

KARL DIMROTH, GERALD NEUBAUER, HEINZ MÖLLENKAMP
und GERT OOSTERLOO

Reaktionen mit Pyryliumsalzen, II¹⁾

AROMATISCHE NITROVERBINDUNGEN AUS PYRYLIUMSALZEN

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)
(Eingegangen am 23. April 1957)

Durch Kondensation von Pyryliumsalzen mit Nitromethan werden bisher nicht zugängliche *Nitroverbindungen* dargestellt; ihre Reduktion ergibt die zugehörigen *Amine*. Die hieraus durch Diazotieren und Verkochen zugänglichen *Phenole* sind wegen ihrer Oxydierbarkeit zu neuartigen Sauerstoffradikalen²⁾ von besonderem Interesse. — Die 35—90-proz. Ausbeuten liefernde Nitromethan-Reaktion ist auf aromatisch, aliphatisch sowie aromatisch-aliphatisch substituierte Pyryliumsalze anwendbar.

In der I. Mitteil.¹⁾ berichteten wir über eine neue, glatt verlaufende Synthese des Nitromesitylens aus 2.4.6-Trimethyl-pyryliumperchlorat mit Nitromethan in Gegenwart von Natriumalkoholat. 2.4.6-Triphenyl-pyryliumfluoroborat ergab 2.4.6-Triphenyl-nitrobenzol, das auch bei der vorsichtigen Nitrierung von *symm.* Triphenylbenzol entsteht. In diesen beiden Fällen kommt der neuen Reaktion keine besondere praktische Bedeutung zu; die Nitroverbindungen lassen sich über die leicht zugänglichen Kohlenwasserstoffe erheblich einfacher darstellen als über die Pyryliumsalze. Anders liegen aber die Verhältnisse für die Darstellung komplizierterer aromatischer Nitroverbindungen, wie wir sie für systematische Untersuchungen über neuartige Sauerstoffradikale²⁾ benötigten.

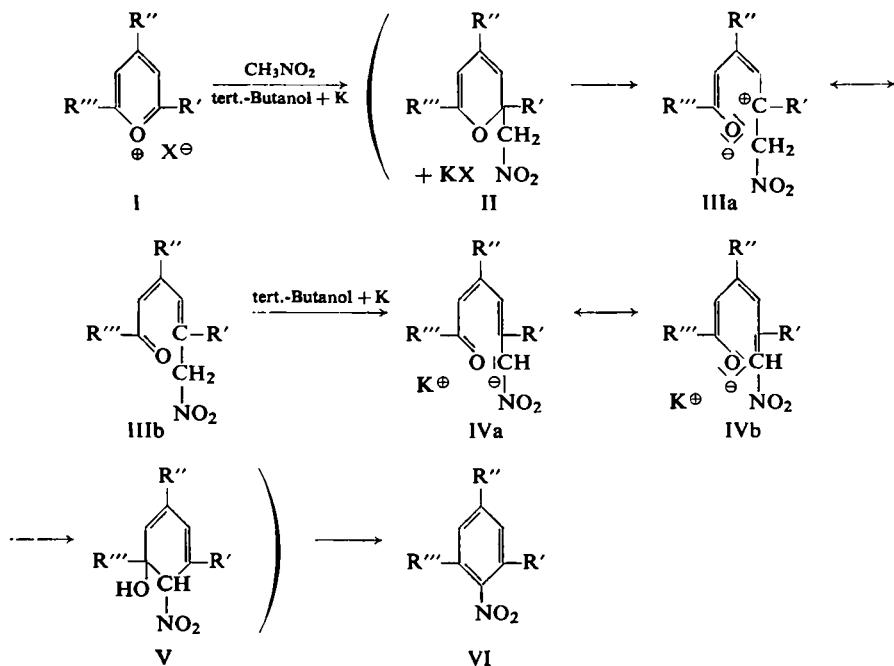
Die Tabelle enthält eine Anzahl der von uns neu dargestellten Nitroverbindungen. Das Verfahren bietet zwei Vorteile: Einmal sind durch die grundlegenden Arbeiten von DILTHEY Pyryliumsalze fast mit beliebigen Substituenten relativ leicht zugänglich; zum anderen verläuft die Nitromethansynthese bezüglich des Eintrittsortes — im Gegensatz zu der Nitrierung unsymmetrisch substituierter Kohlenwasserstoffe — vollständig eindeutig. Die neue Reaktion ist daher nicht nur *präparativ* sondern auch *analytisch* anwendbar und kann zur Aufklärung der Stellung der Nitrogruppe in aromatischen Nitroverbindungen dienen; hierüber werden wir später berichten.

Der Ablauf der Reaktion selbst ist augenscheinlich komplizierter, als es zunächst scheint. Wenn man zu einer Suspension eines Pyryliumsalzes in tert.-Butanol und Nitromethan 1 Äquiv. Alkoholat gibt, dann entsteht sofort eine tiefrote Farbe; sie verschwindet allmählich, tritt aber bei weiterer Zugabe von Alkoholat wieder auf, bis schließlich, nachdem insgesamt 2 Äquivv. zugegeben waren und etwas erwärmt wurde, die inzwischen bräunlich gewordene Lösung sich mit weiterem Alkoholat nicht mehr rot färbt. Sie enthält jetzt im wesentlichen die aromatische Nitroverbindung, und es

¹⁾ I. Mitteil.: K. DIMROTH, G. BRÄUNINGER und G. NEUBAUER, Chem. Ber. 90, 1634 [1957].
²⁾ K. DIMROTH, F. KALK und G. NEUBAUER, Chem. Ber. 90 [1957], im Druck.

ist oftmals nur eine Frage der Aufarbeitung, ob diese sich in mehr oder weniger guter Ausbeute isolieren lässt. Meist haben wir sie in 60–80-proz. Ausbeute erhalten.

Über die Konstitution der farbigen Zwischenverbindung können wir nur Vermutungen anstellen, da ihre Isolierung uns trotz mancher Versuche nicht gelungen ist. Sie ist offenbar ziemlich unbeständig, wird schon durch Luft verändert und gibt bei der Aufarbeitung leicht die Pseudobase des Pyryliumsalzes, erleidet also leicht hydrolytische Spaltung. Möglicherweise handelt es sich bei ihr um ein Produkt, das bereits



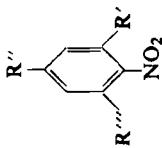
durch Spaltung des Sauerstoffringes entstanden ist und durch die Mesomerie des zweifach konjugierten Systems von IIIa mit dem ungesättigten Keton IIIb zu der langwelligen Lichtabsorption führt. Vielleicht ist aber auch erst die nächste, als anionische Stufe IVa und b, der Träger der Farbe.

Dem FONDS DER INDUSTRIE und der FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für die Bereitstellung von Mitteln.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

I. Pyryliumsalze. Meist wurden die Tetrachloroferrate nach bekannten Verfahren dargestellt und durch Umsetzung mit Borfluorwasserstoffsäure in die krist. Fluoroborate übergeführt.

Beispiel: 80 g getrocknetes 2.4.6-Triphenyl-pyryliumtetrachloroferrat werden unter Röhren in etwa 3.5 l kochendem Wasser, dem man einige ccm Eisessig zugesetzt hat, gelöst. Nach Zugabe von 125 ccm 40-proz. Borfluorwasserstoffsäure fällt ein dicker gelber Niederschlag



Übersicht über die dargestellten Verbindungen

Nr.	R'	Substituenten *) R'' R'''	Schmp. der Pyryliumsalze **) °C	Schmp. der Pyryliumsalze **) (Zers.) °C	Bruttoformel Mol.-Gew.	Nitroverbindungen Analyse ***) C H N °C	Schmp. °C	Farbe Ausb. %	Bruttoformel Mol.-Gew.	Aminoverbindungen Analyse ***) C H N °C			Schmp. °C	Ausb. %
										Aminoverbindungen Analyse ***) C H N °C				
1. C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	a) 242 (Zers.) 12,3	C ₉ H ₁₁ O ₂ N ¹⁹⁾ (165,2)		41—42 131—132	farb- los	72	C ₉ H ₁₃ N ²⁰⁾ (135,2)			—	—	
2. C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	a) 205 ^{4,5)} b) 273 c) 236—240	C ₁₉ H ₁₅ O ₂ N· 1/2C ₂ H ₄ O ₂ (319,3)	Ber. 75.22 5.36 4.39 Gef. 75.30 5.16 4.43	131—132	gelb- lich	51	C ₁₉ H ₁₇ N (259,3)			—	—	
3. C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	a) 175 ^{6—9)} b) 268—270	C ₁₉ H ₁₅ O ₂ N (289,3)	Ber. 78.91 5.22 4.85 Gef. 78.96 5.35 4.74	96—97	gelb	48	C ₁₉ H ₁₇ N (259,3)	Ber. 88.0 6.61 5.40 Gef. 87.39 6.31 5.56	117—119	45		
4. C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	a) 139—140 ⁹⁾ c) 253—256	C ₂₂ H ₂₁ O ₂ N (331,4)	Ber. 79.72 6.39 4.23 Gef. 79.60 6.16 3.84	96—97	farb- los	44	C ₂₂ H ₂₃ N (301,4)		—	—		
5. C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	a) 276—278 ^{6,8)} b) 288—290 c) 214—215 ¹⁰⁾	C ₂₄ H ₁₇ O ₂ N ^{21,22)} (351,4)	Ber. 82.03 4.88 3.99 Gef. 82.17 4.99 3.98	144—145	farb- los	85	C ₂₄ H ₁₉ N ^{21,22)} (321,4)		136—137	75		
6. C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ ·CH ₃	a) 260 ¹¹⁾ b) 224 ¹²⁾ c) 215—218	C ₂₅ H ₁₉ O ₂ N (365,4)	Ber. 82.17 5.24 3.86 Gef. 82.06 5.21 3.81	126—127	gelb- lich	58	C ₂₅ H ₂₁ N (335,4)	Ber. 89.53 6.31 ¹³⁾ Gef. 89.49 6.45	120.5 bis 121.5			
7. C ₆ H ₄ · CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ ·CH ₃	a) 258 ^{11,13)} b) 278—280 c) 228—233	C ₂₆ H ₂₁ O ₂ N (379,4)	Ber. 82.29 5.58 — Gef. 82.62 5.70 —	140—141.5	gelb- lich	56	C ₂₆ H ₂₃ N (349,5)	Ber. 89.35 6.63 Gef. 89.38 6.78	86—87	95		
8. C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ ·Cl	a) 276 ¹²⁾ b) 239 c) 219—221	C ₂₄ H ₁₆ O ₂ NCl (385,8)	Ber. 74.70 4.18 3.63 Gef. 74.79 4.23 3.75	164—164.5	gelb- lich	72	C ₂₄ H ₁₈ NCl (355,9)	Ber. 81.00 5.10 Gef. 81.37 5.26	147—148	98		

9.	C_6H_5	C_6H_5	$C_6H_4 \cdot Br$	a) 279—280 ¹¹⁾ b) 220—225 ^{14,15)}	$C_{24}H_{16}O_2NBr$ (430,3)	Ber. 66,98 3,75 3,26 Gef. 67,28 3,80 3,17	157—157,5 gelb- lich	64 (400,3)	$C_{24}H_{18}NBr$ Ber. 72,01 4,53 Gef. 72,41 4,76	— —	173—173,5 100
10.	C_6H_5	$C_6H_4 \cdot OCH_3$	C_6H_5	a) 225—227 b) 257—259 c) 235—236	$C_{25}H_{18}O_2N$ (381,4)	Ber. 78,72 5,02 Gef. 78,59 5,22	— —	114—116 los	53,5 (351,4)	$C_{25}H_{21}ON$ Ber. 85,44 6,02 3,98 Gef. 85,44 6,03 4,04	139—140 60
11.	C_6H_5	C_6H_5	$C_6H_4 \cdot OCH_3$	a) 255—257 ¹⁶⁾ b) 235—236 c) 207—209	$C_{25}H_{19}O_2N$ (381,4)	Ber. 78,72 5,02 3,68 Gef. 78,70 5,24 3,68	119—120 los	40 (351,4)	$C_{25}H_{21}ON$ Ber. 85,44 6,02 3,98 Gef. 85,17 6,17 3,99	121—122 58	
12.	C_6H_5	$C_6H_4 \cdot OCH_3$	$C_6H_4 \cdot OCH_3$	a) 223—225 ^{12,17)} b) 236—237 c) 243—245	$C_{26}H_{21}O_2N$ (411,4)	Ber. 75,91 5,15 3,41 Gef. 75,63 5,08 3,53	115—116 los	33,5 (381,4)	$C_{26}H_{23}O_2N$ Ber. 81,86 6,08 3,67 Gef. 82,21 6,27 3,65	160—162 97	
13.	$C_6H_4 \cdot OCH_3$	C_6H_5	$C_6H_4 \cdot OCH_3$	a) 264—265 ^{12,18)} b) 258,5—259 c) 262—263	$C_{26}H_{21}O_2N$ (411,4)	Ber. 75,91 5,15 Gef. 75,95 5,15	— —	67 (381,5)	$C_{26}H_{23}O_2N$ Ber. 81,86 6,08 3,67 Gef. 81,54 6,16 3,62	139—140 76	
14.	$C_6H_4 \cdot OCH_3$	$C_6H_4 \cdot OCH_3$	$C_6H_4 \cdot OCH_3$	a) 269—270 ^{12,18)} b) 289—290 ¹⁰⁾ c) 303—305	$C_{27}H_{23}O_2N$ (441,5)	Ber. 73,45 5,26 3,17 Gef. 73,54 5,40 3,17	124—126 los	60 (411,5)	$C_{27}H_{25}O_2N$ Ber. 78,80 6,13 3,41 Gef. 78,73 5,82 3,38	154—156 54	

^{a)} Alle an den aromatischen Resten stehenden Substituenten der hier angeführten Verbindungen befinden sich in *p*-Stellung.

¹¹⁾ a) Perchlorat b) Perchlorat c) Fluoroborat

¹²⁾ Sämtliche Analysen von Dr.-Ing. A. SCHOELLER, Kronach/Obfr.

¹³⁾ A. BAFFER und J. PICCARD, Liebigs Ann. Chem. 384, 208 [1911].
¹⁴⁾ W. SCHNEIDER und A. SACK, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 1786 [1927].
¹⁵⁾ O. DELS und K. ALDER, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 716 [1927].
¹⁶⁾ W. SCHNEIDER und A. ROSS, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 2775 [1922].
¹⁷⁾ W. DILTHEY und J. FISCHER, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 1012 [1923].
¹⁸⁾ W. DILTHEY, J. prakt. Chem. [2] 95, 107 [1917].
¹⁹⁾ Org. Syntheses, Coll. Vol. II, 449.

²⁰⁾ R. FIRTIG und J. STEGER, Liebigs Ann. Chem. 147, 1 [1868].

²¹⁾ D. VORLANDER, E. FISCHER und H. WILLE, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 2836 [1929].
²²⁾ K. DIRMUTH, G. BRAUNINGER und G. NEUBAUER, Chem. Ber. 90, [1957], im Druck

aus. Man löst ihn portionsweise durch Aufkochen und Zugabe von insgesamt 550 ccm Eisessig wieder auf, filtriert heiß und läßt langsam auskristallisieren. Ausb. 80% d. Th.

In einigen Fällen wurden auch die *Perchlorate* der Pyryliumsalze direkt in die Reaktion eingesetzt.

II. *Nitroverbindungen*. Meist wurde nach Vorschrift a) gearbeitet. *Beispiel*: 2.4.6-*Tris*-*{p-methoxy-phenyl}*-nitrobenzol (Tab., Nr. 14): In eine Lösung von 24 g *Tris*-*{p-methoxy-phenyl}*-pyryliumfluoroborat in 100 ccm *Nitromethan* röhrt man unter Feuchtigkeitsausschluß eine heiße Lösung aus 160 ccm tert.-Butanol und 3.9 g Kalium ein. Der Kolbeninhalt färbt sich vorübergehend tiefrot, es scheiden sich bräunliche Flocken von Kaliumborfluorid ab. Nach 45 Min. Kochen unter Rückfluß saugt man heiß vom Kaliumborfluorid ab und versetzt das dunkelbraune Filtrat in der Siedehitze vorsichtig mit 10 ccm heißem Wasser: Die Nitroverbindung kristallisiert dann beim Abkühlen aus. Man saugt ab und kristallisiert aus wenig Eisessig um. 13.1 g (60% d. Th.), farblose Kristalle vom Schmp. 124–126°.

b) Als Ergänzung zu den in der I. Mitteil.¹⁾ gegebenen Vorschriften sei noch eine mit der stöchiometrischen Menge Nitromethan angeführt. *Beispiel*: 2.4-Diphenyl-6-*{p-brom-phenyl}*-nitrobenzol (Tab. Nr. 9): In eine Suspension von 14 g 2.4-Diphenyl-6-*{p-brom-phenyl}*-pyryliumfluoroborat in 60 ccm absol. Butanol läßt man unter gutem Rühren eine warme Lösung von *Nitromethan-kalium* in tert.-Butanol zufließen, die man sich kurz zuvor aus 60 ccm tert.-Butanol und 1.6 g Kalium und Zugabe von 24.4 g Nitromethan zu der Kaliumbutylat-Lösung bereitet hat. Der Kolbeninhalt färbt sich tiefrot, und es fallen Flocken von Kaliumfluoroborat aus. Man fügt dann noch eine Lösung von 1.6 g Kalium in 60 ccm tert.-Butanol hinzu, kocht 45 Min. unter Rückfluß, saugt heiß vom Kaliumfluoroborat ab und versetzt mit 5 ccm heißem Wasser. Beim Erkalten scheidet sich die Nitroverbindung krist. ab; sie wird abgesaugt und aus Eisessig (4fache Menge) umkristallisiert. Ausb. 64% d. Th.; Schmp. 157 bis 157.5°.

III. *Aminoverbindungen*. Die Reduktion wurde stets nach der in der I. Mitteil.¹⁾ für die Reduktion von 2.4.6-Triphenyl-nitrobenzol zu 2.4.6-Triphenyl-anilin angegebenen Vorschrift mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure in Eisessig ausgeführt.