

**261. Kurt H. Meyer und Hans Tochtermann:  
Über Kuppelung von Benzol-Kohlenwasserstoffen mit  
Diazoverbindungen.**

[Aus d. Chem. Laboratorium d. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 1. August 1921.)

Wie der eine von uns vor kurzem gezeigt hat, kuppeln die ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe vom Typus des Butadiens leicht mit Diazoverbindungen zu gut krystallisierten Azokörpern<sup>1)</sup>. Dagegen war es bis jetzt nicht gelungen, auch aromatische Kohlenwasserstoffe zur Kuppelung zu bringen, wenn auch Farbreaktionen, welche das Mesitylen, Anthracen usw. mit diazotiertem Dinitranilin zeigten, auf eine solche Kuppelung hindeuteten<sup>2)</sup>. Anscheinend reagierten die meisten Diazoverbindungen derart träge mit den Kohlenwasserstoffen, daß die Bildung der Azokörper durch die gleichzeitig langsam erfolgende Zersetzung der Diazoverbindung in den Hintergrund gedrängt wurde.

Die Kuppelungsfähigkeit der Diazoverbindungen wird nun durch Eintritt von Nitrogruppen sehr gesteigert. Demnach war zu erwarten, daß diazotiertes Trinitranilin alle bisher bekannten Diazoverbindungen übertreffen würde. Nun hat vor kurzem Mißlin<sup>3)</sup> in einer schönen Arbeit die Diazoniumverbindung des Pikramids durch Diazotieren in Ei-essig Schwefelsäure darstellen können; die Hoffnung, die wir auf diese Verbindung setzten, hat uns nicht getäuscht. Sie kuppelt nicht nur intensiv und rasch mit Anisol und Phenetol, sondern legt sich auch mit Mesitylen zu einem schön krystallisierenden Azokörper zusammen, dem [2.4.6-Trinitro-benzolazo]-mesitylen,  $C_6H_2(NO_2)_3.N:N.C_6H_2(CH_3)_3$ , dessen Konstitution wir durch Reduktion sicherstellten.

Auch mit *m*-Xylol und Toluol, ferner mit  $\alpha$ -Methyl-naphthalin und Anthracen, gibt die Mißlinsche Verbindung sofort intensive Farberscheinungen, die zweifellos auf Kuppelung zu Azokörpern beruhen. Doch ist es uns nicht gelungen, diese Verbindungen zu isolieren, da die Kuppelung doch bedeutend langsamer eintritt als beim Mesitylen und Zersetzungsreaktionen der Diazoniumlösung nebeneinander gehen, die das Herauspräparieren der Azokörper vereiteln. Benzol dagegen, das bekanntlich viel schwerer substituierbar ist als Toluol oder Mesitylen, gibt gar keine Farberscheinung mit diazotiertem Pikramid.

Unsere Beobachtung scheint uns eine Brücke zwischen aliphatischen und aromatischen Verbindungen zu schlagen. Während nämlich in

<sup>1)</sup> B. 52, 1468 [1919].

<sup>2)</sup> B. 47, 1754 [1914].

<sup>3)</sup> Helv. chim. act. 3, 626 [1920].

der Regel die Reaktionen in der aromatischen Reihe direkt zu Substitutionsprodukten führen, z. B. bei der Halogenierung und bei der Nitrierung, verlaufen die entsprechenden Reaktionen bei den Olefinen in zwei Stufen: Zunächst Anlagerung, dann Abspaltung unter Bildung eines substituierten Olefins. Wieland und Sakellarios<sup>1)</sup> fassen dies in drastischer Weise zusammen mit den Worten: Es besteht fast auf der ganzen Linie zwischen aromatischen und olefinischen Verbindungen der bekannte Gegensatz: hier Substitution, hier Addition.

In unserem Falle, nämlich bei der Kuppelung des Butadiens und des Mesitylens, haben wir in der aliphatischen und aromatischen Reihe nur Substitution, ohne daß sich das primär zweifellos entstehende Zwischenprodukt irgendwie isolieren läßt.

#### [2.4.6-Trinitro-benzolazo]-mesitylen.

Um eine vollständige Diazotierung zu erreichen, ohne in der zur Kuppelung verwendeten Lösung noch freie salpetrige Säure zu haben, diazotieren wir mit einem geringen Überschuß von Nitrit, den wir durch Harnstoff wieder entfernen.

2.3 g Pikramid werden mit 0.8 g Natriumnitrit in Eisessig-Schwefelsäure unter Einhaltung der von Mißlin gegebenen Vorsichtsmaßregeln im Laufe von etwa  $\frac{1}{2}$  Stde. diazotiert und darauf mit 1 g fein gepulvertem Harnstoff 15 Min. bis zum Aufhören der Gasentwicklung verrührt. Ein Kontrollversuch hatte gezeigt, daß dadurch die freie, salpetrige Säure zerstört wird. Hierauf werden 1.5 g Mesitylen in 15 ccm Eisessig hineingerührt, wobei die Lösung sich tiefdunkelrot färbt und nach  $\frac{3}{4}$  Stdn. der Azokörper durch Zugabe von etwa 600 g kleiner Eisstückchen ausgefällt. Der getrocknete Niederschlag wird aus Essigester unter Zusatz von etwas Alkohol in dunkelroten sechseckigen Plättchen vom Schmp. 189° (unt. Zers.) erhalten. Ausbeute 56 %, auf Trinitro-anilin berechnet. Leicht löslich in Essigester und Aceton, weniger in Alkohol und Äther, sehr wenig in Benzol und Ligroin, löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelrubinroter Farbe.

0.1304 g Sbst.: 0.2376 g CO<sub>2</sub>, 0.0450 g H<sub>2</sub>O. — 0.1464 g Sbst.: 25.19 ccm N (17°, 719 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>5</sub>. Ber. C 50.13, H 3.65, N 19.50.  
Gef. » 49.89, » 3.86, » 19.2.

#### Reduktive Spaltung.

2 g Azokörper wurden in 30 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 8 g Zinnchlorür in 20 ccm Salzsäure bis zum Verschwin-

<sup>1)</sup> B. 53, 201 [1920].

den der dunkelroten Farbe erwärmt. Darauf wurde bis zur Lösung der Zinnsalze mit Natronlauge versetzt, ausgeäthert, die ätherische Lösung eingedampft und die Base mit auf 160° überhitztem Wasserdampf übergetrieben, das Destillat ausgeäthert, eingedampft und das so erhaltene farblose Öl mit Essigsäure-anhydrid versetzt. Es schieden sich 0.8 g *N*-Acetyl-mesidin aus, das aus Alkohol umkrystallisiert und durch Schmelzpunkt und Mischprobe (214°) identifiziert wurde.

**262. Wilhelm Schneider und Fritz Seebach:  
Zur Kenntnis der Methyl-4-diaryl-2.6-pyryliumsalze und der  
Pyranhydrone.**

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

(Eingegangen am 20. Juli 1921.)

Die Methyl-4-diaryl-2.6-pyryliumsalze sind gekennzeichnet durch ihre Fähigkeit, bei der Hydrolyse die intensiv gefärbten, in ihren Eigenschaften an die Chinhydrone erinnernden »Pyranhydrone« zu bilden. In der ersten über diese Verbindungen veröffentlichten Arbeit<sup>1)</sup> war ihre Entstehung auf eine Veränderung der zunächst in Freiheit gesetzten Pyryliumbasen zurückgeführt worden. Die unbeständigen Oxoniumbasen lagern sich nach der dort entwickelten Anschauung in Pseudobasen, in die  $\gamma$ -Pyranole, um, welche ihrerseits als tertiäre Alkohole zur Wassererspaltung neigen. Die entstehenden Methylenpyrane vereinigen sich in statu nascendi mit noch nicht umgelagerter und anhydratisierter Pyryliumbase zu den dimolekularen blauvioioletten Additionsverbindungen.

Wir haben inzwischen die Reaktion zwischen Acetophenon einerseits, Anisol andererseits und dem Gemisch aus Essigsäure-anhydrid und »Sulfo-essigsäure« weiter ausgearbeitet. Zunächst gelang es, die Pyryliumverbindungen direkt aus der Reaktionsflüssigkeit in Form ihrer »Sulfo-acetate« zu isolieren und dabei, besonders im Falle des Acetophenons, die Kondensation zum Pyryliumsalz wesentlich ergiebiger zu gestalten. Weiter ließen sich die Halogenide der beiden Pyryliumverbindungen darstellen, die zum Teil durch bemerkenswerte, in ihrem Wesen noch nicht ganz aufgeklärte Farberscheinungen ausgezeichnet sind. Insbesondere zeigt das tiefrothe Methyl-diphenyl-pyryliumjodid ein auffallendes Verhalten

<sup>1)</sup> W. Schneider und H. Meyer: Über Pyranhydrone, eine neue Gruppe von farbigen, chinhydron-artigen Additionsverbindungen. B. 54, 1484 [1921].