

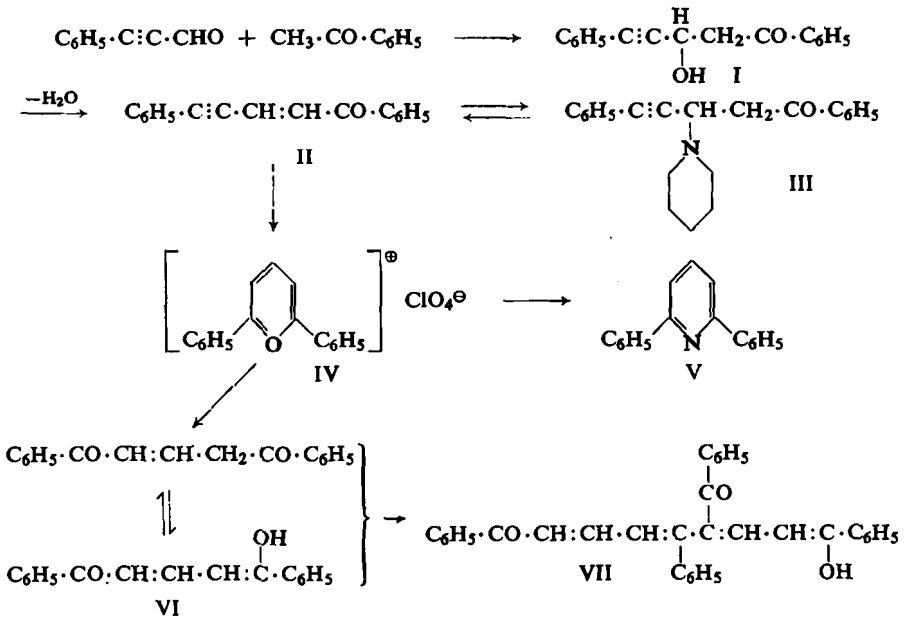
HERMANN STETTER und ARTUR REISCHL
Notiz über eine neue Methode zur Herstellung von
2.6-Diphenyl-pyrylium-perchlorat

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München
 (Eingegangen am 2. Februar 1960)

Es wird eine neue, einfache Methode zur Herstellung von 2.6-Diphenyl-pyrylium-perchlorat durch Einwirkung von Perchlorsäure auf 1.5-Diphenyl-pentin-(1)-en-(3)-on-(5), das durch Kondensation von Phenylpropargylaldehyd und Acetophenon leicht zugänglich ist, angegeben. Das Perchlorat ergibt bei der Einwirkung von Natriumhydrogencarbonat-Lösung ein kristallines Kondensationsprodukt aus 2 Molekeln der primär entstandenen Pseudobase.

Die alkalikatalysierte Aldolkondensation von Phenylpropargylaldehyd mit Acetophenon ergibt ein farbloses, bei 73° schmelzendes Kondensationsprodukt, für welches J. H. DRIESSEN¹⁾ die Struktur des 1.5-Diphenyl-pentin-(1)-en-(3)-on-(5) (II) annimmt. Wir haben diese Verbindung näher untersucht und festgestellt, daß ihre analytische Zusammensetzung sowie das Auftreten einer kräftigen OH-Bande im IR-Spektrum eindeutig für das Vorliegen des 1.5-Diphenyl-pentin-(1)-ol-(3)-on-(5) (I) spricht.

II läßt sich aus I durch Dehydratisierung glatt erhalten. Durch geringe Abwandlung der Reaktionsbedingungen bei der Kondensation von Phenylpropargylaldehyd mit Acetophenon bildet sich außerdem II direkt in hoher Ausbeute.



¹⁾ J. H. DRIESSEN, Dissertat. Univ. Kiel 1898.

Im Gegensatz zum Hexin-(1)-en-(3)-on-(5)²⁾, mit welchem sekundäre Amine unter 1.6-Addition reagieren, ergibt die analoge Addition von Piperidin an II das Addukt III, das mit Säuren unter Abspaltung von Piperidin II zurückbildet. Für die Struktur III spricht außerdem das UV-Spektrum, welches die gleiche Absorption zeigt wie Acetophenon und Phenylacetylen.

II läßt sich mit Perchlorsäure sehr glatt in 2.6-Diphenyl-pyrylium-perchlorat (IV) überführen. Gegenüber den bisherigen Methoden³⁾ besitzt diese neue den Vorteil der besseren Ausbeute und der einfacheren Durchführung. Zur Identifizierung wurde mit Ammoniak 2.6-Diphenyl-pyridin (V) hergestellt.

Behandelt man IV mit verdünnter Natriumhydrogencarbonat-Lösung, so erhält man eine intensiv rote, kristalline Verbindung, deren Analysenwerte zeigen, daß es sich um ein Kondensationsprodukt aus 2 Moll. der Pseudobase VI unter Wasserabspaltung handelt, für welches die Struktur VII in Frage kommt, die auch die intensive Farbe zu erklären vermag.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE⁴⁾

1.5-Diphenyl-pentin-(1)-ol-(3)-on-(5) (I): Die Herst. konnte gegenüber der Lit.-Vorschrift¹⁾ verbessert werden.

Zu 150 ccm Wasser gibt man 4 ccm 5-proz. Natronlauge und eine Mischung von 5.5 g *Phenylpropargylaldehyd*⁵⁾ und 9.8 g *Acetophenon*, worauf man 2 Tage bei Raumtemperatur kräftig rührt. Darauf kühlt man mit Eiswasser, entfernt die wäßrige Schicht von der fest gewordenen organischen Phase und digeriert diese mehrfach mit 50-proz. Äthanol zur Entfernung des überschüss. Acetophenons. Der Rückstand wird zweimal aus 60–70-proz. Äthanol umkristallisiert. Ausb. 73.5% d. Th., Schmp. 73° (Lit.¹⁾: 73°).

$C_{17}H_{14}O_2$ (250.3) Ber. C 81.58 H 6.64 Gef. C 81.46 H 5.81

1.5-Diphenyl-pentin-(1)-en-(3)-on-(5) (II)

1. In einem 4-l-Rundkolben legt man ein Gemisch von 900 ccm Wasser, 750 ccm Äthanol und 50 ccm 5-proz. Natronlauge vor, dem man unter kräftigem Rühren innerhalb von 3–4 Stdn. bei Raumtemp. ein Gemisch von 65 g frisch dest. *Phenylpropargylaldehyd* und 120 g *Acetophenon* zutropfen läßt. Dabei beobachtet man nach kurzer Zeit eine Trübung und Gelbfärbung des Reaktionsgemisches. Die Fällung des Reaktionsproduktes ist erst dann vollständig, wenn man nach beendeter Zugabe noch weitere 3 Stdn. rührt. Man kühlt dann in einem Eis/Kochsalz-Gemisch auf 0° und saugt den Niederschlag ab. Dieser wird zuerst mit 150 ccm kaltem 20-proz. Äthanol in kleinen Portionen und darauf mit dest. Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Das Filtrat trennt sich in 2 Phasen, von denen die untere Schicht mit dem zwei- bis dreifachen Volumen 50-proz. Äthanol kräftig geschüttelt wird. Unter Eiskühlung erhält man so noch 8 g krist. Reaktionsprodukt, das wie oben behandelt und mit der Hauptmenge vereinigt wird. Zur Reinigung wird aus Eisessig umkristallisiert. Ausb. 103 g (86.6% d. Th.), Schmp. 101.5°.

Leicht löslich in Ligroin, Benzol und Tetrahydrofuran; wenig löslich in Eisessig, Ameisensäure und Äthanol. Die gelben Nadeln dieser Verbindung verfärben sich im Licht. Es empfiehlt sich deshalb die Aufbewahrung in dunklen Flaschen.

$C_{17}H_{12}O$ (232.3) Ber. C 87.90 H 5.21 Gef. C 88.05 H 5.49

²⁾ K. BOWDEN und Mitarbb., J. chem. Soc. [London] 1946, 51.

³⁾ W. DILTHEY, Ber. dtsh. chem. Ges. 50, 1008 [1917]; F. KRÖHNKE und K. DICKORÉ, Chem. Ber. 92, 59 [1959], Anmerk.

⁴⁾ Alle Schmelzpunkte sind unter dem Mikroskop bestimmt und korrigiert.

⁵⁾ Herst. nach C. F. H. ALLEN und C. O. EDENS, Org. Syntheses, Coll. Vol. III, S. 731.

2. *I* wird in der zehnfachen Menge Äthanol gelöst und unter Zusatz einer Spur Natronlauge auf dem Dampfbad erhitzt. Nach 5 Min. kühlt man die gelbe Lösung ab, wobei *II* vom Schmp. 101° praktisch quantitativ auskristallisiert.

Phenylhydrazon von II: Unter Rühren läßt man einer Lösung von 2.3 g *II* in 35 ccm Eisessig bei Raumtemp. 1.1 g frisch dest. *Phenylhydrazin* zutropfen. Das Phenylhydrazon kristallisiert nach 8 Stdn. beim Anreiben in gelben Nadeln aus, die aus wenig Methanol umkristallisiert werden. Ausb. 2.1 g (65% d. Th.), Schmp. 78–79°.

Die Verbindung wandelt sich bei 15 Min. langem Erhitzen in 80-proz. Äthanol in eine bei 96–97° schmelzende Modifikation um.

$C_{23}H_{18}N_2$ (322.4) Ber. N 8.69 Gef. N 9.20 (Schmp. 78–79°), 8.83 (Schmp. 96–97°)

Für die Struktur eines einfachen Phenylhydrazons und gegen die Struktur eines Pyrazolins spricht das UV-Spektrum, das in Cyclohexan für beide Modifikationen folgende Maxima zeigt: λ_{\max} 297.5 m μ ; log ϵ = 3.24 und λ_{\max} 371 m μ ; log ϵ = 3.61, die weitgehend mit den für das analoge Phenylhydrazon des 1.5-Diphenyl-pentadien-(1.3)-ons-(5) λ_{\max} 302.5 m μ ; log ϵ = 3.32 und λ_{\max} 380 m μ ; log ϵ = 3.74 übereinstimmen. Für dieses Phenylhydrazon ist die Struktur bewiesen⁶⁾.

3-*Piperidino-1.5-diphenyl-pentin-(1)-on-(5)* (*III*): Die Lösung von 11.6 g *II* in der 15fachen Menge absol. Äther versetzt man mit 4.3 g frisch dest. *Piperidin*. Nach 10 Stdn. kühlt man mit Eis und filtriert die ausgeschiedenen Kristalle ab. Ausb. 15.6 g (98.5% d. Th.) vom Schmp. 97–98° (aus Petroläther).

$C_{17}H_{23}NO$ (317.4) Ber. N 4.41 Gef. N 4.35

UV-Spektrum in Cyclohexan: λ_{\max} 242.5 m μ ; log ϵ = 3.45.

Lage der UV-Absorptionsbande der zum Strukturvergleich dienenden Verbindungen: Acetophenon λ_{\max} 220–240 m μ und Phenylacetylen λ_{\max} 246 m μ .

Durch 15 Min. langes Erhitzen in 80-proz. Äthanol unter Zusatz von Mineralsäuren erhält man *II* zurück.

2.6-Diphenyl-pyrylium-perchlorat (*IV*): In einem Dreihalskolben, der mit Rührer und Tropftrichter versehen ist, kühlt man 460 ccm konz. Schwefelsäure mit Eiswasser und trägt innerhalb von 10 Min. 46 g *II* in kleinen Portionen ein. Die intensiv rot gefärbte Lösung wird allmählich unter Rühren mit 920 ccm 99-proz. Äthanol versetzt, wobei die Temp. nicht über 50° steigen soll. Nach dem Abkühlen auf 5–10° verteilt man vorsichtshalber das Gesamtvolumen auf 4–8 Weithals-Erlenmeyer und versetzt anteilmäßig mit insgesamt 40 ccm ca. 70-proz. Perchlorsäure (*d* 1.67). Darauf können sofort insgesamt 2 l Äther anteilmäßig eingerührt werden. Das in schönen gelben Nadeln abgeschiedene Perchlorat wird nach 2–3 Stdn. abgesaugt, mehrfach mit kleinen Portionen Äthanol und darauf Äther gewaschen. Nach dem Trocknen auf Filterpapier erhält man 37.7 g des Perchlorates vom Schmp. 230°, Lit.³⁾: 218 bis 220° (Zers.). Zur Nachfällung versetzt man das Filtrat nochmals mit 20 ccm Perchlorsäure und läßt verschlossen über Nacht bei Raumtemperatur stehen. Die Isolierung erfolgt wie oben. Gesamtausbeute: 41.6 g (60.5% d. Th.).

Zur Analyse wurde aus viel Eisessig umkristallisiert.

$C_{17}H_{13}O]ClO_4$ (332.7) Ber. C 61.60 H 4.19 Gef. C 61.36 H 3.93

2.6-Diphenyl-pyridin (*V*): 2.8 g *IV* werden in 100 ccm Äthanol suspendiert und unter Rühren mit 2 ccm 25-proz. wäßr. *Ammoniak*-Lösung versetzt. Nach 2–3 Stdn. verdünnt man mit 150 ccm Wasser, extrahiert mit Äther, trocknet die Ätherschicht mit Natriumsulfat und engt

⁶⁾ K. v. AUWERS und H. VOSS, Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 4427 [1909].

i. Vak. auf 10 ccm ein, nachdem man gegen Ende noch zweimal mit wenig Äthanol aufgenommen hat. Beim Abkühlen auf 0° kristallisiert V aus. Ausb. 1.4 g (73% d. Th.), Schmp. 81° (aus verd. Äthanol).

Zur Charakterisierung wurde das bei 176° schmelzende *Pikrat* hergestellt.

Kondensationsprodukt VII: Die Suspension von 6.65 g feingepulvertem *IV* in 1000 ccm Wasser versetzt man unter Rühren innerhalb einer Stde. mit 35.2 ccm 5-proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und rührt über Nacht weiter. Das orangerote Reaktionsprodukt wird abgesaugt und mit 100 ccm Äthanol kurze Zeit zum Sieden erhitzt, wobei die Farbe intensiv rot wird. Nach der Isolierung erhält man 3.2 g (64% d. Th.) vom Schmp. 220°.

$C_{34}H_{26}O_3$ (482.6) Ber. C 84.62 H 5.43 Gef. C 84.63 H 5.40
Mol.-Gew. 501.5; 484.3 (kryoskop. in Benzol)

© Verlag Chemie, GmbH. 1960

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Wilhelm Merz, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3 · Fernsprecher Sammelnummer 36 35 · Fernschreiber 04 65516 chemieverl wnh. Telegramm-Adresse: Chemieverlag Weinheimbergstr.

Gesetzt aus der Monotype-Times-Schrift; Druck: Buchdruckerei Dr. Alexander Krobs, Weinheim/Bergstr. Printed in Germany. Alle Rechte, auch die der Übersetzung sowie der photomechanischen Wiedergabe sind vorbehalten. — All rights reserved (including those of translations into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form, by photoprint, microfilm, or any other means, without written permission from the publishers. — Preis jährlich DM 190. — zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 16. — Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, Frankfurt/M., Haus der Chemie, Karlstraße 21, mitgeteilt. — Zahlungen an: Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr. — Postscheckkonten: Frankfurt a. M. Nr. 145314, Berlin-West Nr. 7430, Wien 108750, Zürich VIII 47053, Stockholm 74137. Banken: Dresdner Bank AG., Mannheim, P 2, 10/13, Volksbank eGmbH., Deutsche Bank AG., Weinheim/Bergstr. — Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers.