

Brom¹⁾, das man langsam zutropfen läßt, erhält man 62.8 g Brom-trinitro-methan, entspr. 93 % der Theorie.

Brom-trinitro-methan²⁾ siedet unter 12 mm Druck bei 55—56° (F. i. D., Ölbad-Temp. etwa 70°) und erstarrt bei +17 bis 18°.

0.1502 g Sbst.: 0.1232 AgBr.

CO₆N₃Br. Ber. Br 34.76. Gef. Br 34.91.

Das zur Darstellung obiger Halogen-trinitro-methane verwandte

Nitroform-kalium³⁾

wird folgendermaßen gewonnen: In eine Lösung von 60 g, entspr. 37.8 ccm, Tetranitro-methan in 180 ccm gew. Alkohol läßt man unter Turbinieren und Eiskühlung eine Auflösung von 15 g Kalium in 100 ccm gew. Alkohol langsam eintropfen, worauf sofort die Abscheidung von Nitroform-kalium beginnt. Nach beendeter Zugabe des Kaliumäthylats und nach einstündigem Stehen des Reaktionsgemisches in Eiswasser wird das ausgeschiedene Nitroform-kalium abgesaugt und mit Alkohol, dann mit Äther gewaschen. Nach etwa zweistündigem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum über Schwefelsäure wird das Nitroform-kalium zerdrückt und gesiebt.

Die Ausbeute an Kaliumverbindung beträgt 55.5 g, entspr. 96 % der Theorie.

Berlin, I. Chem. Univ.-Labor.

175. Wilhelm Schneider und Heinrich F. W. Meyer: Über Pyranhydron, eine neue Gruppe von farbigen, chin- hydron-artigen Additionsverbindungen.

[Mitteilung aus der I. Chemischen Anstalt der Universität Jena.]

(Eingegangen am 26. April 1921.)

In neuerer Zeit sind wiederholt Acetoderivate verschiedener Alkaloide durch Anwendung von »sulfo-essigsäure«-haltigem Essigsäure-anhydrid dargestellt worden⁴⁾. In allen Fällen tritt dabei der Acetylrest in einen aromatischen Kern des Alkaloid-Moleküls substituierend ein und zwar stets in *p*-Stellung zu einem vorhandenen Phenoläther-Sauerstoff. Es war daher von Interesse, das Verhalten

¹⁾ Ein Überschuß von Brom ist sorgfältig zu vermeiden.

²⁾ Reines Brom-trinitro-methan darf, mit Wasser geschüttelt, letzterem keine Gelbfärbung erteilen.

³⁾ A. Hantzsch und A. Rinckenberger, B. 32, 631 [1899].

⁴⁾ Vergl. dazu W. Schneider und K. Schröter, Aceto-papaverin und Coralyn, B. 53, 1459 [1920].

einfacher Phenoläther gegenüber diesem Acetylierungsgemisch zu prüfen, da sich in der Literatur keine Angaben darüber vorfinden.

Der eine von uns (Schneider) hat vor etwa einem Jahre mit mehreren Schülern die Bearbeitung dieser Frage in Angriff genommen und festgestellt, daß allgemein die Phenoläther, auch mehrwertige, mit Essigsäure-anhydrid in Gegenwart von Sulfoessigsäure als Katalysator unter Substitution eines Kernwasserstoffs reagieren, während z. B. Phenol selbst hierbei nur in das Acetat verwandelt wird. Es entstehen bei kurzer Einwirkung des Acetylierungsgemisches zunächst die Methylketone der Phenoläther, die allerdings dann bei längerer Reaktionsdauer weitere Veränderungen erfahren, wie schon an der dunklen, zunächst rotbraunen, schließlich braun- bis violett-schwarzen Färbung der Reaktionsflüssigkeit kenntlich wird. Gießt man nach etwa 24 Stdn. die dunklen Lösungen in Eiswasser und filtriert von dunklen, harzigen Produkten ab, so erhält man meist rote, z. T. grün oder bläulich fluoreszierende Lösungen, aus denen Alkalien, auch Alkalicarbonate und -acetate, amorphe, harzige, dunkelviolettblaue Massen abscheiden. Diese Substanzen werden von Äther, Benzol, Chloroform usw. mit violetter Farbe aufgenommen; die farbigen Lösungen sind jedoch nicht haltbar; sondern verändern sich allmählich, wobei die zuvor schöne Farbe in ein schmutziges Dunkelbraun übergeht. Es ließen sich durch rasches Abdunsten der organischen Lösungsmittel auch aus den frisch bereiteten Lösungen keine definierbaren Substanzen gewinnen.

Diese Beobachtungen ließen darauf schließen, daß in den essigsauren, sulfoessigsäure-haltigen, roten Lösungen Salze schwachbasischer, veränderlicher Verbindungen vom Charakter der Oxoniumbasen enthalten sind. In der Tat kann man durch Zusatz von Überchlorsäure gut krystallisierte, meist rote bis rotbraune Perchlorate in beträchtlichen Mengen fällen, die sich nach ihrer Zusammensetzung als Methyl-4-diaryl-2.6-pyrylium-Salze erwiesen, wie einige vor kurzem Dilthey aus Acetophenon und *p*-Methoxy-acetophenon durch Behandlung der Ketone mit Essigsäure-anhydrid und sublimiertem Eisenchlorid dargestellt hat¹⁾. Im besonderen konnte das aus Anisol auf dem beschriebenen Wege gewonnene Perchlorat als ein Salz des Methyl-4-di-*p*-anisyl-2.6-pyryliums erkannt werden; denn aus der essigsäuren Lösung, in welcher die Verbindung als lösliches Sulfoacetat vorliegt, ließ sich ihr von Dilthey beschriebenes Eisenchlorid-Doppelsalz und ihr Pikrat gewinnen.

¹⁾ J. pr. [2] 94, 53 [1916]; 95, 107 [1917].

Unter den geschilderten Umständen sahen wir uns veranlaßt, im Anschluß an die neue Bildungsweise von γ -Methyl-pyryliumverbindungen die Natur der aus ihnen mit schwachem Alkali entstehenden blauvioletten Substanzen näher zu untersuchen. Dabei beschränken wir uns in der vorliegenden Abhandlung darauf, über die Ergebnisse zu berichten, welche wir mit Acetophenon einerseits, mit Anisol andererseits als Ausgangsmaterialien erzielten¹⁾. Bei Einhaltung gewisser Versuchsbedingungen — Eingießen der Sulfo-acetat-Lösungen in eine größere Menge kalt gesättigter Natriumacetat-Lösung — gelingt es, die blauvioletten Produkte in zwar nur amorph, aber doch analyseureiner Form von konstanter Zusammensetzung zu erhalten. Während zur Zersetzung der Pyryliumverbindung aus Acetophenon das gleiche Volumen Natriumacetat-Lösung genügt, ist es bei der Verbindung aus Anisol entsprechend dem stärker basischen Charakter des methoxylierten Diphenyl-pyron-Ringes erforderlich, eine sehr viel größere Menge Natriumacetat-Lösung anzuwenden. Nach ihrer Zusammensetzung sind die blauvioletten Produkte aufzufassen als entstanden durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser zwischen 2 Mol. der den Pyryliumsalzen zugrunde liegenden Oxoniumbasen, bezw. ihrer Pseudobasen, der Pyranole. In Übereinstimmung damit stehen ihre Molekulargewichte. Man könnte daran denken, daß hier Substanzen von der Art der Pyran-oxyde²⁾ vorliegen. Dieser Auffassung steht ihre intensive Farbe, ihre außerordentliche Zersetzlichkeit in Lösungen, sowie ihre Fähigkeit, beim Erhitzen (im Hochvakuum auf 125°) glatt ein weiteres Molekül Wasser abzuspalten. Beim Behandeln mit Säuren tritt deutlich hervor, daß ihr Molekül aus zwei sich unterschiedlich verhaltenden Anteilen zusammengesetzt ist. Schon beim Auflösen in kaltem Eisessig, desgleichen in konz. Schwefelsäure werden die Verbindungen unter Zerstörung ihrer schönen Farbe in zwei nahezu gleich große Komponenten zerlegt, von denen die eine in das Pyryliumsalz verwandelt und als schwer lösliches Perchlorat isoliert werden kann, während die andere ein amorphes, indifferentes, auf keine Weise in eine Pyryliumverbindung überführbares Produkt darstellt.

Von besonderer Bedeutung für die Auffassung von der Konstitution der blauvioletten Verbindungen ist das Verhalten ihrer Lösun-

¹⁾ Über die Reaktion zwischen den verschiedenen Phenoläthern und dem Acetylierungsgemisch, die ich mit mehreren Mitarbeitern z. Zt. eingehend untersuche, und bei der außer den Pyryliumverbindungen auch andere Kondensationsprodukte der Ketone aufgefunden wurden, soll später im Zusammenhang berichtet werden. Schneider.

²⁾ Vergl. Diltthey, J. pr. [2] 93, 117 [1917].

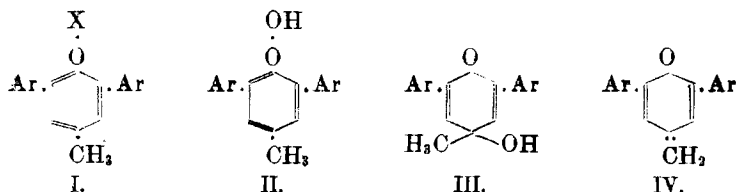
gen bei Temperaturänderungen. Erbitzt man eine ihrer verdünnten, nicht zu dunklen Lösungen, zum Beispiel in Alkohol oder Benzol, bis nahezu an den Siedepunkt, so beobachtet man eine deutliche Aufhellung der Farbe, deren Intensität beim raschen Abkühlen auf Zimmertemperatur den vorherigen Grad wieder annimmt. Entsprechend vertieft sich die Farbe der Lösungen merklich, wenn man sie in ein Gemisch von Äther und Kohlensäure schnell eintaucht. Es ist zweckmäßig, dabei die Farbe einer gleich konzentrierten Lösung von Zimmertemperatur zum Vergleich heranzuziehen. Diese Erscheinung spricht dafür, daß die farbigen Substanzen schon in ihren Lösungen bei Zimmertemperatur bis zu einem gewissen Grade in ungefärbte Anteile gespalten sind, mit denen sie ein durch Temperaturänderungen verschiebbares Gleichgewicht bilden. Die intensive Farbe und die leichte Dissoziierbarkeit erinnert in auffallendem Maße an das Verhalten der Chinhydrone¹⁾. Es liegt daher nahe, unsere blauviolettten Substanzen ähnlich wie diese als lockere Additionsverbindungen zweier Komponenten zu formulieren. Sicherlich wird bei der Hydrolyse der untersuchten Pyryliumsalze (I.) durch schwaches Alkali — als solches wirkt in diesem Falle auch die Natriumacetat-Lösung — zunächst die Oxoniumbase (II.)²⁾ in Freiheit gesetzt; sie lagert sich in ihre Pseudiform um, die wir im Folgenden zunächst lediglich aus Zweckmäßigkeitsgründen als γ -Pyranol (III.) formulieren wollen. Da dieses als tertiärer Alkohol die Neigung besitzen muß, mit der benachbarten Methylgruppe ein Mol. Wasser abzuspalten³⁾, so ist zu vermuten, daß

¹⁾ Für das analoge Verhalten farbiger Lösungen von chinhydron-artigen Verbindungen hat Schlenk (A. 368, 290 [1909]) ein schönes Beispiel aufgefunden. Nach ihm entfärbt sich eine blaugrüne Lösung des halbchinoiden Dichlor-ditoluchinon-diämoniumchlorids beim Erhitzen zum Sieden fast vollständig, um beim Erkalten die Blaufärbung wieder anzunehmen. Auch das gewöhnliche Chinhydrone zeigt, wie wir beobachten konnten, das entsprechende Verhalten, wenn man seine nicht zu verdünnte rote Auflösung in Pyridin erwärmt. Die Farbe holt sich dabei auf und kehrt in ursprünglicher Intensität beim Erkalten wieder.

²⁾ Wir bevorzugen für die weiteren Darlegungen die ursprüngliche Oxoniumformel der Pyryliumverbindungen, ohne uns den Gründen zu verschließen, die für die Wernersche Auffassung der Oxoniumverbindungen sprechen, vergl. Dilthey, B. 53, 261 [1920].

³⁾ Es sei an die von Dilthey (B. 52, 1195 [1919]; 53, 252 [1920]) aufgefundene Bildung der farbigen Chinopyrane [aus den Oxyphenyl-pyryliumsalzen durch Alkali erinnert, ein Vorgang, den man auch so deuten kann, daß zunächst die Pyranole entstehen, die dann unter Wasserabgabe in die Chinopyrane übergehen.

aus dem Pyranol weiterhin eine Verbindung von der Konstitution eines γ -Methylen-pyrans (IV.) entstehen wird.



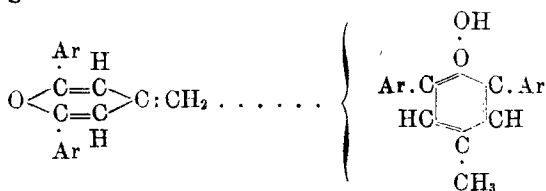
Daß bei der Entstehung der blauviolettten Verbindungen die Wasserabspaltung unter Beteiligung der Methylgruppe vor sich gehen muß, geht mit Notwendigkeit daraus hervor, daß die auch in γ -Stellung arylierten Pyryliumsalze bei der Zersetzung durch schwache Alkalien keine derartigen farbigen Produkte, sondern nur die normalen, farblosen Pseudobasen liefern¹⁾. Eine Verbindung von der Konstitution eines Methylen-pyrans (IV.) muß am Kohlenstoffatom der semicyclischen Methylengruppe noch Restaffinitäten betätigen können. Infolgedessen kann man sich die Bildung der blauviolettten Substanzen so vorstellen, daß jedes Molekül Methylen-pyran in statu nascendi sich sofort mit einem Molekül noch nicht anhydratisierter Oxonium- bzw. Pseudobase zu einem lockeren Additionsprodukt vereinigt²⁾. Da sämtliche Chinhydrone und chinhydron-artigen Verbindungen dadurch charakterisiert sind, daß in ihnen ein chinoider Teil mit einem (oder mehreren) benzoiden Anteilen vereinigt ist, so möchten wir es vorziehen, den mit dem Methylen-pyran vereinigten Komplex als echte Oxoniumbase zu formulieren, indem wir die Atomgruppierung in einem Methylen-pyran bis zu einem gewissen Grade der im Chinon, andererseits den Pyrylium-Komplex mit einem aromatischen Benzolkern vergleichen. Nach dieser von uns entwickelten Auffassung der blauviolettten Verbindungen als chinhydron-artige Additionsprodukte bezeichnen wir den in ihnen repräsentierten Verbindungstypus als »Pyranhydrone«.

In Übereinstimmung mit der von P. Pfeiffer begründeten Formulierung der Chinhydrone, wonach sie sich in die Gruppe der Halochromie-Verbindungen einreihen, läßt sich die Konstitution der Pyranhydrone durch eine Formel wiedergeben, welche zum Ausdruck bringt,

¹⁾ Vergl. Dilthey, loc. cit.

²⁾ Daß die Bildung der blauviolettten Substanzen nicht direkt, sondern durch Veränderung der primär sich abscheidenden Basen bzw. Pseudobasen erfolgt, geht aus der allmählichen Herausbildung der Farbe bei der anfangs gelblichen, dann schmutzig graugrünen Fällung beim Eingießen der Sulfacetat-Lösung in Natriumacetat hervor.

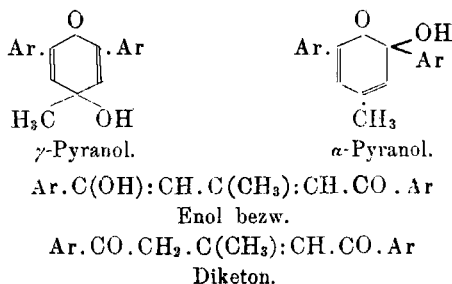
daß sich eine Nebenvalenz vom Methylen-Kohlenstoff eines (chinoiden) Methylen-pyrans mit einer Nebenvalenz eines (benzoiden) Pyrylium-ringes sättigt:



Mit dieser Formulierung stehen alle Eigenschaften der Pyranhydrone im besten Einklang: So ihre intensive Farbe, ihre Dissoziierbarkeit, ihre Neigung zur Abspaltung von einem Molekül Wasser und ihr Zerfall beim Lösen in Eisessig. Bei letzterem wird nur die eine Hälfte ihres Moleküls in das Pyryliumsalz zurückverwandelt, während die andere durch Verdünnen der Eisessig-Lösung mit Wasser und Zusatz eines Elektrolyten in Form eines amorphen, indifferenten, hochmolekularen Polymerisationsproduktes erhalten wird. Das Anhydroprodukt, welches man beim Erhitzen der Pyranhydrone erhält, ist ebenfalls amorph, besitzt, wie zu erwarten, die Zusammensetzung des zugehörigen Methylen-pyrans und ist auch mindestens bimolekular. Von ihm unterscheidet sich der durch Säuren abgespaltene indifferente Körper, für den man die gleiche Zusammensetzung erwarten sollte, dadurch, daß er, wie im Falle des Methyl-diphenyl-pyranhydrons ermittelt wurde, wieder Wasser und zwar ein Molekül auf 2 Methylen-pyran-Komplexe in lockerer Bindung aufgenommen hat. Er ist also isomer mit den Pyranhydrone, gibt wie jene beim Erhitzen Wasser ab, besitzt aber weder ausgesprochene Farbe noch die Fähigkeit zum Übergang in die Pyryliumsalze. Wahrscheinlich ist die Substanz bis auf den Wassergehalt identisch mit dem Entwässerungsprodukt und auch identisch mit dem braunen Zersetzungsprodukt, in das sich die Pyranhydrone, wenn in Lösung gebracht, allmählich verwandeln.

Die Veränderlichkeit der Pyranhydrone wird im Lichte ihrer Auffassung als chinhydrone-artige Additionsverbindungen leicht verständlich. In den Lösungen sind sie bei Zimmertemperatur stets schon zu einem geringen Grade dissoziiert, in Oxoniumbase und »Methylen«-Anteil. Ersterer lagert sich in das γ -Pyranol um, spaltet als solches Wasser ab und verwandelt sich in die »Methylen«-Verbindung, scheidet dadurch also aus dem Gleichgewicht aus. Allmählich wandelt sich so das ganze Pyranhydrone unter Verlust seiner schönen Farbe in das dunkelbraun, gefärbte, harzige Polymerisationsprodukt des Methylen-pyrans um.

Bei unserer Formulierung der blauviolettten Verbindungen als Pyranhydrone sind wir davon ausgegangen, daß die durch Hydrolyse der Pyryliumsalze entstehenden Oxoniumbasen sich zunächst in die γ -Pyranole umwandeln. Für die Konstitution der Pseudobasen kommen aber, wie besonders Dilthey begründet hat, noch weitere Möglichkeiten in Frage. In manchen Fällen hat er es äußerst wahrscheinlich gemacht, daß die Pseudobasen, als α -Pyranole aufzufassen sind, welche sich unter Ringöffnung so leicht in die Enolform von ungesättigten 1.5-Diketonen umwandeln, daß für manche Substanzen eine Entscheidung zwischen der Ringformel und der Diketonformel noch nicht endgültig getroffen werden können. Es sind also in unserem Falle für die Pseudobasen der γ -Methyl-pyrylium-Verbindungen die folgenden Formeln in Betracht zu ziehen:



Eine Wasserabspaltung aus 2 Molekülen eines γ -Pyranols könnte nur zu ätherartigen Verbindungen von der Art der Pyranoxyde führen, eine Formulierung, die, wie früher schon ausgeführt, für unsere Verbindungen nicht in Frage kommt. Andererseits läßt es sich schwer vorstellen, wie ein ungesättigtes 1.5-Diketon Verbindungen von den geschilderten Eigenschaften und der ermittelten Zusammensetzung unter den bei ihrer Bildung vorliegenden milden Bedingungen liefern sollte.

Die Untersuchung der Pyranhydrone soll in mannigfacher Richtung fortgesetzt werden; insbesondere soll versucht werden, die offenbar sehr unbeständigen Pseudobasen, aus welchen sie sich bilden, zu fassen und ferner über die Natur der amorphen, indifferenten Spaltungsprodukte noch weiteres experimentelles Material beizubringen. Auch wird es von Wichtigkeit sein, Pyryliumverbindungen zu synthetisieren, die in 4-Stellung durch andere, längere Alkylreste oder auch durch die Benzylgruppe substituiert sind, und zu prüfen, wie sie sich bei der Hydrolyse durch Natriumacetat verhalten. Es wäre denkbar, daß stets dann Pyranhydrone aus den primär abgechiedenen Basen entstehen, wenn das mit dem γ -Kohlenstoff verbundene Kohlenstoffatom noch mindestens ein Wasserstoffatom trägt, das sich an der Wasserabspaltung beteiligen könnte.

Versuche.

(Zum Teil mitbearbeitet von Kurt Vollrath.)

Einwirkung von Essigsäure-anhydrid und Sulfo-essigsäure auf Acetophenon: Methyl-4-diphenyl-2.6-pyryliumsalze (Vollrath).

Durch Erwärmen von 35 ccm Essigsäure-anhydrid mit 5 ccm konz. Schwefelsäure auf 80—85° während 15 Min. wird ein Acetylierungsgemisch dargestellt, das nach Abkühlung durch Leitungswasser mit 5 ccm Acetophenon vermennt wird. Die Mischung färbt sich erst gelblichbraun¹⁾, dann braunrot unter Auftreten einer schwachen, bläulichen Fluorescenz, bis sie nach etwa eintägigem Stehen grünlich-schwarz und dickflüssig geworden ist. Durch Eingießen in etwa ¼ l Eiswasser unter lebhaftem Umrühren erhält man daraus nach Filtration durch ein doppeltes, benetztes Faltenfilter eine braungelbe, bläulich fluoreszierende, essigsäure Lösung, in welcher die Pyryliumverbindung als Sulfo-acetat gelöst enthalten ist. Zusatz von 10 ccm Überchlorsäure (20 %) fällt daraus etwa in einer Ausbeute von 2.2 g das gelbe, feinkrystallinische *Perehlorat*. Das Salz wird aus siedendem Alkohol, in dem es ziemlich schwer löslich ist und stark fluoresciert, umkrystallisiert. Es bildet dann gelbe, tafelförmige, derbe Krystalle, die im Capillarröhrchen nach vorherigem starken Sintern und Dunkeln je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens bei Temperaturen von 250—260° unter Zersetzung schmelzen.

0.2864 g Sbst.: 0.1190 g AgCl.

 $C_{18}H_{18}O_5Cl$. Ber. Cl 10.24. Gef. Cl 10.28.

Pikrinsäure liefert mit der Sulfo-acetat-Lösung einen hellgelben, feinen, bald braun werdenden Niederschlag. In kaltem Eisessig löst das *Pikrat* sich leicht mit starker, bläulicher Fluorescenz auf und wird aus dieser Lösung durch wenig heißes Wasser in braunroten, stahlgänzenden Tafeln von quadratischem Umriß und vom Schmp. 155° abgeschieden.

0.2380 g Sbst.: 18.2 ccm N (21°, 755 mm).

 $C_{24}H_{17}O_8N_3$. Ber. N 8.84. Gef. N 8.82.

Zur Identifizierung der aus Acetophenon entstehenden Pyryliumverbindung wurde aus der Sulfo-acetat-Lösung durch Eisenchlorid und starke Salzsäure das von Dilthey²⁾ schon beschriebene *Eisenchlorid-Doppelsalz* dargestellt. Es schmolz nach Reinigung durch Lösen in Aceton und Abscheiden mittels Benzols bei 175° und erwies sich auch sonst identisch mit einem nach den Angaben von Dilthey hergestellten Präparat. Ferner wurde ein Teil der

¹⁾ Während das erste Mal ein Essigsäure-anhydrid verwandt wurde, das beim Erwärmen mit Schwefelsäure fast farblos blieb, trat später bei der Darstellung des Acetylierungsgemisches stets an sich schon Braunfärbung ein.

²⁾ J. pr. [2] 94, 73 [1916].

Sulfoacetat-Lösung in einen Überschuß einer starken Ammoniak-Lösung gegeben und die Mischung über Nacht stehen gelassen. Nach Abgießen der überstehenden Flüssigkeit wurde die am Boden des Gefäßes haftende klebrige Masse mit Alkohol und Tierkohle gekocht, die alkoholische Auflösung filtriert und mit viel Wasser versetzt. Nach einigem Stehen schied sich die *Pyridin-Verbindung* amorph ab. Sie lieferte mit heißer Salpetersäure (1:1) beim Erkalten feine, weiße Nadeln des *Nitrats*, die nach Umkrystallisation aus salpetersäure-haltigem Wasser in Übereinstimmung mit Dilthey¹⁾ bei 185° schmolzen.

Verhalten der Methyl-4-diphenyl-2.6-pyryliumsalze gegen Alkali (Vollrath).

a) *Sulfo-acetat-Lösung*. Auf Zusatz von wenig verd. Natronlauge erhält man eine gelbliche, bald schmutziggelblich werdende amorphe Fällung, die sich in Äther zunächst mit gelber Farbe löst; gibt man jedoch mehr Natronlauge hinzu und schüttelt kräftig um, so nimmt der Äther alsbald eine bordeauxrote Farbe an. Soda- und Natriumacetat-Lösung rufen sofort eine graugrüne Fällung hervor. In beiden Fällen färben sich die Fällungen alsbald violettblau und haften sich als harzige Massen an. Äther löst sie mit rotvioletter Farbe auf.

b) *Eisenchlorid-Doppelsalz*. Da Dilthey über das Verhalten seiner Methyl-4-pyryliumsalze gegen Alkali keinerlei Angaben macht, wurden neben- einander je eine Probe des nach diesem Forscher und eines auf vorbeschriebenen Wege dargestellten Eisenchlorid-Doppelsalzes daraufhin untersucht. Sie wurden in Wasser gelöst, mit den verschiedenen Alkalien behandelt und die dabei auftretenden Färbungen der ätherischen Ausschüttelungen miteinander verglichen. Die beiden Präparate zeigten in allen Fällen übereinstimmendes Verhalten. Die olivgrünen (Natronlauge) oder blauvioletten (Soda und Natriumacetat) Fällungen wurden von Äther stets mit der gleichen rotvioletten Farbe aufgenommen.

Methyl-4-diphenyl-2.6-pyranhydrone, $C_{18}H_{16}O_2$, $C_{18}H_{14}O$.

Ein Acetylierungsgemisch aus 30 ccm Essigsäure-anhydrid und 5 ccm konz. Schwefelsäure wird mit 10 ccm Acetophenon vermischt und etwa 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die schwarzgrüne Flüssigkeit wird dann durch allmähliches Eingießen unter lebhaftem Umrühren in etwa 400 g Eiswasser zersetzt, nach 10 Min. durch ein benetztes, doppeltes Faltenfilter von harzigen Abscheidungen getrennt und das gelbe Filtrat durch dreimaliges Ausschütteln mit Äther von gelöstem Acetophenon und einem Teil der Essigsäure befreit. Zur Entfernung des aufgenommenen Äthers wird etwa 3 Stdn. lang ein lebhafter Luftstrom durch die Flüssigkeit gesaugt

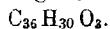
¹⁾ J. pr. [2] 93, 75 [1916].

und diese dann in das gleiche Volumen kaltgesättigter Natriumacetat-Lösung gegossen, wobei für rasche Durchmischung unter Vermeidung längeren Umrührens gesorgt wird. Im ersten Augenblick trübt sich die Lösung milchig; die Ausscheidung nimmt dann eine grünliche, schließlich violette Farbe an. Nach mehrstündigem Stehen hat sich die anfangs gebildete feine Suspension zu voluminösen, dunkelvioletten Flocken zusammengeballt. Nach dem Abfiltrieren wird auf der Nutsche sorgfältig mit dest. Wasser ausgewaschen, der Niederschlag in einen Stutzen gebracht, mit 2 l Wasser gut aufgeschlämmt und absitzen gelassen. Nach dem Abdekantieren wird diese Operation noch dreimal wiederholt und schließlich der Niederschlag auf einem gehärteten Filter gesammelt und erneut sorgfältig gewaschen. Um von den großen Mengen aufgesaugten Wassers möglichst rasch zu befreien, wird der Körper in einen mit einem Hochvakuum verbundenen Exsiccator gebracht und so in $\frac{1}{2}$ Stde. vollständig getrocknet. Die Ausbeute beträgt 4.8 g. Die so erhaltene Verbindung stellt ein feines, amorphes Pulver von schöner, veilchenblauer Farbe dar.

Beim Erhitzen im Capillarröhrchen zeigt die Substanz keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern beginnt bei ungefähr 55° zu schwinden, schmilzt sehr ungenau bei 90° und bläht sich bei weiterem Erhitzen auf.

Nach Analyse und Molekulargewichts-Bestimmungen besitzt die Verbindung die Zusammensetzung $C_{36}H_{30}O_3$, was der Abspaltung von einem Mol. Wasser zwischen 2 Mol. der Pyryliumhydroxyd-Base bezw. der isomeren Pseudobase, des »Pyranols« $C_{18}H_{16}O_2$ entsprechen würde.

0.197 g Sbst.: 0.6153 g CO_2 , 0.1062 g H_2O . — 0.2126 g Sbst.: 0.6610 g CO_2 , 0.1113 g H_2O . — 0.2118 g Sbst.: 0.6572 g CO_2 , 0.1093 g H_2O . — 0.2973 g Sbst.: 0.9208 g CO_2 , 0.1486 g H_2O . — 0.2318 g Sbst.: 0.7176 g CO_2 , 0.1245 g H_2O .



Ber. C 84.67, H 5.92.

Gef. » 85.16, 84.80, 84.65, 84.50, 84.45, » 6.03, 5.86, 5.78, 5.59, 6.01.

Molekulargewichts-Bestimmung: 0.3333 g Sbst. gaben in 14.47 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von $\Delta = 0.218^{\circ}$. 0.4266 g Sbst. gaben in 14.22 g Benzol $\Delta = 0.288^{\circ}$.

$C_{36}H_{30}O_3$. Ber. Mol.-Gew. 510.4. Gef. Mol.-Gew. 538.9, 545.7.

Die Verbrennungen, sowie Molekulargewichts-Bestimmungen wurden mit verschiedenen Substanzen ausgeführt.

Um ein Anhydrid von der Form eines Pyran-oxyds¹⁾ kann es sich aber bei der vorliegenden Verbindung $C_{36}H_{30}O_3$ nicht handeln, da sie beim Erhitzen im Vakuum leicht ein weiteres Molekül Wasser auf die angegebene Brutto-Formel verliert (s. weiter unten). Dagegen

¹⁾ Dilthey, J. pr. [2] 95, 117 [1917].

spricht auch ihre Veränderlichkeit und der leichte Zerfall des Moleküls, wie er sich in den nachstehend beschriebenen, z. T. an die der Chinhydrone erinnernden Eigenschaften der Verbindung äußert.

Das Methyl-4-diphenyl-2.6-pyranhydron löst sich in Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol, Pyridin sowie überhaupt in den meisten üblichen organischen Lösungsmitteln mit schöner violetter Farbe, die bei konz. Lösungen einen Stich ins blaue, bei den verdünnten mehr ins rötliche aufweist. Sehr schwer löslich, und zwar mit bräunlicher Farbe, ist die Substanz in Ligroin, fast unlöslich in Petroläther.

Die violetten Lösungen der Verbindung sind aber nicht haltbar, sondern verlieren nach einiger Zeit ihre schöne Farbe, die dabei in schmutziges Braun übergeht, wobei offensichtlich eine Zersetzung eintritt. Eine benzolische Lösung schied dabei braune harzige Massen ab, die mit geringen Mengen feiner, noch nicht untersuchter Krystalle durchsetzt waren. Auf diese Zersetzlichkeit der Lösungen ist wohl das Fehlschlagen sämtlicher Versuche zurückzuführen, die Substanz krystallisiert zu erhalten.

Außerordentlich bemerkenswert ist das Verhalten der Lösungen in Alkohol und Benzol bei Temperaturänderungen. Bei kurzem Erwärmen bis nahe an den Siedepunkt ist ein deutliches Abblässen der violetten Farbe zu beobachten. Kühlt man danach rasch ab, so nimmt die Farbe ihre ursprüngliche Intensität wieder an. Durch Abkühlen auf tiefere Temperaturen, z. B. durch Verwendung von Äther-Kohlensäure-Schnee, findet eine Farbvertiefung statt, die durch Wiederanwärmen ebenfalls rückgängig zu machen ist. Erhitzt man jedoch in einem höher siedenden Lösungsmittel, z. B. Xylol auf höhere Temperatur, so verschwindet bei hinreichend verdünnten Laugen die Farbe vollständig, ohne beim Abkühlen wieder zurückzukehren — ein Zeichen, daß die Verbindung sich zersetzt hat. Kocht man die alkoholische oder benzolische Lösung längere Zeit, so hellt sich zwar die Lösung stark auf, nimmt aber einen braunen, durch Abkühlen nun nicht mehr veränderlichen Ton an. Das Gleiche gilt für konzentriertere Lösungen in Xylol.

Die Ursache für die von der Temperatur abhängige reversible Farbänderung ist offenbar in der Verschiebung eines beim Auflösen der farbigen Verbindung sich herausbildenden Dissoziationsgleichgewichts zwischen dem blauvioletten Pyranhydron und seinen nicht oder nur braungefärbten Komponenten zu suchen. Die Dissoziationsprodukte sind ihrerseits im freien Zustand vermutlich unter Polymerisation veränderlich; daher die bei niedriger Temperatur langsame, durch Erhitzen beschleunigte Zerstörung der Farbe der Lösung. Das feste, trockne Pyranhydron ist im Dunkeln vollkommen haltbar, gegen-

über Tageslicht aber sehr empfindlich, wie man an der oberflächlichen Graufärbung erkennt, die das violette Pulver an den vom Licht getroffenen Stellen annimmt.

Daß die Verfärbung der violetten Lösungen mit einer wesentlichen Veränderung des Pyranhydrons zusammenhängt, ergibt sich daraus, daß man wohl aus den farbigen, nicht aber aus den verfärbten Lösungen beim Behandeln mit wäßriger Überchlorsäure das Pyryliumperchlorat gewinnen kann. Von kalten Alkalien und auch von Ammoniak wird das Pyranhydron nicht verändert.

Beim Erhitzen im Vakuum spaltet die Verbindung, wie angedeutet, ein Molekül Wasser ab. Diese Zersetzung fängt sehr langsam wahrscheinlich schon an bei der Temperatur des beginnenden Schwindens der Substanz — etwa 55°. Bei 80° ist die Wasserabgabe schon recht merklich, wird jedoch bei etwa 125° im Hochvakuum unter Verflüssigung und Schwarzfärbung des Körpers erst vollständig. Es hinterbleibt eine beim Erkalten glasig erstarrende, braunschwarze Masse, deren Pulver hellbraun aussieht und stark elektrische Eigenschaften besitzt. Das Anhydroprodukt hat die Zusammensetzung $C_{18}H_{14}O$, besteht jedoch, wie die Molekulargewichts-Bestimmung zeigt, wahrscheinlich aus einem Gemenge von Polymerisationsprodukten, in denen 2 und 3 Moleküle zusammengetreten sind. Das entwässerte Produkt zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt und ist nicht kristallisierbar. Seine Lösungen in organischen Lösungsmitteln besitzen die gleiche dunkelbraune Farbe wie die verfärbten Lösungen des Pyranhydrons. Gegen Brom zeigt es stark ungesättigte Eigenschaften und liefert damit ein analoges, amorphes Reaktionsprodukt wie jenes. Eine Rückverwandlung in ein Pyryliumsalz oder in das blauviolette Pyranhydron ließ sich bisher nicht erreichen.

Wasserabspaltung aus dem Pyranhydron: Die im Schiffchen abgewogene Substanzmenge wird im Vakuum-Trockenapparat unter Verwendung eines Hochvakuums etwa 1—2 Stdn. nacheinander in den Dampf von Alkohol, Wasser und Toluol gebracht. Sobald bei der Temperatur des siedenden Toluols Gewichtskonstanz eingetreten ist, wird die dunkle aufgeblähte Schmelze zerrieben, erneut abgewogen und abermals bis auf Gewichtskonstanz in Toluoldampf erhitzt.

0.3962 g Sbst. gaben $3.05 + 0.56 = 3.61\%$ H_2O ; 0.9138 g Sbst. gaben $3.01 + 0.27 = 3.28\%$ H_2O ; 0.3973 g Sbst. gaben $3.05 + 0.24 = 3.29\%$ H_2O .

Einfacher kann man die Gewichtskonstanz unter Vermeidung des erwähnten Zerreibens und erneuten Abwägens erreichen, wenn man nach dem Erhitzen im Wasserdampf gleich zu einer erhöhten Temperatur von etwa 125° übergeht (Toluol-Xylol-Gemisch).

0.2269 g Sbst.: 0.0078 g H_2O . — 0.9731 g Sbst.: 0.0352 g H_2O .

$C_{36}H_{30}O_3 - H_2O$. Ber. H_2O 3.53. Gef. H_2O 3.44, 3.62.

0.2254 g entwässerte Sbst.: 0.7293 g CO₂, 0.1132 g H₂O. — 0.3488 g Sbst.: 1.1202 g CO₂, 0.1788 g H₂O.

C₁₈H₁₄O. Ber. C 87.77, H 5.73.

Gef. » 88.24, 87.72, » 5.62, 5.73.

Molekulargewichts-Bestimmung: 0.2759 g Sbst. gaben in 14.99 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von $d = 0.166^\circ$.

C₁₈H₁₄O. Ber. Mol.-Gew. 246. Gef. Mol.-Gew. 568.8.

Spaltung des Methyl-4-diphenyl-2.6-pyranhydrons durch Säuren.

Einen Einblick in die Natur der blauvioletten Verbindung liefert ihr Verhalten gegenüber Säuren. Schüttelt man die frisch bereitete ätherische Lösung mehrfach mit 20-proz. Salzsäure durch, so schlägt die violette Farbe rasch in Braun um, die Salzsäure färbt sich gelb, und es scheidet sich zugleich ein dunkles, weder in Äther noch in der Salzsäure lösliches Harz ab. Aus dem abgetrennten salzsauren Extrakt fällt Überchlorsäure das gelbe Pyryliumperchlorat, das durch seinen Schmelzpunkt identifiziert wurde.

Die Menge des entstandenen Perchlorats, wie auch die Bildung der unlöslichen Harze läßt erkennen, daß nur ein Teil des Pyranhydrons in das Pyryliumsalz zurückverwandelt wird. Das gleiche zeigt sich beim Schütteln der Ätherlösung des Pyranhydrons mit Überchlorsäure-Lösung: es bildet sich sofort unter Verschwinden der violetten Farbe das schwerlösliche Perchlorat; die überstehende braune Ätherlösung trübt sich unter allmählich zunehmender Abscheidung eines amorphen, braunen Polymerisationsproduktes, des »indifferenten« Anteils des Pyranhydron-Moleküls.

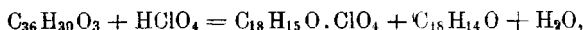
Das Verhalten gegenüber Eisessig, in welchem sich das Pyranhydron mit brauner Farbe sehr leicht auflöst, zeigt nun deutlich, daß ein Molekül leicht in zwei Teile auseinanderfällt, von denen der eine in das Pyryliumacetat verwandelt wird, während der andere zur Salzbildung nicht befähigt ist. Die Versuche ergeben ferner, daß stets der gleiche Mengenanteil des Gesamtmoleküls, und zwar ziemlich genau die Hälfte, nach der Auflösung der Verbindung in kaltem Eisessig in die Pyryliumverbindung übergeführt wird, die als Perchlorat zur Wägung zu bringen ist. Verdünnt man nämlich die Eisessig-Lösung des Pyranhydrons mit viel Wasser, so bildet sich eine kolloidale Lösung, aus der auf Zusatz eines Elektrolyten, z. B. einiger ocm Salzsäure, eine graugrüne, amorphe, indifferente Substanz ausgeflockt wird. Filtriert man von ihr ab, so ist die entstandene Pyryliumverbindung im Filtrat daran erkennbar, daß man beim Eingießen der essigsäuren Lösung in konz. Natriumacetat-Lösung das

ursprüngliche blauviolette Pyranhydron sich zurückbilden sieht. Zur Ermittlung des quantitativen Verlaufs der Spaltung werden abgewogene Mengen des Pyranhydrons bei Zimmertemperatur in verschiedenen Konzentrationen in Eisessig gelöst; nach mehrstündigem Stehen wird die Flüssigkeit mit dem mehrfachen Volumen Wasser verdünnt und mit einigen cem Salzsäure versetzt. Die ausgeflockte indifferente Substanz wird im gewogenen Gooch-Tiegel gesammelt, im Hochvakuum bei Zimmertemperatur auf Gewichtskonstanz getrocknet und ihr Gewicht ermittelt. Aus dem Filtrat wird durch Überchlorsäure das Perchlorat gefällt und dessen Menge in analoger Weise bestimmt.

Das Ergebnis einer Reihe von Versuchen ist aus folgender Tabelle ersichtlich:

Menge des Pyranhydrons	Menge des Eisessigs	Dauer der Einwirkung	Gefundene Gewichtsmengen	
			d. indiff. Stbst.	d. Perchlorats
0.9695 g	100 cem	24 Stdn.	0.4203 g	0.6197 g
1.0295 »	100 »	48 »	0.4605 »	0.6650 »
1.320 »	50 »	24 »	0.652 »	0.844 »

Nimmt man an, daß das Pyranhydron bei der in Rede stehenden Behandlung in der Weise in die Komponenten Pyryliumbase $C_{18}H_{16}O_2$ und Anhydrobase $C_{18}H_{14}O$, repräsentiert durch die »indifferente« Substanz, zerfällt, daß aus einem Mol. des Pyranhydrons ein Mol. Perchlorat und ein Mol. der indifferenten Substanz in folgendem Sinne gebildet wird:



so berechnet sich auf die angewandte Menge Pyranhydron die Menge:

des Perchlorats zu 68.3 %, des »indifferenten« Anteils zu 48.2 %.

Es wurde gefunden:	63.9 •	»indifferenten« Anteil	} 43.3 »	
Perchlorat	66.1 »			} 44.7 »
	63.9 »			} 49.4 »

In dem obigen Reaktionsschema ist für die Zusammensetzung des »indifferenten« Anteils die einer Anhydrobase $C_{18}H_{14}O$ angenommen worden. Die Analysen weisen jedoch darauf hin, daß diese Komponente des Pyranhydrons wieder Wasser aufnimmt, und zwar gerade soviel, daß ihre Zusammensetzung wieder der des Pyranhydrons entspricht.

0.1892 g Stbst.: 0.5850 g CO_2 , 0.0929 g H_2O . — 0.1856 g Stbst.: 0.5773 g CO_2 , 0.1009 g H_2O . — 0.1731 g Stbst.: 0.5388 g CO_2 , 0.0945 g H_2O .

$C_{36}H_{30}O_3$. Ber. C 84.67, H 5.92.

Gef. » 84.35, 84.83, 84.89, » 5.49, 6.08, 6.11.

Ebenso wie das Pyranhydron gibt diese indifferente Substanz beim Erwärmen im Hochvakuum wieder Wasser ab, so daß auch für sie eine Pyranoxyd-Formel nicht in Frage kommt. Das Mol.-Gew. ebenso wie ihr amorpher Charakter spricht zudem dafür, daß es sich

um ein Gemenge wasserhaltiger, verschieden stark polymerisierter Veränderungsprodukte der Anhydroverbindung, $C_{18}H_{14}O$, handelt. Andererseits gelang es nicht, etwa durch Behandeln mit Säuren die Substanz in ein Pyryliumsalz oder in das Pyranhydron zu verwandeln; auch die Versuche, ein krystallisiertes Produkt aus ihr zu erhalten, führten zu keinem Ergebnis. In Löslichkeit, Farbe der Lösungen, Verhalten gegen Brom und beim Erhitzen im Capillarröhrchen (unscharfes Schmelzen bei ca. 110°) ähnelt die Substanz sehr dem durch Entwässern aus dem Pyranhydron erhaltenen Anhydroprodukt, mit dem sie vielleicht bis auf den Wassergehalt identisch ist. Schließlich wird das Pyranhydron auch beim Auflösen in konz. Schwefelsäure zerlegt in Pyryliumverbindung und indifferenten Anteil.

Einwirkung von Essigsäure-anhydrid und Sulfo-essigsäure auf Anisol (Vollrath).

Trägt man Anisol bei Zimmertemperatur in ein Acetylierungsgemisch, bereitet durch Erhitzen von 35 ccm Essigsäure-anhydrid mit 5 ccm konz. Schwefelsäure auf $80-85^{\circ}$ ein, so erwärmt sich die Mischung merklich und färbt sich allmählich immer intensiver, zunächst gelbbraun, dann braunrot, schließlich nach etwa eintägigem Stehen braunschwarz, wobei sie dann eine dickflüssige Konsistenz angenommen hat. Bei dieser Reaktion entstehen eine Anzahl von Reaktionsprodukten und zwar neben je nach der Dauer der Einwirkung in geringeren oder größeren Mengen sich bildenden dunkelgefärbten harzigen Körpern hauptsächlich *p*-Methoxy-acetophenon bezw. ein Kondensationsprodukt von ihm, eine Dianisyl-pyrylium-Verbindung. Behandelt man Phenol in gleicher Weise mit dem beschriebenen Acetylierungsgemisch, so ist außer der Bildung seines Acetats keinerlei Einwirkung des Essigsäure-anhydrids zu beobachten.

Isolierung des *p*-Methoxy-acetophenons.

10 ccm Anisol werden in das oben erwähnte Acetylierungsgemisch unter äußerer Kühlung mit fließendem Leitungswasser zur Ableitung der auftretenden Wärme eingetragen. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. wird die dunkelrotbraune Lösung in Wasser gegossen, kräftig durchgeschüttelt, und das abgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wird sodann mit verdünnter Natronlauge gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und eingedunstet. Bei der fraktionierten Destillation liefert der ölige Rückstand neben 5.2 g unveränderten Anisols 5.0 g *p*-Methoxy-acetophenon, das beim Erkalten zu einer Krystallmasse erstarrt. Das farblose, zwischen 34 und 37° unscharf schmelzende

Rohprodukt wird zur Reinigung in wenig Äther gelöst und durch Zusatz von Petroläther in kleinen, schneeweißen Krystallen vom Schmp. 37–38° erhalten. Während der Schmelzpunkt mit dem in der Literatur angegebenen von 38–39° befriedigend übereinstimmte, wurde der Siedepunkt des Präparates, der von Gattermann zu 258° angegeben ist, nicht unerheblich höher, nämlich zu 265° (F. g. i. D.) gefunden. Eine zum Vergleich nach Gattermann aus Anisol, Acetylchlorid und Aluminiumchlorid dargestellte Probe zeigte den gleichen hohen Sdp. von 265°. Diese hohen Werte für die Siedetemperatur des *p*-Methoxy-acetophenons unter Atmosphärendruck (750 mm) wurden übereinstimmend bei Verwendung von 3 verschiedenen z. T. älteren, z. T. ganz neu bezogenen Anschütz-Normalthermometern der Firma Geisler in Bonn festgestellt. Bei dieser Gelegenheit wurde das *p*-Methoxy-acetophenon auch der Hochvakuum-Destillation unterworfen. Es destillierte dabei unter Verwendung der üblichen Apparatur für Vakuum-Fraktionierung und bei einem Manometerdruck von ca. 0.003 mm bei einer Temperatur von 108° über.

Methyl-4-di-*p*-anisyl-2.6-pyryliumsalze (Vollrath).

Zur Gewinnung der Pyryliumverbindung läßt man die Reaktionsmischung aus 5 ccm Anisol und dem Acetylierungsgemisch (35 ccm Essigsäure-anhydrid und 5 ccm konz. Schwefelsäure) nach anfänglicher Kühlung dann noch etwa 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen, und arbeitet die dickflüssige und tief braunschwarze Masse nach Zersetzung mit Eiswasser in der für das Acetophenon beschriebenen Weise unter Abtrennung dunkler, harziger Nebenprodukte durch Filtration auf. Man erhält so eine rotbraune, gelbgrün fluoreszierende essigsäure Lösung des Sulfo-acetats der Pyryliumverbindung. Durch 10 ccm Überchlorsäure-Lösung wird daraus das *Perchlorat* als sehr fein krystallinischer, orangefarbener Niederschlag in einer Ausbeute von 0.6 g gefällt; das Salz wird aus viel siedendem Alkohol oder besser aus wenig heißem Eisessig mehrmals umkrystallisiert. Die Lösungen fluorescieren intensiv gelbgrün. Im ersteren Falle gewinnt man ein braunes, im letzteren ein orangerotes, feinkrystallinisches Präparat. Beide schmelzen bei 245° unter Zersetzung.

0.2460 g Sbst.: 0.5362 g CO₂, 0.1000 g H₂O. — 0.3930 g Sbst.: 0.1345 g AgCl.

C₂₀H₁₉O₇Cl. Ber. C 59.15, H 4.67, Cl 8.7.

Gef. » 59.44, » 4.55, » 8.5.

Das *Pikrat*, durch Fällen der Sulfo-acetat-Lösung mit wäßriger Pikrinsäure dargestellt und aus Eisessig durch Wasserzusatz umkrystallisiert, bildet ein feinkrystallinisches, braunrotes Pulver vom Schmp. 185°.

0.2728 g Sbst.: 18.6 ccm N (21°, 755 mm).

$C_{16}H_{21}O_{10}N_3$. Ber. N 7.86. Gef. N 7.84.

Durch Überführung der in der Sulfo-acetat-Lösung enthaltenen Pyrylium-Verbindung in das von Diltthey¹⁾ auf anderem Wege gewonnene *Eisenchlorid-Doppelsalz* vom Schmp. 179° mit Hilfe von Eisenchlorid und starker Salzsäure wurde das entstandene Reaktionsprodukt aus Anisol als Methyl-4-di-*p*-anisyl-2.6-pyryliumsalz mit Sicherheit identifiziert.

Verhalten der Methyl-4-di-*p*-anisyl-2.6-pyryliumsalze gegen Alkali (Vollrath).

Versetzt man die Sulfo-acetat-Lösung mit verdünnter Natronlauge, so entsteht eine graugrüne, flockige Fällung, die sich bemerkenswerter Weise beim Durchschütteln mit Äther in diesem mit intensiver violettroter Farbe vollständig auflöst. Durch Natriumcarbonat wird die gleiche Fällung hervorgerufen; erwärmt man jedoch die Flüssigkeit gelinde, so nehmen die graugrünen Flocken eine violette Färbung an. Verdünnte Natriumacetat-Lösung fällt, auch in hinreichenden Mengen angewandt, die Lösung des Pyryliumsalzes nicht, färbt sie nur dunkler bräunlich. Schüttelt man diese Lösung mit Äther, so nimmt er, allerdings ganz allmählich, die violettrote Farbe an. Ammoniak scheidet aus der Sulfo acetat-Lösung einen schmutzig gefärbten flockigen Niederschlag ab; wenn jedoch die Ammoniaklösung vorsichtig, unter Vermeidung eines Überschusses, zu der zuvor gelinde angewärmten Pyryliumlösung hinzugefügt wird, so ist die Abscheidung dunkelblau gefärbt und verändert sich auch bei Erwärmen mit überschüssigem Ammoniak nicht. Ähnliche Erscheinungen beobachtet man, wenn man eine Suspension des Perchlorats mit den genannten Alkalien in analoger Weise behandelt.

Methyl-4-di-*p*-anisyl-2.6-pyranhydron, $C_{20}H_{20}O_4$, $C_{20}H_{18}O_3$.

5 ccm Anisol werden unter Kühlung in 40 ccm des wiederholt erwähnten Acetylierungsgemisches gegeben. Nach 24 Stdn. wird die Lösung mit 400 ccm Eiswasser zersetzt, rasch filtriert, dreimal ausgeäthert, der Äther abgeblasen und die rotbraune Flüssigkeit in die etwa 8-fache Menge einer kaltgesättigten Natriumacetat-Lösung eingegossen²⁾. Nach dem Abfiltrieren des sich nach einigen Stunden zu-

¹⁾ J. pr. [2] 94, 75 [1916].

²⁾ Bei Anwendung nur der gleichen Volummenge Natriumacetat-Lösung erhält man Produkte, die sowohl durch die mehr braune Farbe, als auch durch zu geringen Kohlenstoffgehalt sich als Gemische des Pyranhydrons mit dem zunächst entstehenden Pyranol erweisen.

sammenflockenden Pyranhydrons wird dasselbe in erwählter Weise abgesaugt, ausgewaschen und durch Dekantieren und erneutes Waschen sorgfältigst gereinigt. Die sofort im Hochvakuum gut getrocknete Substanz stellt ein feines, amorphes Pulver von dunkelvioletter, im Gegensatz zu dem Pyranhydron aus Acetophenon mehr braunstichiger Farbe dar. Ebenowenig wie dieses konnte es krystallisiert erhalten werden. Auch beim Erhitzen im Capillarröhrchen verhält sich die Substanz ähnlich. Sie beginnt bei 50° zu schwinden, bei 80° legt sie sich an, schmilzt zu einer zähen, dunklen Flüssigkeit und bläht sich bei weiterer Temperatursteigerung auf.

0.2104 g Sbst.: 0.5898 g CO₂, 0.1255 g H₂O. — 0.2206 g Sbst.: 0.6140 g CO₂, 0.1228 g H₂O. — 0.1767 g Sbst.: 0.4900 g CO₂, 0.0974 g H₂O. — 0.1947 g Sbst.: 0.5430 g CO₂, 0.1101 g H₂O.

C₄₀H₃₈O₇. Ber. C 76.14, H 6.07.

Gef. » 76.45, 75.93, 75.65, 76.08, » 6.67, 6.23, 6.17, 6.33.

Molekulargewichts-Bestimmung: 0.3819 g Sbst. gaben in 15.42 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von $\Delta = 0.202^\circ$. — 0.3368 g Sbst. gaben in 13.89 g Benzol $\Delta = 0.204^\circ$.

C₄₀H₃₈O₇. Ber. Mol.-Gew. 630.5. Gef. Mol.-Gew 629.2, 609.9.

Das Methyl-di-*p*-anisyl-pyranhydron ist in Äther und in kaltem Alkohol viel schwerer löslich als das zuerst beschriebene Pyranhydron. Die Farbe der Lösung ist mehr rotviolett. In Benzol löst es sich ziemlich leicht. Sehr leicht in Chloroform. Die verdünnte Benzollösung zeigt recht deutlich beim Erwärmen Aufhellung der Farbe, die beim raschen Abkühlen nach kurzer Erhitzungsdauer wieder zurückgeht. Alle Lösungen des Pyranhydrons sind im gleichen Maße zersetzlich wie die seines Analogen. Je nach dem Lösungsmittel und nach der Konzentration treten Veränderungen der Farbe auf, wobei fast völliges Verschwinden der Farbe oder Umschlag in ein dunkles Braun beobachtet werden kann. Auch am Licht verliert die feste Substanz ihre schöne Farbe an der Oberfläche.

Beim Erhitzen im Hochvakuum spaltet die Verbindung ein Mol. Wasser ab. Die Entwässerung wurde in genau der gleichen Art stufenweise bis zur Gewichtskonstanz bei 125° durchgeführt, wie beim Methyl-diphenyl-pyranhydron. Bei der Verbrennung der entwässerten Substanz stießen wir auf Schwierigkeiten insofern, als stets etwa $\frac{1}{2}\%$ Kohlenstoff zu wenig gefunden wurde.

1.4070 g Sbst. verloren 0.0418 g H₂O. — 0.8971 g Sbst.: 0.0279 g H₂O.

C₄₀H₃₈O₇ — H₂O. Ber. H₂O 2.85. Gef. H₂O 2.97, 3.11.

0.2780 g entwäss. Sbst.: 0.7924 g CO₂, 0.1534 g H₂O. — 0.2446 g Sbst.: 0.6968 g CO₂, 0.1396 g H₂O. — 0.2481 g Sbst.: 0.7078 g CO₂, 0.1341 g H₂O.

C₂₀H₁₈O₃. Ber. C 78.37, H 5.93.

Gef. » 77.74, 77.69, 77.83, » 6.18, 6.39, 6.04.

Um ein möglichst reines Pyranhydron darzustellen, das ein Anhydroprodukt von richtigem Kohlenstoffgehalt lieferte, wurde aus der Sulfo-acetat-Lösung durch Zugabe von Kochsalz bis zur Sättigung ein Chlorid der Pyryliumverbindung ausgefällt. Die Fällung wurde, als sie nach 24 Stdn. filtrierbar geworden war, isoliert, getrocknet und das Salz aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Das gelborange, feinkrystallinische Salz schmilzt bei 198° und hat merkwürdigerweise die Zusammensetzung eines basischen Salzes, wie aus einer Chlorbestimmung hervorgeht.

0.2088 g Sbst.: 0.0041 g AgCl.

$C_{20}H_{19}O_3Cl + C_{20}H_{20}O_4$. Ber. Cl 5.23. Gef. Cl 4.86.

Ob es sich hier wirklich um ein echtes basisches Salz oder um ein den Wursterschen Salzen analoges chinhydron-artiges, vom Pyranhydron selbst abzuleitendes Salz handelt, soll die eingehendere Untersuchung erweisen.

1 g dieses Salzes wurde in 200 ccm destilliertem Wasser gelöst und die Lösung sofort in die dreifache Volummenge gesättigter Acetatlösung gegossen. Das ausgeschiedene Pyranhydron wurde in der üblichen Weise isoliert, gereinigt, getrocknet und im Hochvakuum bei 125° entwässert.

0.5234 g Sbst. verloren 0.0149 g H_2O .

$C_{40}H_{38}O_7 - H_2O$. Ber. H_2O 2.85. Gef. H_2O 2.84.

Das so erhaltene Anhydroprodukt besaß in der Tat die erwartete Zusammensetzung.

0.1804 g entwäss. Sbst.: 0.5192 g CO_2 , 0.1002 g H_2O .

$C_{20}H_{18}O_3$. Ber. C 78.37, H 5.93.

Gef. » 78.51, » 6.21.

Durch Säuren wird das Pyranhydron aus Anisol in gleicher Weise gespalten wie die analoge Verbindung aus Acetophenon. Schüttelt man seine frisch bereitete benzolische Lösung mit verd. Salzsäure durch und fällt die abgetrennte, filtrierte, salzsaure Lösung mit Überchlorsäure, so kann nur ein verhältnismäßig geringer Betrag der Pyryliumverbindung als Perchlorat wiedergewonnen werden.

Eisessig löst das Pyranhydron glatt mit dunkelbrauner Farbe unter Spaltung seines Moleküls in die beiden Komponenten. Die eine von ihnen wird nach dem Verdünnen mit Wasser aus der entstandenen kolloidalen Lösung mit Salzsäure als braune, amorphe, indifferente Substanz ausgeflockt. Aus dem Filtrat fällt das Perchlorat vom Schmp 245° bei Zusatz von Überchlorsäure.

1.0305 g Sbst.: 0.4944 g »indiff« Sbst., 0.5562 g Perchlorat.

$C_{40}H_{38}O_7$. Ber. $C_{20}H_{18}O_3$ 48.59, $C_{20}H_{19}O_7Cl$ 64.52.

Gef. » 47.77, » 53.74.