), ergeben sich die notwendigen Änderungen ohne weiteres. Dagegen können die Konstitutionsformeln der späteren, von der Ciliansäure an, nicht mehr auf die gleiche einfache Weise, durch Verschiebung des Sauerstoffs von C^{13} an C^{12} , dem Fortschritt der Erkenntnis angepaßt werden. Bei ihnen ist augenscheinlich ein tiefer greifender Umbau erforderlich. Es fragt sich, welche weiteren Stufen des Abbaues davon berührt werden.

Beginnen wir bei der Erörterung dieser Frage mit der Ciliansäure. Ciliansäure entsteht, wenn man Biliansäure, eine Diketo-tricarbon-säure $3\text{R}-\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_8$ (II), in überschüssiger Alkalilauge gelöst, mit Per-

¹⁾ IX. Mitteilung: B. 59, 1748 [1926].