

werden soll, wird der Kühler nach unten gedreht, so daß die Flüssigkeit abdestilliert. Das Quecksilbergefaß des Thermometers soll sich hierbei in dem unteren Teile des Dampfrohres befinden, da es in diesem Falle zweckmäßig ist, die Temperatur des Dampfes kennen zu lernen.

Es empfiehlt sich, den Apparat zur Erzielung einer größeren Haltbarkeit aus Jenaer Gerätéglass herzustellen. Die gleichmäßige Kühlung erfolgt am besten in der Glashütte. Der Apparat wird von den Firmen Dr. Heinrich Göckel, Berlin NW. 6, Luisenstr. 21, und Robert Goetze, Leipziger Glasiustrumenten-Fabrik, Leipzig, in den Handel gebracht.

München, am 25. Juni 1914.

### 327. Herman Decker und Paul Becker: Zur Synthese von Phenopyrylium-Salzen.

[Mitteilung a. d. Organ.-chem. Institut der Techn. Hochschule zu Hannover.]

(Eingegangen am 30. Juni 1914.)

Zur Darstellung von Phenopyrylium-Salzen hat der eine von uns in Gemeinschaft mit v. Fellenberg<sup>1)</sup> zwei Methoden benutzt:

1. Einwirkung von Alkylmagnesiumhalogeniden auf Cumarine<sup>2)</sup>, eine Anwendung der allgemeinen, von Bünzly und Decker zur Darstellung von Cycloxonium-Salzen angegebenen Methode.

2. Einwirkung von Salicylaldehyd auf Verbindungen mit der Gruppe  $\text{CH}_2\text{CO}$ , wodurch die Darstellung von in beinahe allen Stellungen substituierten Phenopyrylium-Derivaten ermöglicht wird.

Gleichzeitig ist damals auch gezeigt worden, daß die vielen Salze, die Bülow und v. Sicherer aus Resorcin und Verbindungen mit der Gruppe  $\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}$  gewonnen hatten, abweichend von der Auffassung dieser Autoren ebenfalls Phenopyrylium-Salze sind.

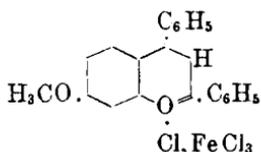
Sämtliche nach letzterer Synthese dargestellten Körper enthielten aber in Stellung 7 die Oxygruppe, und ihre Anwendung schien auf Derivate des Resorcins beschränkt zu sein; Versuche, dies durch Phenol zu ersetzen, gaben kein Resultat; scheinbar war die zweite Oxygruppe Bedingung, um die zur Synthese notwendige Labilität des neben der ersten stehenden Wasserstoffs zu gewährleisten.

<sup>1)</sup> B. 40, 3815 [1907]; A. 356, 281 [1907].

<sup>2)</sup> Die geringen Ausbeuten hierbei erklären sich durch das Auftreten eines zweiten, ebenfalls Oxoniumsalze bildenden Reaktionsproduktes, das durch Eintritt von zwei Alkylgruppen entstanden ist. Wir werden darüber demnächst berichten.

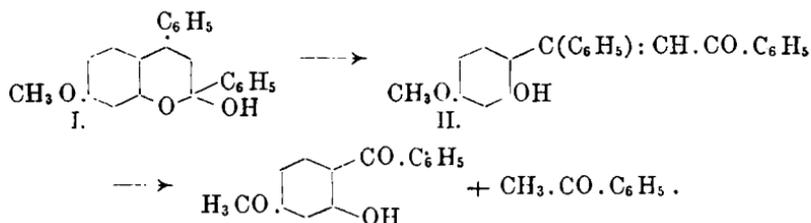
Indessen kann, wie wir fanden, Resorcin durch seinen Monomethyläther ersetzt werden, wie aus Folgendem zu ersehen ist.

Ferrichlorid des 7-Methoxy-2,4-diphenyl-phenopyryliumchlorids,



Man löst 1 g Resorcin-monomethyläther und 1.8 g Dibenzoyl-methan in 10 ccm Eisessig und leitet unter Wasserkühlung Salzsäuregas ein. Da sich dabei nach einiger Zeit wieder Dibenzoyl-methan auszuschcheiden beginnt, erwärmt man 5—6 Minuten auf dem Wasserbade und leitet dann weiter Salzsäure bis zur Sättigung ein. Die klare, dunkelrote Lösung bleibt 72 Stunden stehen, wird dann mit dem gleichen Volumen 10-prozentiger Salzsäure versetzt, wobei noch unverändertes Ausgangsmaterial ausfällt. Das Filtrat davon wird kurz aufgekocht, heiß filtriert und nach dem Erkalten mit festem Eisenchlorid versetzt. Das Doppelsalz fällt zunächst ölig aus, wird jedoch bald krystallinisch. Es ist schwer löslich in Eisessig, aus dem es in hellgelben Nadeln vom Schmp. 186° krystallisiert. Die Lösung in Eisessig zeigt beim Verdünnen mit Wasser starke, gelbgrüne Fluorescenz.

Übergießt man das Eisensalz mit 5-prozentiger Natronlauge, so tritt schon in der Kälte unter Rotfärbung Hydrolyse ein. Filtriert man vom Eisenoxydhydrat ab und leitet Kohlensäure ein, so fällt das bellrote, in Äther mit roter Farbe lösliche, aus dem zuerst gebildeten Carbinol (I) durch Ringöffnung entstandene Chalkon (II) aus, das mit Salzsäure das ursprüngliche Oxoniumsalz zurückgibt. Bei weiterer Einwirkung von Natronlauge in der Wärme zerfällt das Chalkon zu Acetophenon, das leicht nachzuweisen ist, und den Monomethyläther-(4) des 2,4-Dioxy-benzophenons,



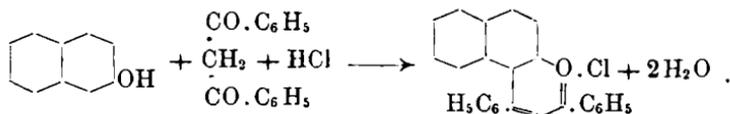
Zur Analyse wurde das aus Eisessig umkrystallisierte Eisensalz im Vakuum über Kaliumhydroxyd bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

0.1508 g Subst.: 0.2847 g CO<sub>2</sub>, 0.0488 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>. Ber. C 51.68, H 3.35

Gef. » 51.49, » 3.60.

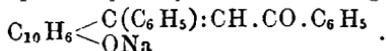
Nach diesem positiven Resultat glaubten wir, nun doch noch prüfen zu müssen, ob man nicht den negativen Resultaten bei Verwendung von Phenol an Stelle von Resorcin eine andre Deutung geben könne als die oben angedeutete, indem man annimmt, daß das unbesetzte *p*-Wasserstoffatom des Phenols die Reaktion infolge Bildung unerwünschter Kondensationsprodukte in andre Bahnen lenke. Wir versuchten daher das  $\beta$ -Naphthol, das kein *para*-ständiges, aber ein ausgezeichnet reaktionsfähiges *ortho*-ständiges Wasserstoffatom enthält, also die zum Eintreten der Reaktion günstigen Bedingungen zu bieten schien, auf Dibenzoylmethan einwirken zu lassen. Zunächst ohne Erfolg, aber bei energischerem Vorgehen zeigte es sich, daß jene Überlegung richtig war und die Reaktion im Sinne der folgenden Formeln verläuft:



Ferrichlorid des 2.4-Diphenyl-naphthopyryliums,  
C<sub>25</sub>H<sub>17</sub>OCl, FeCl<sub>3</sub>.

Man löst 1.0 g  $\beta$ -Naphthol und 1.44 g Dibenzoyl-methan (1 Mol.) in 15 ccm Alkohol, bringt das Gemisch in ein Einschmelzrohr und leitet danach gasförmige Salzsäure bis zur völligen Sättigung ein, wobei sich unter geringer Gelbfärbung unverändertes Dibenzoylmethan ausscheidet. Man schmilzt nun das Rohr zu und erhitzt 2 Stdn. im Wasserbade. Versetzt man dann nach 5—6 Tagen die dunkelgelbe Lösung mit festem Eisenchlorid, so fällt das Ferrichlorid-derivat des 2.4-Diphenyl-naphthopyryliums in goldgelben, glänzenden Blättchen aus, die, abgesaugt und mit Äther gewaschen, bei 272—273° schmelzen. Die Ausbeute ist nur gering; doch ist das so gewonnene Rohprodukt bereits sehr rein, und nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig, in dem das Salz sehr schwer löslich ist, bleibt der Schmelzpunkt derselbe.

Den farbigen Salzen entspricht ein farbloses Carbinol, das beim längeren Kochen mit Natronlauge eine Lösung des roten Natriumsalzes des Oxy-naphtho-phenyl-chalkons ergibt,

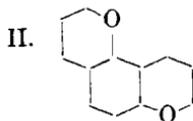
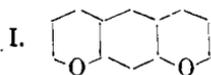


Dieses mit Kohlensäure fällbare Chalkon kondensiert sich beim Aufkochen mit Salzsäure wieder zum ursprünglichen Oxoniumsalz, das mittels Eisenchlorid ausgefällt werden kann.

Die Verbindung gleicht im Aussehen und allen Reaktionen — wie anders nicht zu erwarten war — dem früher von dem einen von uns und v. Fellenberg<sup>1)</sup> aus  $\beta$ -Oxy-naphthaldehyd und Desoxybenzoin dargestellten stellungsisomeren Ferrichlorid des 2.3-Diphenyl-naphthopyryliumchlorids, Schmp. 205—206°.

Diese Resultate berechtigen zur Hoffnung, durch weitere Ausbildung der Methode sowohl aus den in *para*-Stellung durch neutrale Gruppen substituierten Phenolen, z. B. *p*-Kresol, *p*-Chlor-phenol usw., als auch aus Phenolen mit freier *para*-Stellung durch Einführung *meta*-ständiger, die Reaktionsfähigkeit des *p*-Wasserstoffatoms sterisch hemmender Gruppen zu Phenopyrylium-Salzen zu gelangen.

Andererseits ist es sehr wahrscheinlich, daß in den reichlichen, säure-schwerlöslichen und mit Ferrichlorid fällbaren, roten Nebenprodukten der Reaktion von Resorcin mit 1.3-Diketonen Dioxoniumsalze des fluorindin- (I) oder des phenanthrolin-ähnlichen (II) Ringes



vorliegen.

Die gelbe Farbe der Phenopyrylium-Salze und ihrer Lösungen scheint Veranlassung gegeben zu haben, nach andren Formeln Umschau zu halten und als Ursache der Farbe anzunehmen:

1. einen *o*-chinoiden Benzolkern eines tertiären Oxoniumsalzes (Perkin und neuerdings Willstätter),
2. einen *p*-chinoiden Benzolkern — das Halogen in Stellung 7 am Benzolkern — (Gomberg und Cone).

Abgesehen davon, daß diese Formeln mit der durch die Ringöffnung zu *o* Oxyzimtsäurealdehyd-Derivaten feststehenden Konstitution der Pyranole in Widerspruch stehen, liegt das Bedürfnis für die Annahme eines andren Chromophors als desjenigen, der in der Phenopyrylium-Formel zum Ausdruck kommt, auch gar nicht vor.

Der Chromophor der Phenopyrylium- und Pyrylium-Derivate, überhaupt aller farbigen Cycloxonium-Salze ist das Carbonyl, C:O, dessen Wirkung durch die Salzbildung und den Übergang in die Oxonium-Form  $\overset{\text{IV}}{\text{C}}:\overset{\text{O}}{\text{O}}$  verstärkt wird. (So sind z. B. die Salze der Ac

Chinone tiefer gefärbt als diese selbst.) Dementsprechend ist der Chromophor des Pyridins, Chinolins usw. und aller farbigen Cyclamine

<sup>1)</sup> A. 364, 43 [1909].

und Cyclammoniumsalze die Azomethingruppe C:N, die in ihrer Ammoniumform  $C:\overset{V}{N}$ : ebenfalls farbtiefer wirkt als in der Aminform.

Ac

Die farbigen tertiären und quaternären Salze der Alkyliiden-amine mit offener Kette sind in vielen Beispielen bekannt und bilden die einfachsten Fälle<sup>1)</sup>.

Somit erklärt sich das Auftreten aller farbigen Salze in der Cyclammonium- und Cycloxonium-Reihe aus dem Verhalten der Azomethin- und Carbonyl-Gruppe in offener Kette.

### 328. R. Lesser und A. Schoeller: Über Selenonaphthenchinon<sup>2)</sup>. Über selenhaltige aromatische Verbindungen. III<sup>3)</sup>.

(Eingegangen am 7. Juli 1914.)

Die Darstellung des Selenonaphthenchinons, des selenhaltigen Isologen des Isatins, bereitete anfangs einige Schwierigkeiten, die erst überwunden wurden, als sich herausstellte, daß es eine gegen die meisten Reagenzien außerordentlich empfindliche Verbindung ist, die in ihrem Verhalten weniger dem Thionaphthenchinon, als dem sauerstoffhaltigen Körper, dem Cumarandion, ähnelt. Die von Friedländer und seinen Mitarbeitern<sup>4)</sup> für das Thionaphthenchinon verwendeten Methoden versagten hier, und erst nach dem von Pummerer<sup>5)</sup> zur Darstellung des Isatins und des Thionaphthenchinons angegebenen Verfahren, das in der Kondensation des Indoxyls und des 3-Oxythionaphthens mit aromatischen Nitroverbindungen und der hydrolytischen Spaltung der so entstandenen Anile besteht, gelang es unter Anwendung gewisser Vorsichtsmaßregeln, das Selenonaphthenchinon zu gewinnen. In den beiden durch Kondensation von 3-Oxy-selenonaphthen mit *p*-Nitroso-dimethylanilin und Nitroso-benzol erhaltenen

<sup>1)</sup> Ist die saure Gruppe (Ac) durch Jod vertreten, so sind die Salze im Vergleich zu den Chloriden etwas dunkler nach braunrot hin gefärbt, indem der Bindung zwischen Carbonyl- oder Azomethin-Gruppe und Jod noch eine besondere Absorption zukommt.

<sup>2)</sup> A. Schoeller, Über Selenonaphthenchinon. Dissert. d. Techn. Hochschule Charlottenburg, 1914.

<sup>3)</sup> Lesser und Weiß, B. **45**, 1835 [1912]; **46**, 2640 [1913].

<sup>4)</sup> B. **41**, 227 [1908].

<sup>5)</sup> D. R.-P. 214781, Friedländer IX, 568; Pummerer, B. **43**, 1370 [1910]. Die allgemeine Methode rührt von P. Ehrlich und Fr. Sachs her, B. **32**, 2341 [1899].