

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

75. Jahrg. Nr. 3. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 211—316. — 4. März.

31. Walther Dilthey und Hans Giebert: Dehydreniumsalze der Benzochromeniumreihe und Dehydro-benzo- α -chromone (Dehydrenium, IV. Mitteil.).

Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.
(Eingegangen am 9. Januar 1942.)

Wie W. Dilthey, F. Quint und Mitarbeiter¹⁾ zeigen konnten, lassen sich Mesoaryldibenzoxantheniumsalze sehr leicht, z. B. durch Aluminiumchlorid oder durch Sonnenlicht, dehydrieren und in neue Salze --- Dehydreniumsalze --- mit neuartigen Eigenschaften, großer Beständigkeit sogar in Wasser, substantivem Anfärbevermögen auf Baumwolle usw., überführen.

Es interessierte nun zu untersuchen, ob auch andere ähnlich gebaute Körper zu neuen Ringsystemen dehydriert werden könnten. Qualitative Vorversuche lieferten bei manigfachen Verbindungen positive Ergebnisse. Genauer untersucht werden konnte zunächst das Triphenylbenzochromeniumsalz (I). Es unterscheidet sich von dem erwähnten Dibenzoxantheniumsalz durch das Vorhandensein nur eines Naphthalinkerns, während der andere durch zwei Phenylreste ersetzt ist. Das Salz ließ sich recht leicht dehydrieren.

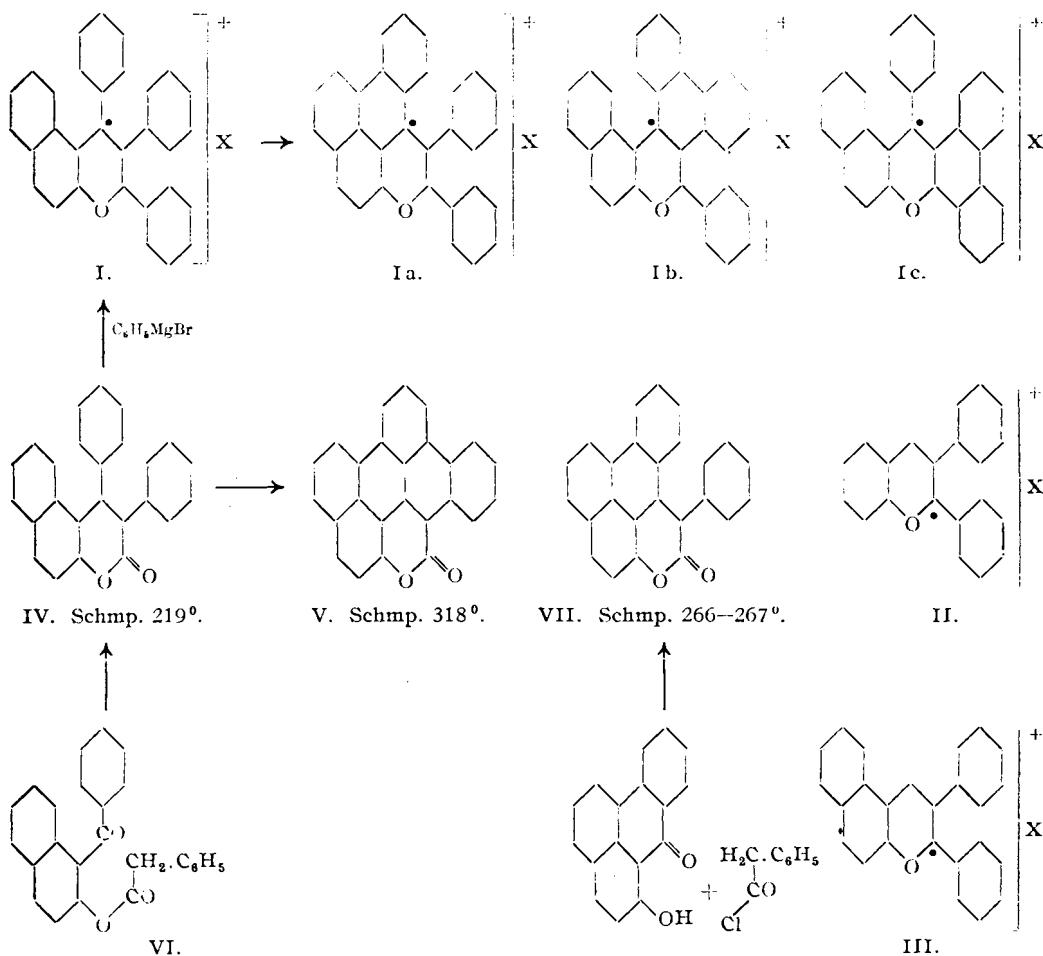
Im neuen Dehydreniumsalz waren Salz- und Farbeigenschaften in der für die Dehydrierung charakteristischen Form vorhanden: tiefere Farbe, tiefere Fluoreszenz, größere Beständigkeit usw. Wenn auch anzunehmen war, daß die Dehydrierung zwischen Naphthalin- und *meso*-Phenylkern eingetreten war (Ia), so waren andere Stellen der Wasserstoffwegnahme nicht ohne weiteres auszuschließen, da auch bei ihnen Sechsring-Neubildung möglich war (Ib und Ic). Formeln mit mehr als einer Dehydrierungsstelle --- Aboxydation von 2 oder 3 Wasserstoffmolekülen --- seien als hier weniger wahrscheinlich vorläufig nicht diskutiert.

Wenn die beiden Phenylkerne in 2- und 3-Stellung durch Dehydrierung abgeschnitten werden können, so müßte dies auch bei 2,3-Diphenyl-chromenium- bzw. 2,3-Diphenyl-benzochromeniumsalzen II bzw. III möglich sein. Die Versuche verliefen jedoch negativ.

Um die Formel Ib zu stützen, gedachte man, den β -Naphthylester der Phenanthrencarbonsäure-(9) nach Ringschluß zum Cumarin mit Phenylmagnesiumbromid in ein Benzochromeniumsalz zu verwandeln. Der Ester war leicht zugänglich, aber schon der Ringschlußversuch versagte.

¹⁾ I. Mitteil.: B. 69, 1575 [1936]; II. u. III. Mitteil.: Journ. prakt. Chem. [2] 152, 49, 99 [1939].

Carbeniumsalz I war gewonnen worden aus 3,4-Diphenyl-benzo- α -chromon (IV) durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid. Es lag daher nahe, die Dehydrierung des α -Pyrons IV zunächst zu versuchen. Die Dehydrierung verlief überraschenderweise gut, sowohl im Licht als auch in der Aluminiumchloridschmelze. Die Konstitution des entstandenen α -Pyrons V vom Schmp. 318° sollte durch eine Synthese geklärt werden.



Pyron IV war erhalten worden aus 1-Benzoyl-naphthol-(2) und Phenyl-essigsäurechlorid bzw. dem Phenylessigsäureester des 1-Benzoyl-naphtho's-(2) (VI). Der analoge Versuch mit 4-Oxy-benzanthron ergab zwar das gesuchte α -Chromon, dem auf Grund dieser Synthese nur die Formel VII zukommen konnte, aber es schmolz bei 267° und war nicht identisch mit dem aus IV durch Aluminiumchlorid erhaltenen Pyron (Schmp. 318°). Diesem Stoff mußte daher eine andere Formel zukommen. Der hohe Schmelzpunkt sowie die Analyse sprechen dafür, daß eine Form mit 2 Dehydrierungsstellen vor-

liegt (V), obwohl Dehydrierungsversuche an dem Pyron VII bisher keinen Erfolg hatten. Die Grignardierung der Dehydrocumarine V und VII steht noch aus.

Beschreibung der Versuche.

2.3-Diphenyl-benzo-chromenium-perchlorat (III).

In 2 g 1-Aldehyd-naphthol-(2) und 2.0 g Desoxybenzoin in 50 ccm Äther + etwa 2.0 g 70-proz. HClO_4 wird unter Eiskühlung HCl bis zur Sättigung eingeleitet. Das Perchlorat fällt in gelben Krystallen aus. Ausb. 2.5 g. Mehrmals aus Eisessig umkristallisiert: Schmp. 272—274° unter Zersetzung.

222.9 mg Sbst.: 5.10 ccm 0.1-n. AgNO_3 .

$\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{Cl}$ Ber. Cl 8.20. Gef. Cl 8.18.

Dehydrierungsversuche verliefen negativ.

Methyläther des Carbinols: 2 g Perchlorat werden in 100 ccm Aceton mit NaHCO_3 alkalisch gemacht und leicht erwärmt, dann mit Wasser gefällt. Das Carbinol wird aus Benzol/Ligroin umkristallisiert. Schmp. 151°. Halochromie gelb mit grünlicher Fluorescenz. Aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 110°. Weiße Schuppen. Der tiefere Schmelzpunkt und die Analyse sprechen für den Methyläther des Carbinols.

24.9 mg Sbst.: 78.4 mg CO_2 , 13.1 mg H_2O .

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Ber. C 85.68, H 5.53. Gef. C 85.87, H 5.88.

Phenyllessigsäureester des 1-Benzoyl-naphthols-(2) (VI).

2 g 1-Benzoyl-naphthol-(2) werden mit 0.85 g Phenyllessigsäurechlorid 1 Stde. auf dem Wasserbad der Reaktion überlassen. Es wird zur Entfernung von HCl mit Äther durchgeschüttelt. Ausb. quantitativ. Aus Methanol und Äthanol umkristallisiert: Farblose Nadeln, Schmp. 150—151°, gut löslich in Eisessig, Benzol, Toluol. In H_2SO_4 orangerote Halochromie. Die Farbe geht beim Erwärmen auf 80° in Gelb über (Bildung des Pyrons IV).

23.54 mg Sbst.: 70.91 mg CO_2 , 10.64 mg H_2O .

$\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}_3$. Ber. C 82.0, H 4.9. Gef. C 82.15, H 5.06.

Dieser Ester kann durch Kochen in Acetanhydrid mit Natriumacetat quantitativ in das Pyron IV, Schmp. 219°, übergeführt werden. Dieses ist identisch mit dem von T. Chada und Mahal²⁾ erhaltenen Produkt (Schmp. 221—222°).

3.4-Diphenyl-5.6-benzo-chromon (IV).

20 g 1-Benzoyl-naphthol-(2) werden in 250 ccm Toluol mit 16 g Phenyllessigsäurechlorid rückfließend gekocht bis die HCl -Entwicklung beendet ist. Man gibt 10 g wasserfreies Kaliumcarbonat in die Lösung und kocht noch 18 Stunden. Nach dem Erkalten ist der größte Teil des Naphthopyrons auskristallisiert. Die Toluollösung wird eingeeigt, worauf ein weiterer Anteil erhalten wird. Man löst das Kaliumcarbonat mit verd. Salzsäure. Ausb. 20 g. Aus Eisessig krystallisiert: Schmp. 218—219°.

Als Lösungsmittel kann bei dieser Reaktion an Stelle von Toluol auch Aceton verwandt werden.

²⁾ Journ. chem. Soc. London 1933, 1459.

2.3.4-Triphenyl-benzo-chromanol (Formel entsprechend I).

Zu einer Grignard-Verbindung aus 0.9 g Mg und 6 g Brombenzol in 100 ccm Äther werden 9.3 g 3.4-Diphenyl-5.6-benzo-chromon (IV) fein gepulvert gegeben. Nach 1 Tag wird mit Eis und Ammoniumchlorid zersetzt; dabei scheidet sich ein gelber Stoff ab. Aus der Ätherlösung gewinnt man nach Trocknen und Verdampfen des Äthers einen weiteren Anteil des Carbinols. Rohausb. 10 g. Mehrfach aus Benzol/Ligroin und dann aus Methanol umkristallisiert: Weiße Krystalle vom Schmp. 105—107°.

Perchlorat: Man löst 5 g des Rohcarbinols in 100 ccm Aceton und 120 ccm Ligroin (Sdp. 60—96°), filtriert vom Ungelösten ab und versetzt vorsichtig mit 70-proz. HClO_4 . Das Salz scheidet sich in gelben Blättchen aus. Ausb. 3.5 g. Aus Eisessig umkristallisiert: Schmp. 245—246° unter Zersetzung.

243.4 mg Sbst.: 66.6 mg AgCl .

$\text{C}_{31}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{Cl}$. Ber. Cl 6.97. Gef. Cl 6.78.

Dehydro-2.3.4-triphenyl-benzo-chromenium-perchlorat (Ia).

Eine verdünnte, orangegelbe Eisessiglösung des Perchlorats I wird zu gleichen Teilen auf 2 Reagensgläser verteilt, von denen das eine unter Lichtabschluß gehalten, das andere dem Sonnenlicht ausgesetzt wird. Nach 1 bis 2 Tagen geht dabei die gelb-orange Farbe der letztergenannten Probe in eine rotorange mit starker grüner Fluoreszenz über. An den Wänden des Glases hat sich ein dunkelroter Stoff abgeschieden. Das unter Lichtabschluß gehaltene Glas zeigt keinerlei Veränderung seiner Farbe.

2 g Perchlorat I werden in 100 ccm Eisessig 18—20 Stdn. im Sieden gehalten und mit starken Tageslichtlampen belichtet (etwa 500 Watt, Reflektoren, Reaktionsgefäß im Brennpunkt). Ausb. an ausgefallenem Salz 1.5 g. Aus Eisessig, dunkelrote Nadelchen. Die Krystallisation gelingt aus Nitrobenzol/Benzol leichter: Hellrote Blättchen, Schmp. 280—282°. Wird diese hellrote Form wieder aus Eisessig umkristallisiert, so erscheint die dunkelrote Form mit gleichem Schmelzpunkt.

159.0 mg Sbst.: 3.05 ccm 0.1-n. AgNO_3 .

$\text{C}_{31}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{Cl}$. Ber. Cl 7.0. Gef. Cl 6.8.

Dehydro-3.4-diphenyl-5.6-benzo- α -chromon (VII).

6 g 4-Oxy-benzanthron und 6 g Phenylessigsäurechlorid werden im Salzbad bei 200—230° 45 Min. geschmolzen. Es entweicht HCl . Mehrmals mit Eisessig ausgezogen: Orangegelbe Krystalle. Schmp. 266—267°. Ausb. 3 g. Halochromie braunrot mit intensiv grüner Fluoreszenz.

4.757 mg Sbst.: 15.115 mg CO_2 , 1.780 mg H_2O .

$\text{C}_{25}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Ber. C 86.68, H 4.08. Gef. C 86.66, H 4.18.

Dieses Pyron konnte mit Phenylmagnesiumbromid nicht umgesetzt werden. Auch Dehydrierungsversuche lieferten kein Ergebnis.

Bisdehydro-3.4-diphenyl-5.6-benzo- α -chromon (V).

A. Durch AlCl_3 : In die Schmelze von 20 g $\text{AlCl}_3/\text{NaCl}$ -Mischung (1 : 1) werden bei 230° 2 g fein gepulvertes 3.4-Diphenyl-5.6-benzo- α -chromon (IV) anteilweise eingetragen, $1\frac{1}{2}$ Stdn. erhitzt und die Temperatur auf 260° gesteigert. Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit Xyloöl ausgekocht. Es krystallisiert ein braungelbes Produkt. Ausb. 1.5 g. Nach 2-maligem Um-

krystallisieren aus Pyridin Schmp. 317—318°; braungelbe Krystalle mit schwarzgrünem Glanz. Halochromie braunrot mit intensiv grüner Fluorescenz.

5.020 mg Sbst.: 16.045 mg CO₂, 1.580 mg H₂O.

C₂₅H₁₂O₂. Ber. C 87.18, H 3.52. Gef. C 87.17, H 3.52.

B. Durch Belichtung: 1.0 g des Pyrons wird in 85-proz. H₂SO₄ aufgenommen und etwa 2 Monate dem Tages- und Sonnenlicht ausgesetzt. Die Lösung wird in kurzer Zeit rotbraun, und es tritt grüne Fluorescenz auf. Es wird durch eine Glasfilternutsche auf Eis filtriert, es fällt ein gelber Stoff aus. Aus Pyridin 2-mal umkristallisiert, braungelbe Krystalle. Schmp. 319°. Ausb. 0.3 g. Der Mischschmelzpunkt mit dem durch AlCl₃-Schmelze erhaltenen Pyron zeigt keine Erniedrigung.

2.3-Diphenyl-5,6-benzo-pyran (Formel entsprechend II).

3 g 2,3-Diphenyl-5,6-benzo-pyreniumperchlorat³⁾ (II) werden mit 30 g Zn-Staub vermischt und in 300 ccm Eisessig etwas erwärmt, worauf 20 ccm rauchende Salzsäure zugegeben werden. Es wird langsam zum Sieden erhitzt. Die ursprünglich gelbe Farbe der Lösung verschwindet allmählich. Nach etwa 30 Min. wird heiß in Wasser filtriert, die ausgeschiedenen Flocken werden isoliert und getrocknet. Es wird aus mittelsiedendem Ligroin mit Tierkohle umkristallisiert. Nach 1—2 Tagen haben sich einige Krystalle gebildet, durch Reiben mit dem Glasstab lässt sich die weitere Krystallisation beschleunigen. Aus Eisessig mit Methanol wird die Substanz analysenrein gewonnen. Schmp. 178—179°. In konz. H₂SO₄ löst sich die Verbindung anfänglich nicht, nach längerem Stehenlassen gelbe Halochromie.

26.1 mg Sbst.: 84.6 mg CO₂, 12.7 mg H₂O.

C₂₁H₁₆O. Ber. C 88.7, H 5.67. Gef. C 88.4, H 5.44.

Herrn Dir. Dr. Georg Kräuzlein, I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M.-Hoechst, danken wir sehr für die Überlassung von Oxy-benzanthron.

32. Hans Bode und Hans Bach: Über Phosphornitril-Verbindungen, I. Mitteil.: PhenylDerivate des Triphosphornitrichlorides.

(Eingegangen aus Kiel am 13. Januar 1942.)

Von der polymerhomologen Reihe der Phosphornitrichloride (NPCl₂)_x¹⁾ sind die niederen Glieder von x = 3 bis x = 7 und hochmolekulare Glieder mit unbestimmtem Molekulargewicht bekannt. Die ersten sind gut krystallisierende Stoffe; die höheren Polyniere sind durch gummielastische Eigenschaften ausgezeichnet, so daß sie als „anorganischer Kautschuk“ bezeichnet werden. Diese Stoffe sind in neuerer Zeit Gegenstand vielfacher Untersuchungen gewesen²⁾.

Für die Struktur der niederen Glieder ist eine Reihe von Vorschlägen gemacht worden. Stokes¹⁾ gibt für das Trimere eine dem Cyanurchlorid

³⁾ Dargestellt aus Salicylaldehyd und Desoxybenzoin in mit HCl gesättigtem Methanol. Krystalle aus Eisessig. Schmp. 251—253° unter Zersetzung. Vergl. A. 448, 223 [1926].

¹⁾ H. N. Stokes, Amer. chem. Journ. 17, 275 [1896]; 19, 782 [1897].

²⁾ Literaturübersicht: O. Schmitz-Dumont, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 238, 195 [1938].