

In dem 2. Versuche wurden ca. 3 g Oxim in Gegenwart von 0.58 g Palladium der Hydrierung unterworfen. Die Geschwindigkeit der Senkung der Quecksilbersäule in dem Manometer auf 1.5 cm war: nach 2 Min. vom Beginn des Schüttelns — 31 Sek.; 20 Min. — 55 Sek.; 32 Min. — 6 Min. Der Versuch wurde nach 1 Stde. 30 Min. abgebrochen, wobei 947 ccm = ca. 50% der theor. erforderlichen Menge H absorbiert wurden. Bald nach dem Beginn des Schüttelns war eine schwache Selbsterwärmung der Flüssigkeit zu beobachten. Die auf einem Uhrglase angesäuerte Flüssigkeit roch stark nach Propionaldehyd. Es wurden 0.89 g Ammoniumchlorid und 2.16 g Chloraurat erhalten, Schmp. 154—155°.

0.2268 g Sbst.: 0.0930 g Au. — $C_9H_{22}NCl_4Au$. Ber. Au 40.8. Gef. Au 41.0.

Da die Bildung von tertiärem Amin bei Zimmertemperatur erfolgte, war es interessant zu wissen, ob in den Versuchsbedingungen eine Ammoniak-Abspaltung von dem primären Amin eintreten könnte. Deshalb wurden 10 ccm 35-proz. Äthylamin-Lösung 2-stdg. Schütteln in Gegenwart von Pd (0.31 g) und Wasserstoff unter 1 Atm. Überdruck unterworfen. Nur 41 ccm Wasserstoff wurden dabei aufgenommen. Ammoniumchlorid war nicht zu finden. Das umkrystallisierte Chloraurat enthielt kein Krystallwasser. Schmp. 193—195° (unt. Zers.).

0.2325 g Sbst.: 0.1188 g Au. — $C_9H_9NCl_4Au$. Ber. Au 51.2. Gef. Au 51.1.

Also blieb das primäre Amin bei diesen Verhältnissen unverändert.

Aus dieser Untersuchung kann man folgende Schlußfolgerungen ziehen:

1. Die untersuchten Aldoxime der Fettreihe werden ausschließlich zu tertiären Aminen hydriert.
2. Die Reduktion des Oxims findet nur zu Beginn des Versuchs statt; darauf aber, wenn die Reaktion langsamer vor sich geht, wird wahrscheinlich aus dem Oxim das Hydroxylamin langsam abgespalten und dann zu Ammoniak reduziert.
3. Die Bildung von tertiärem Amin erfolgt nicht durch die Ammoniak-Abspaltung aus dem vorhergebildeten primären Amin.

325. W. Dilthey und J. Fischer: Die Reaktionsfähigkeit α - und γ -ständiger Methylgruppen in Pyryliumsalzen. (Über Pyryliumverbindungen, XIII. ¹⁾.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 10. August 1924.)

Wir berichteten¹⁾, daß am Pyrylium-Kern in α -Stellung befindliche Methylene ebenso reaktionsfähige Wasserstoffatome besitzen wie die Picoline, d. h. mit Aldehyden leicht unter Wasseraustritt in Reaktion treten unter Bildung von Styryl-pyrylium-Verbindungen²⁾. Im Anschluß an unsere Veröffentlichung teilte uns J. Heilbron mit, daß er die Reaktion ebenfalls aufgefunden habe. Die inzwischen erschienene Arbeit von Buck und Heilbron³⁾ zeigt, daß in der Benzopyrylium-Reihe eine ganz analoge Reaktionsfähigkeit der Methylene vorliegt, die mit derjenigen der isologen Chinolin-Derivate harmoniert.

¹⁾ XII. Mitteilung: B. 56, 1012 [1923].

²⁾ Siehe auch W. Schneider, A. 432, 317.

³⁾ C. 1924, I 2137.

Zur Vervollständigung des Bildes haben wir die Reaktion auch auf γ -Methyl-pyrylium-Verbindungen ausgedehnt und auch hier die gewünschten Styryl-pyrylium-Salze unschwer erhalten.

Damit ist nun dargetan, daß sowohl in der Pyrylium- wie auch in der Benzopyrylium-Reihe solche Methyle, die sich direkt am Pyrylium-Kern befinden, leicht mit Aldehyden in Reaktion treten. Untersucht wurden bisher nur aromatische Aldehyde in ihrer Wirkung auf α - und γ -ständige Methylgruppen; bei Gelegenheit sollte auch das Verhalten eines β -Methyls geprüft werden.

Durch die erwähnte Reaktion gelang es uns, den positiven Nachweis zu führen, daß die aus Acetophenon und Acetanhydrid erhältlichen Methyl-diphenyl-pyryliumsalze das Methyl in α -Stellung tragen. Damit entsprechen die Styryl-pyryliumsalze in der Farbtönung dem schon früher ermittelten Erfahrungssatz, daß der bathochrome Einfluß ein und derselben Gruppe in α -Stellung des Pyrylium-Ringes größer ist als in γ -Stellung.

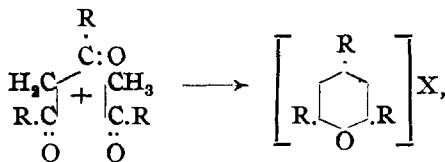
Was den Reaktionsmechanismus der 2-Methyl-4.6-diphenyl-pyryliumsalz-Bildung betrifft, so verweisen wir gegenüber den Bemerkungen von W. Schneider und A. Roß⁴⁾ auf unsere früher⁵⁾ geäußerte Ansicht, welche wir nicht zu ändern vermögen, da wir die experimentellen Ergebnisse von Schneider und Roß als eine Bestätigung derselben betrachten. Es erscheint uns unlogisch, bei der 2-Methyl-4.6-diphenyl-pyryliumsalz-Bildung aus Acetophenon und Acetanhydrid Dypnon als notwendiges Zwischenprodukt anzunehmen, wenn die Ausbeute aus Dypnon nicht höher ist als die aus Acetophenon. Daß „Acetophenon bei dem Sulfo-essigsäure-Verfahren quantitativ in Dypnon verwandelt wird“, ist gänzlich unwahrscheinlich und bisher unbewiesen. Damit soll nicht bestritten werden, daß die Reaktion auch über Dypnon verlaufen kann, sie kann aber auch andere Wege gehen, z. B. über Benzoyl-aceton. Bekanntlich hat Bülow als erster die Kondensationsmöglichkeit von *o*-Oxy-aldehyden mit 1.3-Diketonen erwiesen. Es erschien nun möglich, diese Reaktion auch für die Bildung von Pyrylium-Salzen heranzuziehen.

Wir erhielten aus 1.2 g Acetophenon und 1.6 g Benzoyl-aceton in Essigsäure-anhydrid mit konz. Schwefelsäure bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur 2.2 g Sulfo-acetat⁶⁾ vom Schmp. 204° (nach Reinigung aus Alkohol betrug die Menge 1.8 g). Durch diese Ausbeute ist erwiesen, daß Benzoyl-aceton mit an der Reaktion beteiligt ist. Da es ohne Schwierigkeiten gelingt nachzuweisen, daß Acetophenon beim Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid neben anderen Produkten zu Benzoyl-aceton acetyliert wird, ist dieser Weg der 2-Methyl-4.6-diphenyl-pyryliumsalz-Bildung ebenfalls experimentell verwirklicht. Allerdings kann auch diese Reaktion nicht als Stellungsbeweis herangezogen werden, da ebensogut α - wie γ -Methyl-pyryliumsalze nach ihr entstehen können.

Da wir aus Dibenzoyl-methan und Acetophenon nach demselben Verfahren in einer Ausbeute von ca. 80% 2.4.6-Triphenyl-pyryliumsalz (als Eisensalz vom Schmp. 270° durch Mischprobe identifiziert) erhielten, nehmen wir an, daß es sich hier um eine allgemeine, nach folgendem Schema verlaufende Reaktion:

⁴⁾ B. 56, 1786 Anm. 2 [1923]. ⁵⁾ XII. Mittel.

⁶⁾ Schneider und Seebach, B. 54, 2269 [1921].



zur Bildung von Derivaten des einfachen Pyryliums handelt.

Beschreibung der Versuche.

α -Reihe.

Wir gingen aus von 2-Methyl-4.6-diphenyl-pyryliumsalzen und ließen darauf die nachbezeichneten Aldehyde einwirken.

Benzaldehyd: 2-Styryl-4.6-diphenyl-pyryliumsalze.

Eisensalz: Braunrote Krystalle. Schmp. 262⁰⁷). — Perchlorat: Gelbrote Krystalle. Schmp. 235⁰.

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{Cl}$. Ber. Cl 8.2. Gef. 8.3.

Anisaldehyd: 2-[4'-Methoxy-styryl]-4.6-diphenyl-pyryliumsalze.

Eisensalz: Braunrote, grünschillernde Krystalle. Schmp. 198⁰.

$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{Cl}_4\text{Fe}$. Ber. Cl 25.2, Fe 9.9. Gef. Cl 25.3, Fe 10.1.

Perchlorat: Rote Krystalle vom Schmp. 228—229⁰.

$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{Cl}$. Ber. Cl 7.6. Gef. Cl 7.7.

p-Oxy-benzaldehyd: 2-[4'-Oxy-styryl]-4.6-diphenyl-pyryliumsalze.

Eisensalz: Dunkelblaue Krystalle mit violetterm Glanz vom Schmp. 172⁰. In Eisessig blaue Fluorescenz.

$\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{Cl}_4\text{Fe}$. Ber. Cl 25.8, Fe 10.2. Gef. Cl 25.9, Fe 10.2.

Perchlorat: Violettrote Krystalle vom Schmp. 254⁰.

$\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{Cl}$. Ber. Cl 7.8. Gef. Cl 7.9.

Salicaldehyd: 2-[2'-Oxy-styryl]-4.6-diphenyl-pyryliumsalze.

Eisensalz: Dunkelbraune Krystalle vom Schmp. 174⁰.

$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{Cl}_4\text{Fe}$. Ber. Cl 25.8, Fe 10.2. Gef. Cl 26.0, Fe 10.3.

Perchlorat: Dunkel violettrote Krystalle. Schmp. 248⁰. Zeigt in Eisessig schwach bläuliche Fluorescenz.

$\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{Cl}$. Ber. Cl 7.8. Gef. Cl 7.9.

Zimtaldehyd: 2-[β -Styryl-vinyl]-4.6-diphenyl-pyryliumsalze.

Eisensalz: Dunkelbraunrote Krystalle. Schmp. 236⁰.

$\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{OCl}_4\text{Fe}$. Ber. Cl 25.4, Fe 10.0. Gef. Cl 25.7, Fe 9.9.

Perchlorat: Tiefblau-violette Krystalle. Schmp. 255⁰.

$\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{Cl}$. Ber. Cl 7.7. Gef. Cl 7.72.

γ -Reihe.

Als Ausgangsmaterial diente 4-Methyl-2.6-diphenyl-pyryliumsalz⁸⁾.

Benzaldehyd: 4-Styryl-2.6-diphenyl-pyryliumperchlorat.

Gelbe Krystalle. Schmp. 254—255⁰. Zeigt in Eisessig kräftig gelbe Fluorescenz.

$\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{Cl}$. Ber. Cl 8.2. Gef. Cl 8.4.

Anisaldehyd: 4-[4'-Methoxy-styryl]-2.6-diphenyl-pyryliumperchlorat.

⁷⁾ loc. cit.

⁸⁾ W. Schneider und A. Roß, B. 55, 2775 [1922].

Orange-rote Nadeln. Schmp. 272°.

$C_{26}H_{21}O_6Cl$. Ber. Cl 7.6. Gef. Cl 7.7.

p-Oxy-benzaldehyd: 4-[4'-Oxy-styryl]-2.6-diphenyl-pyryliumperchlorat.

Rotviolette Krystalle. Schmp. 265°. In Eisessig blaue Fluoreszenz.

$C_{26}H_{19}O_6Cl$. Ber. Cl 7.8. Gef. Cl 7.9.

Salicylaldehyd: 4-[2'-Oxy-styryl]-2.6-diphenyl-pyryliumperchlorat.

Violettrote Krystalle. Schmp. 243—244°. Schwach bläuliche Fluoreszenz.

$C_{26}H_{19}O_6Cl$. Ber. Cl 7.8. Gef. Cl 7.9.

Zimtaldehyd: 4-[β -Styryl-vinyl]-2.6-diphenyl-pyryliumperchlorat.

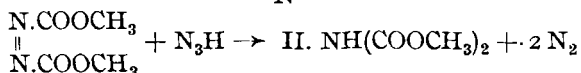
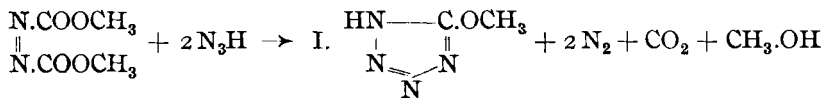
Blauviolette glänzende Krystalle. Schmp. 240°.

$C_{27}H_{21}O_6Cl$. Ber. Cl 7.7. Gef. Cl 7.9.

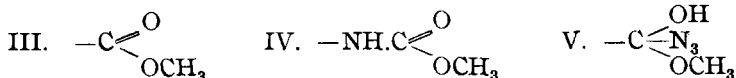
326. R. Stollé und G. Adam: Über die Einwirkung von Stickstoffwasserstoffsäure auf Azodicarbonsäure-ester.

(Eingegangen am 19. August 1924.)

Die mit den HHrn. O. Belz und K. Leffler schon vor längerer Zeit begonnene Untersuchung¹⁾ hat bezüglich der entstehenden Produkte, wenn auch noch nicht vollständig hinsichtlich des Reaktionsverlaufs, Klärung gebracht. Stickstoffwasserstoffsäure wirkt in äthyl- oder amyliätherischer Lösung auf Azodicarbonsäure-dimethylester unter Bildung von Methoxy-5-tetrazol (I) und Iminodicarbonsäure-dimethylester (II) bei gleichzeitiger Entwicklung von Kohlensäure und Stickstoff ein.



Für diese Art der Umsetzungen läßt sich annehmen, daß 1 Mol. Stickstoffwasserstoffsäure, vielleicht nach zunächst erfolgter Anlagerung, 1 Mol. Azodicarbonester unter Entwicklung von 2 Mol. Stickstoff in die Reste III und IV



spaltet. Nimmt man einmal nun Anlagerung eines zweiten Moleküls Stickstoffwasserstoffsäure an den Rest III zu einem Rest V und Zusammenlagerung dieses mit dem Rest IV unter Abspaltung von Wasser an, so würde das so gebildete Carbomethoxy-1-methoxy-5-tetrazol (VI) unter Verseifung und Abspaltung von Kohlensäure Methoxy-5-tetrazol (I) geliefert haben. Andererseits würde Imidodicarbonsäure-dimethylester durch Zusammentritt der Reste III und IV entstanden sein. Wenn die Umsetzung unter den ge-

¹⁾ Z. Ang. 37, 91 [1924]; Chem. Gesellsch. zu Heidelberg, Sitzg. vom 7. 12. 1923; B. 57, 1062 [1924].