

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 Arbeit¹⁾ 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 γ -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

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

beim Lösen. In heißem, schwach angesäuertem Wasser wird es reichlich mit nur schwach gelber Farbe aufgenommen. Beim Erkalten krystallisiert es, ohne daß sich die Farbe der Lösung zuvor vertieft, sofort als rotes Salz wieder aus. Von Alkohol und einigen anderen organischen Lösungsmitteln wird es jedoch mit mehr oder weniger roter Farbe gelöst.

Wir begegnen hier einer ähnlichen Erscheinung, wie sie Hantzsch beim *N*-Methyl-phenyl acridoniumjodid ¹⁾ näher untersucht hat. Dort ist das dunkle Salz, das in Wasser sich gelbgrün auflöst, in der ebenfalls dunklen Chloroform-Lösung polymerisiert, und zwar liegt es dabei in einer trimolekularen Form vor. Höchst wahrscheinlich ist auch das erwähnte rote Pyryliumsalz in festem Zustand und auch in seinen roten Lösungen in organischen Lösungsmitteln eine polymerisierte Form des in dissoziierten Lösungen nur gelb gefärbten Salzes. Leider ließ sich das Molekulargewicht in diesem Falle infolge der ungenügenden Löslichkeit des Jodids in allen herangezogenen Flüssigkeiten bisher nicht mit Sicherheit ermitteln. Wir wollen deshalb zunächst davon absehen, in eine Erörterung über die Konstitution des polymerisierten Moleküls im Zusammenhang mit seiner Farbe einzutreten, obwohl sich uns in dieser Hinsicht eine Auffassung aufdrängte infolge der Beobachtung, daß bei dem analogen Jodid der wesentlich stärker basischen Methyl dianisyl-pyrylium-Verbindung keine derartig auffallenden Unterschiede zwischen dem festen Salz und seinen Lösungen in organischen Flüssigkeiten einerseits, seiner Lösung in heißem Wasser andererseits bestehen.

Bei der früher gegebenen Methode zur Darstellung der Pyranhydrone erfolgte die Hydrolyse der Pyryliumsalze durch Natriumacetat in Gegenwart von reichlichen Mengen freier Essigsäure. Die Auffindung der in Wasser ziemlich leicht löslichen Sulfoacetate gab Gelegenheit, die Pyryliumverbindungen durch stark verdünnte Natronlauge zu zersetzen, ohne daß dabei Natriumacetat und Essigsäure zugegen waren. In diesem Falle erhält man unter vorübergehend zu beobachtender intensiver Gelbfärbung der Lösungen amorphe, weiße bis graugelbliche Flocken, welche offenbar die Pseudobasen darstellen.

Ein größerer Überschuß von Alkali ist zu vermeiden, da sich sonst die Flocken, vermutlich unter weiterer Veränderung, stark gelbfärben. Die Pseudobasen sind in der wäßrigen Suspension unverändert haltbar, beim Versuch, sie zu isolieren, verwandeln sie sich jedoch während des Trocknens unter Dunkelblaufärbung in die Pyranhydrone.

¹⁾ B. 42, 68 [1909].

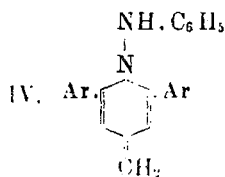
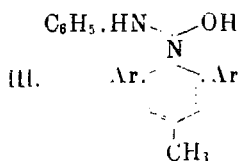
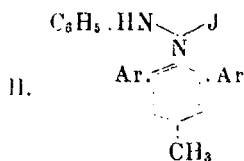
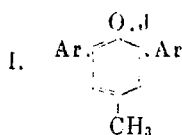
Schüttelt man die Suspension der Pseudobasen mit Äther, Benzol oder Chloroform rasch aus, so lösen sie sich in diesen Flüssigkeiten auf. Diese färben sich dabei zunächst nur schwach rötlich, nehmen dann aber allmählich im Laufe mehrerer Minuten die intensive Farbe der Pyranhydron-Lösungen an. Anscheinend werden die Pseudobasen von den organischen Lösungsmitteln zunächst fast unverändert gelöst, gehen dann aber unter Wasserabspaltung in die Pyranhydronen über. Leitet man einen schwachen elektrischen Strom durch eine kalt bereitete wäßrige Sulfoacetat-Lösung, so kann man an der Kathode die Abscheidung der gleichen unbeständigen Pseudobase beobachten. Löst man dagegen das Pyryliumsalz in heißem Alkohol, kühlt rasch ab und versetzt die unterkühlte Lösung gleich mit einer gesättigten alkoholischen Lösung von Natriumacetat, so nimmt der Alkohol sofort prachtvolle, intensiv rotviolette Pyranhydron-Farbe an.

Diese Versuche sind geeignet, die in der ersten Arbeit entwickelte Auffassung von der Bildung der Pyranhydronen aus den Basen bzw. Pseudobasen der Methyl-4-pyrylium-Verbindungen zu bestätigen. Die leicht in reinem Zustande darstellbaren, jetzt bequem zugänglichen Sulfoacetate eignen sich ferner besonders gut zur Gewinnung der Pyranhydronen. Man hat die Salze nur in Wasser — im Falle der leicht hydrolytisch veränderlichen Diphenylverbindung unter Zusatz von wenig Mineralsäure — aufzulösen und dann durch konz. Natriumacetat-Lösung zu fällen. Auf diese Weise entstehen die Pyranhydronen in besonders reiner, sofort gut filtrierbarer Form, vor allem auch das aus dem Dianisyl-pyryliumsalz, das, so dargestellt, ebenfalls eine schöne, blauviolette Substanz ist, von nur etwas dunklerem Tone, als ihn die Diphenylverbindung aufweist.

Leider schlugen die inzwischen unermüdlich fortgesetzten Bemühungen, die Pyranhydronen krystallisiert zu erhalten, sämtlich fehl. Bei den dahinzielenden Versuchen leitete uns unter anderem auch der Gedanke, das in Alkohol nur wenig lösliche Natriumacetat zwecks Zersetzung der Pyryliumsalze in alkoholischer Lösung zu ersetzen durch schwache organische Basen, wie Anilin, Phenylhydrazin usw. Dabei machten wir jedoch die Beobachtung, daß durch diese Basen keine Pyranhydronen gebildet werden, sondern daß die Pyryliumsalze in anderer Weise unter Bildung stickstoffhaltiger Salze mit ihnen reagieren. Es handelt sich bei den entstehenden Produkten offenbar um Pyridin-Abkömmlinge und zwar um quartäre Pyridiniumsalze. Diese aus Methyl-4-pyrylium-Verbindungen erhältlichen Pyridiniumsalze liefern mit Alkalien intensiv gefärbte Anhydrobasen. Ebenso wie die Pyranhydronen bisher nur aus Pyryliumverbindungen erhalten worden sind, die in γ -Stellung zum

Ring-Sauerstoffatom eine Methylgruppe aufweisen, nicht aber falls sich an dieser Stelle ein Phenylrest befindet, so scheint auch zur Bildung der erwähnten farbigen Anhydrobasen die Anwesenheit der Methylgruppe in γ -Stellung zum Pyridin-Stickstoff wesentlich zu sein.

Vorläufig wurde nur die Reaktion zwischen Methyl-4-pyrylium-Salzen und Phenyl-hydrazin näher untersucht. Am besten erfolgt die Umsetzung bei Verwendung der Pyryliumjodide (I). Es wurden so gelbe, quartäre Jodide erhalten, denen wohl zweifellos die Konstitution von *N*-Phenylamino-methyl-4-diaryl-2,6-pyridiniumjodiden (II.) zuzuweisen ist. Durch Alkalien werden daraus tiefschwarzblaue, schön krystallisierende Anhydrobasen in Freiheit gesetzt. In ihnen wurden zunächst Analoga der Pyranhydrone aus der Pyridin-Reihe vermutet. Sie erwiesen sich jedoch als monomolekular. Ihre Konstitution möchten wir vorläufig unter Vorbehalt durch die Formel (IV.) wiedergeben, wenn auch eine solche Formulierung unserer Ansicht nach die tiefe Farbe der Verbindungen nicht ganz befriedigend deuten dürfte.



Daß für die Wasserabspaltung aus der intermediär anzunehmenden Ammoniumbase III. die γ -Methylgruppe von wesentlicher Bedeutung ist, ergibt sich zwingend aus der Tatsache, daß man aus dem auf entsprechende Weise dargestellten *N*-Phenylamino-triphenyl-2,4,6-pyridiniumjodid keine analoge gefärbte Anhydrobase erhalten kann. Eine solche müßte aber auch in diesem Falle zu erwarten sein, falls die Wasserabspaltung aus der Ammoniumbase unter Beteiligung des Imino-Wasserstoffatoms erfolgte.

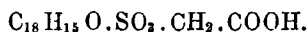
Die blauen Anhydrobasen sind nach Formel IV als *N*-Phenylamino-methylen-4-diaryl-2,6-dihydro-1,4-pyridine zu bezeichnen. Sie lösen sich in Äther, Benzol und Chloroform mit wunderschöner kornblumenblauer Farbe auf. Die Lösungen in Alkohol sind blauviolett. Ähnlich wie die Lösungen der Pyranhydrone sind aber auch die der Anhydrobasen wenig beständig und verlieren allmählich

ihre schöne Färbung. In Wasser sind die Anhydrobasen praktisch unlöslich, sie besitzen aber in Berührung mit Wasser den Charakter starker Basen, die z. B. Ammoniak aus seinen Salzen zu vertreiben vermögen. Durch Säuren liefern sie glatt die gelben quartären Pyridiniumsalze zurück, und auch mit sehr schwachen Säuren, wie Kohlensäure, vermögen sie sich unter Salzbildung zu vereinigen.

Eine eingehende Bearbeitung der beschriebenen Anhydrobasen, sowie auch ähnlicher, die aus γ -Methyl-pyryliumsalzen mit anderen Aminen, wie schon angedeutet, darstellbar sind, ist zurzeit in Angriff genommen. Weiter soll das Absorptionsspektrum der Pyranhydrone sowohl wie der neuen Anhydro-pyridinbasen untersucht werden.

Versuche.

Methyl-4-diphenyl-2.6-pyryliumsulfoacetat,



100 ccm Essigsäure-anhydrid werden mit 30 ccm konz. Schwefelsäure langsam und unter guter Kühlung vermischt. Nachdem die Wärmetönung vorüber ist, wird das Gemisch in einem Kolben in ein auf 75–80° angewärmtes Wasserbad eingesenkt und die Temperatur des Kolbeninhaltes durch ein eingeführtes Thermometer kontrolliert. Sie soll keinesfalls 80° überschreiten. Nach 2–3 Stdn. ist in der Flüssigkeit im allgemeinen freie Schwefelsäure nur noch spurenweise nachweisbar.

Nach Abkühlung auf Zimmertemperatur gibt man zu diesem Gemisch 30 ccm Acetophenon und erwärmt das Ganze im Wasserbade während etwa 24 Stdn. auf 45–50°. Dabei nimmt die zuvor rotbraune Mischung schon nach $\frac{1}{2}$ –1 Stde. eine dunkelgrüne Färbung an. Es ist zweckmäßig, vor der Zugabe des Acetophenons oder einige Stunden danach noch 10–20 ccm Essigsäure-anhydrid hinzuzugeben. Nach der angegebenen Zeit versetzt man mit etwa dem gleichen Volumen Alkohol. Aus dem abgekühlten Reaktionsgemisch krystallisiert nach dem Animpfen mit einigen Kryställchen, die man in einer kleinen Probe durch vorsichtigen Äther-Zusatz und Verreiben mit einem Glasstabe gewonnen hat, das Sulfoacetat in reichlichen Mengen aus, so daß die Flüssigkeit zu einem Brei geseht. Die Krystalle werden von der Flüssigkeit abgesaugt und mit etwas ätherhaltigem Alkohol gewaschen. Aus der Mutterlauge scheidet sich auf Äther-Zusatz eine weitere geringe Menge des Salzes aus. Die Ausbeute an diesem Rohprodukt beträgt etwa 50% von der theoretisch zu erwartenden.

Zur Reinigung wird das Salz aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Es bildet feine gelbe Nadeln vom Schmp. 204°. Es ist in reinem Wasser nur schwer löslich und erleidet allmählich, rasch beim Erwärmen damit z. T. Zersetzung unter Hydrolyse und Pyranhydron-Bildung, wie man an der Blaufärbung sehen kann. In angesäuertem Wasser ist es dagegen ziemlich leicht und unzersetzt in Lösung zu bringen. Solche Lösungen sind in stärkster Verdünnung auch in langer Schicht fast farblos, zeigen dann aber eine intensive blaue Fluorescenz.

0.2560 g Sbst.: 0.5838 g CO₂, 0.1150 g H₂O. — 0.2666 g Sbst.: 0.1672 g BaSO₄. — 0.2046 g Sbst.: 0.1276 g BaSO₄.

C₂₀H₁₈O₆S. Ber. C 62.15, H 4.70, S 8.30.

Gef. » 62.19, » 5.03, » 8.61, 8.57.

Durch Umsetzung mit Alkalihalogeniden ließen sich aus dem in schwacher Essigsäure aufgelösten Sulfoacetat die

Methyl-4-diphenyl-2.6-pyrylium-halogenide

leicht darstellen.

Das Chlorid¹⁾ entsteht, wenn man die Sulfoacetat-Lösung mit einer gesättigten Kochsalz-Lösung oder mit konz. Salzsäure versetzt.

Es besitzt die von Dilthey angegebenen Eigenschaften.

Das Bromid erhält man mit Hilfe von Bromkalium in feinen, hellgelben Nadeln vom Schmp. 194°.

Das Jodid fällt durch die schöne rote Farbe seiner Krystallnadeln auf, in denen es aus einer bei 80° mit Jodkalium versetzten, angesäuerten Sulfoacetat-Lösung beim Erkalten erscheint. Bei langsamer Krystallisation kann man es in schön ausgebildeten, bis zu 1 cm langen Nadeln vom Schmp. 222° erhalten. In reinem Wasser ist es durch Erhitzen nicht unzersetzt in Lösung zu bringen; dies gelingt nur unter Zusatz von etwas Säure. Diese Lösung ist merkwürdigerweise nur hellgelb gefärbt und scheidet beim Erkalten, ohne sich vorher tiefer zu färben, das rote Salz fast vollständig wieder aus. In organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Chloroform und einigen anderen, löst es sich mit gelbroter bis blutroter Farbe auf. Seine Löslichkeit ist darin jedoch, auch in der Siedehitze, zu gering, als daß sich eine Molekulargewichts-Bestimmung ausführen ließ. Die Zuverlässigkeit einer solchen wird auch noch dadurch beeinträchtigt, daß es in diesen Lösungen beim Sieden eine beträchtliche Zersetzung erleidet. Schüttelt man eine kalt bereitete Chloroformlösung mit einer Stärkelösung durch, so tritt sogleich die Jodstärke-Reaktion auf.

¹⁾ J. pr. [2] 94, 73 [1916].

Beim Erhitzen des festen, trocknen Salzes vertieft sich seine Farbe zu dunkelbraunrot, um andererseits beim Abkühlen mit Äther-Kohlensäure-Schnee sich zu orangegelb aufzuhellen.

0.1475 g Sbst.: 0.3114 g CO₂, 0.0584 g H₂O. — 0.1514 g Sbst.: 0.0947 g AgJ.

C₁₈H₁₅OJ. Ber. C 57.75, H 4.04, J 33.93.

Gef. » 57.58, » 4.43, » 33.81.

Pseudobase und Pyranhydron aus Methyl-4-diphenyl-2.6-pyrylium-sulfoacetat.

Gibt man zu einer schwach angesäuerten Sulfoacetat-Lösung stark verdünnte Natronlauge, so beobachtet man im ersten Augenblick eine intensive, rasch verschwindende Gelbfärbung, und es scheiden sich voluminöse, amorphe, weiße Flocken aus — anscheinend die Pseudobase des Pyryliumsalzes. Beim Erwärmen der Suspension färben sie sich blau und backen harzig-klebrig zusammen. Das Gleiche tritt ein, wenn man die Flocken auf einem Filter sammelt und an der Luft oder im Exsiccator zu trocknen versucht. Die Substanz konnte infolgedessen nicht unverändert isoliert und zur Analyse gebracht werden. Von Äther, Benzol oder Chloroform werden die weißen Flocken leicht aufgenommen, die organischen Lösungen färben sich dabei zunächst nur mehr oder weniger schwach rötlich, nach einigen Minuten haben sie aber die charakteristische Farbe der Pyranhydron-Lösung angenommen. Besonders schön ist diese allmähliche Herausbildung der Farbe mit Chloroform als Extraktionsmittel zu verfolgen. Natronlauge, im Überschuß zugesetzt, färbt die amorphen Flocken stark gelb. Ähnlich wirkt verdünnte Sodalösung; die zunächst damit ausgeschiedene Pseudobase verwandelt sich aber allmählich in das Pyranhydron. Zusatz von Natriumacetat-Lösung dagegen fällt das blauviolette Pyranhydron sofort aus.

Auch durch elektrolytische Zersetzung des Pyryliumsalzes läßt sich die unbeständige Pseudobase abscheiden. Leitet man durch eine säurefreie, kalt bereitete, wäßrige, in eine Platinschale eingefüllte Sulfoacetat-Lösung einen schwachen Strom (6 Volt), so scheiden sich am negativen Pol amorphe, weiße Massen aus, die z. T. an der Wandung der Schale fest haften, z. T. eine feine Emulsion bilden. Gießt man nun den Inhalt der Schale aus, so findet man ihre Wandung von einem feinen, mehlartigen, weißen Beschlage überzogen, der zunächst unverändert antrocknet. Beim Betupfen mit einem organischen Lösungsmittel nimmt der Beschlag jedesmal blauviolette Farbe an und löst sich mit dieser Farbe auf. Nimmt man die Elektrolyse in orga-

nischen Ionisatoren vor — als solche wurden angewandt Nitro-benzol und Acetonitril —, so kann man bei der Elektrolyse ohne weiteres die Bildung rotvioletter Schlieren an der Kathode beobachten.

Durch Zersetzung der wäßrigen Lösung des gereinigten Sulfoacetates mit konz. Natriumacetat-Lösung kann man besonders sicher ein gut filtrierbares, schön veilchenblaues, reines Pyranhydron in quantitativer Ausbeute darstellen, wie man es nach dem früher beschriebenen Verfahren aus der stark essigsauren rohen Lösung¹⁾ nur bei einiger Übung erhalten kann. Zur Kontrolle der von Schneider und Meyer gefundenen Zusammensetzung wurde das auf diesem neuen Wege in zwei getrennten Versuchen bereitete Methyl-4-diphenyl-2.6-pyranhydron erneut analysiert.

0.4435 g Sbst.: 1.3796 g CO₂, 0.2354 g H₂O. — 0.2381 g Sbst.: 0.7410 g CO₂, 0.1269 g H₂O.

C₃₆H₃₀O₃. Ber. C 84.67, H 5.92.
Gef. » 84.84, 84.87, » 5.94, 5.96.

Es wurde alle erdenkliche Mühe aufgewandt, um das Pyranhydron in kristallisierte Form überzuführen. So wurden frisch bereitete Lösungen in den verschiedensten Lösungsmitteln stark abgekühlt oder das Pyranhydron durch Fällungsmittel unter den verschiedensten Bedingungen daraus abgeschieden. Bisher alles vergeblich. Auch Variationen in der Bildungsweise wurden erdacht. So erhält man alkoholische Lösungen des Pyranhydrons von besonders schöner und frischer blauvioletter Farbe, wenn man die durch Auflösen des Sulfoacetats in heißem Alkohol und rasches Abkühlen bereitete, unterkühlte Pyryliumsalz-Lösung mit einer kalt gesättigten Lösung von Natriumacetat in Alkohol versetzt. Die Farbe tritt dabei mit voller Intensität sofort auf. Bemerkenswerter Weise ruft ein Zusatz von schwachen organischen Basen wie Anilin und Phenyl-hydrazin, auf die anstelle von Natriumacetat zurückgegriffen wurde, nicht die Pyranhydron-Farbe in der alkoholischen Sulfoacetat-Lösung hervor. Die Verfolgung der dabei sich abspielenden Reaktion führte zu dem Schluß, daß sich aus den Pyryliumsalzen *N*-substituierte Pyridiniumsalze bilden. Das mit Phenyl-hydrazin unter Verwendung des Pyryliumjodids erzielte Reaktionsprodukt wird weiter unten näher beschrieben.

Methyl-4-di-*p*-anisyl-2.6-pyrylium-sulfoacetat,
C₂₀H₁₈O₃.SO₃.CII₂.COOH.

350 ccm Essigsäure-anhydrid werden in einem Rundkolben langsam und unter Kühlung mit 50 ccm konz. Schwefelsäure versetzt, wobei es zu vermeiden ist, daß die Temperatur der Mischung infolge der Reaktionswärme 80° übersteigt. Nun wird der Kolben in einem auf 75—80° angewärmten Wasserbade erwärmt, bis — nach etwa 10—15 Min. — die freie Schwefelsäure verschwunden ist. Zu der erkalteten rotbraunen Mischung werden jetzt 70 ccm Anisol ohne

¹⁾ W. Schneider und H. Meyer, B. 54, 1493, 1494 [1921].

Einhaltung besonderer Vorsichtsmaßregeln gegeben, worauf die Flüssigkeit etwa 24 Stdn. bei 45—50° aufbewahrt wird. Hiernach läßt man das Reaktionsgemisch in dünnem Strahl in etwa 4 l siedenden Wassers einfließen und läßt zum Erkalten und vollständigen Absitzen der harzigen Abscheidungen bis zum anderen Tage stehen. Jetzt wird die klare, rotbraune Flüssigkeit einfach abgegossen und in einer großen Porzellanschale über freier Flamme bis auf etwa den zehnten Teil ihres Volumens eingedampft. Der dunkel braunrote Rückstand wird hierauf mit seinem doppelten Volumen an Alkohol aufgenommen. Er erstarrte über Nacht zu einem dichten Krystallbrei. Nach dem Absaugen und Nachwaschen der Krystalle mit ätherhaltigem Alkohol erhält man so das rohe Sulfoacetat in einer Ausbeute von 52 g, d. h. 35% der Theorie. Zur Reinigung wird es aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Es bildet feine, sattgelbe Nadeln, die bei 198° schmelzen. In seinen Eigenschaften, besonders in seinen Löslichkeitsverhältnissen, ähnelt es weitgehend dem Sulfoacetat der Diphenylverbindung. In Wasser jedoch ist es weit leichter löslich, erfährt beim Erwärmen damit auch in Abwesenheit von Säuren keine Zersetzung, entsprechend dem schon früher beobachteten stärker basischen Charakter der Dianisyl-pyrylium-Verbindung.

0.3558 g Sbst.: 0.7642 g CO₂, 0.1680 g H₂O. — 0.2466 g Sbst.: 0.5332 g CO₂, 0.1164 g H₂O. — 0.1572 g Sbst.: 0.0830 g BaSO₄.

C₂₂H₂₂O₈S. Ber. C 59.20, H 4.97, S 7.18.
Gef. » 58.58, 58.97, » 5.28, 5.28, » 7.25.

Methyl-4-di-*p*-anisyl-2.6-pyryliumchlorid, C₂₀H₁₉O₂Cl.

Dieses »neutral« zusammengesetzte Salz erhält man sowohl durch Fällung einer wäßrigen Sulfoacetat-Lösung mit konz. Salzsäure (1), wie auch durch Versetzen einer mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuerten und zum Sieden erhitzten wäßrigen Lösung des Sulfoacetats mit einer konz. Lösung von Natriumchlorid (2). Im letzteren Falle gibt man solange Kochsal-Lösung zu, bis in der Siedehitze eben eine leichte Krystallisation beginnt. Beim Erkalten erfolgt reichliche Krystallabscheidung. Zur Reinigung wird das von der Mutterlauge abgesaugte Salz in absol. Alkohol gelöst, dadurch von anhaftendem Natriumchlorid befreit und aus der alkoholischen Lösung mit Äther wieder abgeschieden. Es stellt, so gewonnen, ein feines, orange-gelbes Krystallpulver vom Schmp. 173° dar, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Erhitzen im Vakuum auf 100° verträgt es ohne Zersetzung.

(1) 0.1407 g Sbst.: 0.3599 g CO₂, 0.0759 g H₂O. — 0.1304 g Sbst.: 0.3342 g CO₂, 0.0693 g H₂O. — 0.1922 g Sbst.: 0.0779 g AgCl. — (2) 0.2572 g Sbst.: 0.1098 g AgCl.

C₂₀H₁₉O₂Cl. Ber. C 70.05, H 5.59, Cl 10.35.
Gef. (1) » 69.76, 69.90, » 5.97, 5.91, » 10.03, (2) 10.69.

Ein »basisches« Salz von erheblich geringerem Chlorgehalt¹⁾ konnte bisher nicht wieder erhalten werden. Wohl aber wurde die Bildung von zwei verschiedenen gefärbten Formen des oben beschriebenen Chlorids beobachtet, als das Salz zwecks Erzielung deutlicher ausgebildeter Krystalle aus einem Gemisch von Benzol (90 Raumteile) und Alkohol (10 Raumteile) umkrystallisiert wurde. Aus einer siedend gesättigten Lösung in diesem Mittel krystallisierten gleichzeitig, aber örtlich getrennt, zwei Arten von Krystallen, fleischrote (1) in derben Nadeln in überwiegender Menge und an den Wandungen des Gefäßes, im Innenraum jedoch, nach der Mitte zu gewachsen, hellgelbe (2) in feinen Nadeln. Sie ließen sich rein mechanisch voneinander trennen. Beide Arten von Krystallen stellen aber das gleiche Chlorid vom Schmp. 173° dar, nur sintern sie, im Schmelzpunktsapparat erhitzt, schon vorher, und zwar (1) von etwa 135° an, (2) erst höher von etwa 150° an. Sie enthalten beide Krystall-Benzol, aber die fleischroten in frischem Zustande offenbar 1 Molekül, die gelben dagegen nur $\frac{1}{2}$ Molekül davon. Beim Versuche, das fleischrote Chlorid aus dem gleichen Lösungsgemisch erneut umkrystallisieren, wurden dann wieder derbe, tafelförmig ausgebildete, klar durchsichtige, honiggelbe Krystalle (3) als einzige Abscheidungsform gewonnen. Sie waren mit (2) identisch und enthielten nur $\frac{1}{2}$ Molekül Krystall-Benzol. Nach dem Austreiben des Benzols färbten sich die fleischroten Nadeln dunkelbraunrot, die beiden gelben Formen tieforange. Dabei verloren die Krystalle (3) ihre Durchsichtigkeit und wurden matt. Das entweichende Benzol wurde an der leuchtenden und rußenden Flamme erkannt, mit der es verbrannte.

(1) 0.3574 g Sbst. verloren bei 100° 0.0600 g C₆H₆.

C₂₀H₁₉O₃Cl, C₆H₆. Ber. C₆H₆ 18.55. Gef. C₆H₆ 16.79.

(2) 0.0794 g Sbst. verloren bei 100° 0.0076 g C₆H₆. — (3) 0.4927 g Sbst. verloren bei 100° 0.0534 g C₆H₆.

C₂₀H₁₉O₃Cl, $\frac{1}{2}$ C₆H₆. Ber. C₆H₆ 10.23. Gef. C₆H₆ 9.57, 10.84.

Das Methyl-4-dianisyl-2.6-pyryliumbromid wird aus dem Sulfoacetat in ähnlicher Weise durch Umsetzung mit Bromkalium oder durch Einleiten von Bromwasserstoff in die wäßrige Lösung gewonnen. Aus Alkohol rasch krystallisiert, bildet es feine, orangegelbe Krystalle, bei langsamerer Abscheidung gröbere, gelbbraune; Schmp. 193°. Es bietet keine Besonderheiten.

Zur Analyse wurde im Vakuum bei 100° getrocknet.

0.1394 g Sbst.: 0.6985 g CO₂, 0.1394 g H₂O.

C₂₀H₁₉O₃Br. Ber. C 62.01, H 4.94.

Gef. » 62.01, » 5.07.

Das Methyl-4-dianisyl-2.6-pyryliumjodid wird durch Fällen einer wäßrigen Sulfoacetat-Lösung mit Jodkalium als in kaltem Wasser schwer lösliches Salz gewonnen. In frisch gefälltem Zustande bildet es äußerst feine, haarförmige Nadelchen. Oft verwandeln sich diese beim Stehen in ihrer Mutterlauge im Verlaufe einiger Stunden in derbere, bräunliche Krystalle. Zu der braunen Modifikation gelangt man auch durch Umkrystallisieren des

¹⁾ Vergl. W. Schneider und H. Meyer, B. 54, 1503 [1921].

gelben Jodids aus Alkohol. Sowohl die gelbe als auch die braune Abart des Jodids lassen sich unter Erhaltung ihrer Farbe aus einem Gemisch von 60 ccm Benzol und 40 ccm Alkohol in schön ausgebildeten Krystallen gewinnen. Beide schmelzen bei 204°. Worauf der Farbunterschied in diesem Falle beruht, konnte bisher nicht ermittelt werden. Im Gegensatz zu dem roten Jodid der Diphenylverbindung lösen sich beide Modifikationen sowohl in Wasser als auch in allen organischen Lösungsmitteln mit der gleichen gelben Farbe.

0.1294 g Subst.: 0.2617 g CO₂, 0.0542 g H₂O.
 C₂₀H₁₉O₃J. Ber. C 55.29, H 4.41.
 Gef. » 55.16, » 4.69.

Pseudobase und Pyranhydron aus Methyl-4-di-*p*-anisyl-2.6-pyryliumsulfoacetat.

Die Anisylverbindung wurde den gleichen qualitativen Versuchen unterworfen, wie bei der Diphenylverbindung ausführlicher beschrieben. Verdünnte Natronlauge fällt auch hier die unbeständige, nicht analysierbare Pseudobase, wenn auch in mehr gelblichen, amorphen Flocken. Auch die Elektrolyse lieferte die analogen Erscheinungen. Ebenso die Zersetzung mit Natriumacetat in alkoholischer Lösung.

Besonders vorteilhaft bedient man sich in diesem Falle des gereinigten Sulfoacetats zur Darstellung des Pyranhydrons der Dianisylpyryliumverbindung.

Nach der früher beschriebenen Darstellungsweise¹⁾ gelingt es nur nach größerer Übung, ein einigermaßen reines Produkt zu erhalten, weil die großen Mengen freier Essigsäure die Zersetzung der stärker basischen Anisylpyryliumbase erschweren; zudem ist das Präparat in diesem Falle stets mehr oder weniger braunstichig.

5 g Sulfoacetat werden unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure in der erforderlichen Menge Wasser bei 50–60° gelöst, die Lösung, wenn nötig, filtriert und auf Zimmertemperatur abgekühlt. Nun gibt man sie in kleinen Teilen, am besten tropfenweise, in eine kalt gesättigte Natriumacetat-Lösung, deren Volumen etwa 200 ccm betrage und die festes Natriumacetat als Bodenkörper enthält. Man hält von diesem Salze etwas bereit, um es in dem Maße zugeben zu können, wie durch die Zugabe der Sulfoacetat-Lösung der Bodenkörper verschwindet.

Jeder einfallende Tropfen der Pyryliumsalz-Lösung ruft eine sofortige Ausscheidung von Methyl-4-dianisyl-2.6-pyranhydron als schön dunkelveilchenblauen, amorphen Niederschlag hervor. Wie früher²⁾ angegeben isoliert und getrocknet, stellt es ein Pulver dar, das nur etwas dunkler gefärbt ist als die Diphenylverbindung, aber frei von braunen Tönen. Zur Bestätigung der frü-

¹⁾ W. Schneider und H. Meyer, B. 54, 1501/2 [1921].

²⁾ l. c.

heren Versuche wurden zwei getrennt hergestellte Präparate nochmals analysiert und auch eine Entwässerung des Pyranhydrons wiederholt.

0.2486 g Sbst.: 0.6944 g CO₂, 0.1340 g H₂O. — 0.3143 g Sbst.: 0.8774 g CO₂, 0.1706 g H₂O.

C₄₀H₃₈O₇. Ber. C 76.14, H 6.07.

Gef. » 76.18, 76.14, » 6.03, 6.07.

Zur Entwässerung wurde eine Probe des Pyranhydrons im Vakuum bei etwa 15 mm aufeinanderfolgend zunächst je 20 Min. auf die Siedetemperatur des Alkohols, dann des Wassers, schließlich 1 Stde. mittels siedenden Amylalkohols erhitzt. Dann war das Gewicht der Substanzmenge konstant.

0.2990 g Sbst. verloren 0.0080 g H₂O.

C₄₀H₃₈O₇ — H₂O. Ber. H₂O 2.85. Gef. H₂O 2.67.

0.2910 g entwässerte Sbst.: 0.8349 g CO₂, 0.1538 g H₂O.

C₄₀H₃₆O₆. Ber. C 78.37, H 5.93.

Gef. » 78.25, » 5.91.

Einwirkung von Phenyl-hydrazin auf Pyryliumjodide.

N-Phenylamino-methyl-4-diphenyl-2.6-pyridiniumjodid
(vergl. II.).

Man schlämmt das Pyryliumjodid in siedendem Benzol auf und fügt tropfenweise eine benzolische Lösung von Phenylhydrazin hinzu. Nach wenigen Augenblicken ist das rote Jodid aufgezehrt und an seine Stelle ist ein feinkrystallinisches, gelbes Salz getreten. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt das neue Jodid bei 200°. Es ist in Wasser nur sehr wenig löslich, färbt es aber trotzdem deutlich gelb. Am Licht wird es rasch braun.

0.1582 g Sbst.: 0.3610 g CO₂, 0.0695 g H₂O. — 0.1420 g Sbst.: 7.5 ccm N (22°, 746 mm). — 0.2286 g Sbst.: 0.1157 g AgJ.

C₂₄H₂₁N₃J. Ber. C 62.05, H 4.56, N 6.03, J 27.34.

Gef. » 62.23, » 4.92, » 6.00, » 27.36.

Anhydrobase, C₂₄H₂₀N₂ (vergl. IV.).

3 g des Pyridiniumjodids werden in 40–50 ccm Alkohol unter Erwärmen gelöst und dann in 300–400 ccm auf 50–60° angewärmten Wassers gegeben. Das Jodid scheidet sich dabei nicht ab. Nun wird die Lösung tropfenweise und unter Umrühren mit ein wenig mehr als der berechneten Menge einer reinen, stark verdünnten ¹/₁₀- bis ¹/₃₀-Natron- oder Kalilauge versetzt. Die ersten Tropfen Lauge rufen eine Rosafärbung hervor, weiterer Laugenzusatz fällt die Anhydrobase in tiefdunkelblauen, metallisch glänzenden Krystallnadeln oder kleinen sechsseitigen Blättchen. Die Abscheidung ist quantitativ und analysenrein. Sie wird isoliert, mit Wasser ausgewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Schmp. 108°.

0.2758 g Sbst.: 0.8618 g CO₂, 0.1515 g H₂O. — 0.2717 g Sbst.: 0.8510 g CO₂, 0.1476 g H₂O. — 0.2365 g Sbst.: 17.4 ccm N (22°, 755 mm).

C₂₄H₂₀N₂. Ber. C 85.64, H 5.99, N 8.32.
Gef. » 85.22, 85.42, » 6.14, 6.08, » 8.45.

Molekulargewichts-Bestimmung: 0.1440 g Sbst. gaben in 21.88 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung $\Delta = 0.099^{\circ}$.

C₂₄H₂₀N₂. Ber. Mol.-Gew. 327. Gef. Mol.-Gew. 336.

Die Anhydrobase löst sich in Alkohol und Methylalkohol mit blauvioletter, in Äther, Benzol und Chloroform mit prachtvoller, kornblumenblauer Farbe leicht auf. Die Lösungen sind aber auf die Dauer nicht beständig; bei längerem Aufbewahren, rascher beim Erwärmen, werden sie mißfarbig. Infolgedessen läßt sich auch ein Umkrystallisieren der Verbindung nur unter Verlusten ausführen. Schwefelkohlenstoff nimmt die blaue Anhydrobase mit schöner, intensiv roter Farbe auf, offenbar indem es eine Reaktion mit ihr eingeht.

Durch Säuren, selbst durch die schwächsten, wird die in Wasser aufgeschlämmte Anhydrobase glatt mit gelber Farbe gelöst, so auch durch Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Phenol. Beim Lösen in verd. Salzsäure und Zusatz von Jodkalium entsteht das ursprüngliche Jodid wieder. Leitet man in die alkoholische Lösung der Anhydrobase Kohlendioxyd, so wird sie unter Carbonat-Bildung hellgelb gefärbt. Bei gelindem Anwärmen tritt die blaue Farbe wieder auf, um beim Abkühlen erneut in gelb umzuschlagen, falls noch Kohlensäure in der Lösung gelöst geblieben ist. Das Carbonat dissoziiert also bei geringer Erwärmung und bildet sich bei Zimmertemperatur wieder. Man kann den Farbwechsel so oft wiederholen, bis das Kohlendioxyd aus der Lösung ausgetrieben ist. Daß der Anhydrobase eine sehr starke Ammoniumhydroxybase entspricht, zeigt sich auch in ihrem Verhalten gegen Ammoniumchlorid. Beim Kochen einer Suspension der Anhydrobase mit einer wäßrigen Lösung dieses Salzes wird Ammoniak ausgetrieben, und es bildet sich das gelbe Pyridiniumchlorid.

Aus dem Methyl-4-dianisyl-2.6-pyryliumjodid entsteht bei der Behandlung mit Phenylhydrazin ein analoges Pyridiniumjodid, aus diesem eine ganz ähnliche intensiv blaue Anhydrobase.

Triphenyl-2.4.6-pyryliumjodid und Phenylhydrazin.

Das von Dilthey dargestellte Triphenyl-pyryliumchlorid-Eisenchlorid-Doppelsalz¹⁾ wurde in das noch unbekannte zugehörige Jodid verwandelt. Zu dem Zweck wurde es in Wasser gelöst, die Lösung

¹⁾ J. pr. [2] 94, 65 [1916].

mit Jodkalium gefällt und das abgeseugte Jodid-Perjodid-Gemisch (da das anwesende Eisenchlorid dabei Jod frei macht, ist dem Jodid dunkles Perjodid beigemischt) mit wäßriger schwefliger Säure behandelt. Man erhält so das Triphenyl-pyryliumjodid als ein rotes, feinkrystallinisches, in Wasser beträchtlich lösliches Salz. Zur Reinigung wird es in Alkohol gelöst und durch Äther-Zusatz wieder abgeschieden. Es schmilzt bei 222°. Durch Kochen mit Phenyl-hydrazin in benzolischer Suspension wird es in ein fast farbloses Krystallpulver verwandelt. Dieses neue Jodid liefert, in Alkohol gelöst und mit alkalihaltigem Wasser behandelt, keine gefärbte Anhydrobase.

263. Wilhelm Schneider und Fritz Seebach:
Sulfo-essigsäure als Kondensationsmittel, II. ¹⁾): Synthese des
symm. Tri-p-anisyl-benzols aus Anisol.

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

(Eingegangen am 20. Juli 1921.)

Einen gänzlich anderen, nach den Erfahrungen mit Acetophenon unerwarteten Verlauf, nimmt die Reaktion zwischen Anisol und Essigsäure-anhydrid in Gegenwart von »Sulfo-essigsäure«, wenn man die gleichen Versuchsbedingungen wählt, wie sie in der vorangehenden Abhandlung zur Erzielung einer guten Ausbeute an Methyl-diphenyl-pyryliumverbindungen aus Acetophenon angewandt wurden, d. h. wenn man die Menge der konz. Schwefelsäure bei der Bereitung des Acetylierungsgemisches verdoppelt. Man erhält dann keine Spur von der bekannten Methyl-dianisyl-pyryliumverbindung, dafür aber zwei neue Reaktionsprodukte: Eine farblose, krystallisierte, nicht salzartige Verbindung von der Zusammensetzung $C_{27}H_{24}O_3$, und daneben ein rotes, schwefelhaltiges Salz, dessen Zusammensetzung und Natur noch der näheren Aufklärung harret.

Die farblose Verbindung ist nach ihren Eigenschaften als das bisher noch unbekannte symmetrische Tri-*p*-anisyl-1.3.5-benzol, $C_6H_3(C_6H_4.OCH_3)_3$, aufzufassen. Es konnte gezeigt werden, daß dieser Körper auch aus isoliertem *p*-Methoxy-acetophenon unter gewissen abgeänderten Versuchsbedingungen mit Sulfo-essigsäure als Katalysator erhalten werden kann. Seine Bildung bietet eine Analogie zur Entstehung von Mesitylen ²⁾ aus Aceton, sowie von *symm.*

¹⁾ Als erste Abhandlung vergl. W. Schneider und H. Meyer: Über Pyranhydrone usw., B. 54, 1484 [1921].

²⁾ Meyer-Jacobson, ll. 1, 110.