

RICHARD R. SCHMIDT

**Aktivierung von Halogencarbonylverbindungen mit Lewis-Säuren
und ihre Umsetzung mit Mehrfachbindungssystemen¹⁾**

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie
der Technischen Hochschule Stuttgart

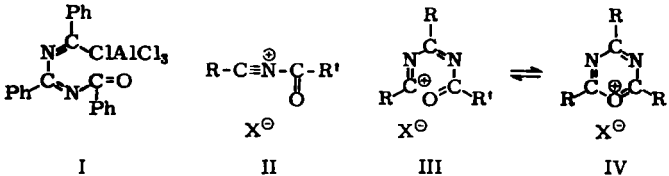
(Eingegangen am 24. Juli 1964)

Durch Lewis-Säuren aktivierte Halogencarbonylverbindungen (Säurechloride, [β -Chlor-vinyl]-phenyl-keton, *N*-Benzoyl-benzimidchlorid, β -Chlor- β -phenyl-propiofenon, *N*-Chlormethyl-benzamid) setzen sich mit Phenylacetylen und Nitrilen zu Pyrylium-, Azapyrylium-, Diazapyrylium-, Oxazinium- und Oxidiazinium-Salzen um. Synthese und Reaktionen dieser Verbindungen werden beschrieben.

A. UMSETZUNG VON SÄURECHLORIDEN, NITRILEN UND LEWIS-SÄUREN

P. EITNER und F. KRAFFT²⁾ haben Benzoylchlorid und Benzonitril in Gegenwart von Aluminiumchlorid umgesetzt und der entstandenen Komplexverbindung Struktur I zugeschrieben.

H. MEERWEIN, P. LAASCH, R. MERSCH und J. SPILLE³⁾ haben diese Reaktion allgemein auf Säurechloride, Nitrile und elektrophile Metallchloride ausgedehnt. Die gebildeten Komplexverbindungen werden als *N*-Acyl-acylnitriliumsalze II bezeichnet, wobei in den Fällen, in denen der Komplex im Verhältnis Säurechlorid zu Nitril wie 1 : 2 (III) entsteht, ein reversibler Übergang in das Oxoniumsalz IV als Möglichkeit diskutiert wird.



Ein Komplex mit dem Verhältnis Säurechlorid zu Nitril wie 1 : 1 (II) soll nach H. MEERWEIN und Mitarbb.³⁾ nur bei Verwendung von Zinkchlorid als elektrophilem Metallsalz entstehen. Seine Hydrolyse soll quantitativ Diacylamid ergeben.

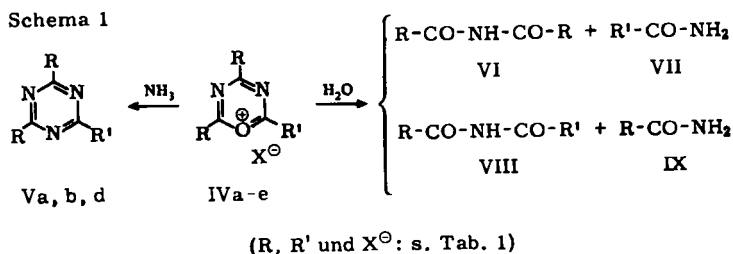
Im Rahmen von Untersuchungen über eine neue Synthese von Pyrimidinderivaten (vgl. nachstehende Mitteil.) interessierte die Darstellung von aromatischen Diacylamiden über den von H. MEERWEIN und Mitarbb.³⁾ gezeigten Weg. Im Gegensatz zu den Ausführungen dieser Autoren wurde gefunden, daß die aus aromatischen Säurechloriden, Nitrilen und Zinn(IV)-chlorid gebildeten Zwischenkomplexe IV a–c im Verhältnis Säurechlorid zu Nitril wie 1 : 2 vorliegen und ebenso der aus Benzoylchlorid, Benzonitril und Zinkchlorid gebildete Komplex IV d, sofern bei der Umsetzung das

¹⁾ R. R. SCHMIDT, *Angew. Chem.* **76**, 437 [1964]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 387 [1964].

²⁾ *Ber. dtsch. chem. Ges.* **25**, 2267 [1892].

³⁾ *Chem. Ber.* **89**, 209 [1956].

Verhältnis Benzonitril zu Zinkchlorid wie 2:1 ist (vgl. Tab. 1). Dieser Komplex ist mit dem von H. MEERWEIN und Mitarbb. beschriebenen Komplex nicht identisch. Letzterer hat bei einem Verhältnis Säurechlorid zu Nitril wie 1:2 ein komplexes Anion.



Tab. 1. Hergestellte 2.4.6-Triaryl-3.5-diaza-pyryliumsalze (IV)

IV	R	R'	X [⊖]	% Ausb.	Schmp.
a	Phenyl	Phenyl	SnCl ₅ [⊖]	95	175–180° (Zers.)
b	<i>p</i> -Chlorphenyl	<i>p</i> -Chlorphenyl	SnCl ₅ [⊖]	80	170–175° (Zers.)
c	Phenyl	α -Naphthyl	SnCl ₅ [⊖]	91	170–175° (Zers.)
d	Phenyl	Phenyl	ZnCl ₃ [⊖]	57	184–188° (Zers.)
e	Phenyl	Phenyl	ClO ₄ [⊖]		195–200° (Zers.)

Die vorsichtige Hydrolyse der Komplexe IV a, b, d, e in Eiswasser (vgl. Schema 1) lieferte neben dem entsprechenden Diacylamid VI bzw. VIII annähernd äquimolare Mengen des entsprechenden Amids VII bzw. IX (vgl. Tab. 2). Die Hydrolyse des Komplexes IVc lieferte, wie nach Schema 1 gefordert, vier Hydrolysenprodukte: Dibenzamid (VI, R = C₆H₅), α -Naphthoesäureamid (VII, R' = α -Naphthyl), *N*-Benzoyl- α -naphthoesäureamid (VIII, R = C₆H₅, R' = α -Naphthyl) und Benzamid (IX, R = C₆H₅). Eine quantitative Trennung des Reaktionsgemisches wurde nicht vorgenommen.

Tab. 2. Hydrolyse der 2.4.6-Triaryl-3.5-diaza-pyryliumsalze IV a, b, d, e (R = R'). Ausb. der Reaktionsprodukte, bez. auf die im Schema 1 formulierte Reaktionsgleichung

Ausgangs- verbindung	Reaktionsprodukte			
	VI bzw. VIII	% Ausb.	VII bzw. IX	% Ausb.
IV a	a	83	a	77
b	b	82	b	86
d	d	77	d	72
e	e	91	e	74

Ebenso wie bei der von P. EITNER und F. KRAFFT²⁾ am Aluminiumchlorid-Komplex beschriebenen Umsetzung konnte mit konz. Ammoniak in sehr guten Ausbeuten das entsprechende Triaryl-*s*-triazin V erhalten werden (vgl. Tab. 3).

Diese allgemeine Bevorzugung des Verhältnisses Säurechlorid zu Nitril wie 1:2 kann nur in der Stabilisierung durch Ausbildung eines quasi-aromatischen heterocyclischen Sechsrings der Struktur IV ihre Ursache haben. Es wird daher vorgeschlagen, diese Verbindungen als 3.5-Diaza-pyryliumsalze zu bezeichnen.

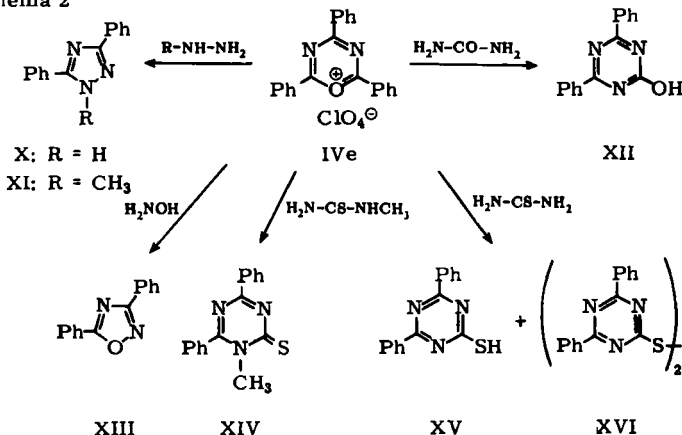
Tab. 3. Umwandlung der 2.4.6-Triaryl-3.5-diaza-pyryliumsalze IV a, b, d in die entsprechenden 2.4.6-Triaryl-*s*-triazine Va, b, d

Ausgangs- verbindung	Reaktionsprodukt	% Ausb.	Schmp. und Misch-Schmp.
IV a	Va (R = R' = Phenyl)	82	228° (Lit. 2,3): 232–233°)
IV b	Vb (R = R' = <i>p</i> -Chlorphenyl)	84	325–329° (Lit. 4): 334°)
IV d	Vd = Va	76	227° (Lit. 2,3)

Das aus Benzonitril, Benzoylchlorid und Zinn(IV)-chlorid gebildete Komplexsalz IVa konnte in absol. Acetonitril mit Natriumperchlorat in das Perchlorat IVe übergeführt werden. Es wurde zu weiteren Untersuchungen über die Reaktionsfähigkeit dieser Verbindungsklasse verwendet (vgl. Schema 2).

Außer der mit anderen Anionen schon beschriebenen Umsetzung von IVe mit konz. Ammoniak zu 2.4.6-Triphenyl-triazin (Va)^{2,3} und der Hydrolyse (vgl. Tab. 2) wurden Spaltungsreaktionen beobachtet, die alle im gleichen Sinne ablaufen: Abspaltung von Benzamid und Stabilisierung des Bruchstückes durch erneuten Ringschluß:

Schema 2



Die Umsetzung mit Hydrazinhydrat bzw. wäbr. *N*-Methyl-hydrazin-Lösung bei Raumtemperatur gab das bekannte 3.5-Diphenyl-1.2.4-triazol^{5,6} (X) bzw. 1-Methyl-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol⁷ (XI). Mit wäbr. Hydroxylaminlösung resultierte das ebenfalls bekannte 3.5-Diphenyl-1.2.4-oxdiazol⁸ (XIII). Durch Zusammenschmelzen von IVe mit Harnstoff und Thioharnstoff waren die bekannten 2-Hydroxy-⁹ (XII) bzw. 2-Mercapto-4.6-diphenyl-*s*-triazine¹⁰ (XV) erhältlich. Bei der Umsetzung mit Thioharnstoff entsteht, nach der Analyse und dem IR-Spektrum (keine NH- und SH-Bande) zu urteilen, als Nebenprodukt das Disulfid XVI. Methylierung von XV mit

4) O. C. M. DAVIS, J. chem. Soc. [London] **87**, 1834 [1905].

5) H. WOLCHOWE, Mh. Chem. **37**, 476 [1916].

6) O. SILBERRAD, J. chem. Soc. [London] **77**, 1189 [1900].

7) M. R. ALKINSON und J. B. POLYA, J. chem. Soc. [London] **1954**, 141.

8) E. BECKMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. **22**, 1590 [1889].

9) A. PINNER, Ber. dtsh. chem. Ges. **23**, 2919 [1890].

10) C. GRUNDMANN, H. ULRICH und A. KREUTZBERGER, Chem. Ber. **86**, 184 [1953].

Dimethylsulfat in Natronlauge lieferte 2-Methylmercapto-4.6-diphenyl-*s*-triazin (XV, SCH₃ statt SH). Die isomere *N*-Methylverbindung XIV erhielt man leicht durch Zusammenschmelzen von *N*-Methyl-thioharnstoff mit dem Diazapyryliumsalz IV e. Alle Umsetzungen verliefen mit guten bis sehr guten Ausbeuten. Die Reaktionsprodukte wurden, soweit bekannt, durch authentisches Material identifiziert.

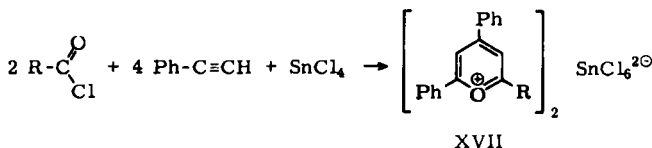
Tab. 4. Umsetzungen von 2.4.6-Triphenyl-3.5-diaza-pyryliumperchlorat (IV e)

mit:	Reaktions- produkt	% Ausb.	Schmp. und Misch-Schmp.
Hydrazin	X	78	192–193° (Lit. 5,6); 193°
Methyl-hydrazin	XI	57	86–90° (Lit. 7); 85°
Hydroxylamin	XIII	77	105–106° (Lit. 8); 108°
Harnstoff	XII	79	290–292° (Lit. 9); 289°
Thioharnstoff	XV	40	192–195° (Lit. 10); 196–197°
<i>N</i> -Methyl-thioharnstoff	XIV	79	230°
Ammoniak	Va	90	228–230° (Lit. 2,3); 232–233°

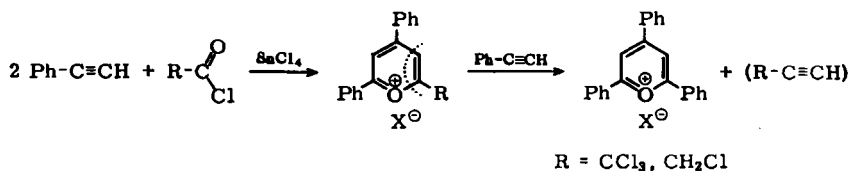
Wie kürzlich H. WEIDINGER und J. KRANZ¹¹⁾ gezeigt haben, werden die von P. EITNER¹²⁾ erstmals hergestellten 4.6-Diaryl-1.2.3.5-oxthiodiazin-2-dioxyde analog aufgespalten.

B. UMSETZUNG VON SÄURECHLORIDEN, PHENYLACETYLEN UND LEWIS-SÄUREN

Verwendet man anstelle von Nitrilen bei der Umsetzung von Säurechloriden und elektrophilen Metallhalogeniden Phenylacetylen, so erhält man die den Diazapyryliumsalzen entsprechenden Pyryliumsalze XVII¹⁾.



Versuche, diese Reaktion auf aliphatische Säurechloride auszudehnen, zeigten ein überraschendes Ergebnis: Bei der Umsetzung von Trichloracetylchlorid und Chloracetylchlorid wurden nicht die zu erwartenden 2-Trichlormethyl- bzw. 2-Chlormethyl-4.6-diphenyl-pyryliumsalze XVII (R = -CCl₃ bzw. -CH₂Cl) erhalten, sondern in beiden Fällen das bekannte 2.4.6-Triphenyl-pyryliumsalz¹⁾ XVII (R = C₆H₅). Diese Reaktion kann nur über den unten formulierten Austausch der funktionellen Atomgruppen zwischen Phenylacetylen und Trichloracetylchlorid bzw. Chloracetylchlorid gedeutet werden:



Einen analogen Austausch der funktionellen Gruppen beobachteten auch H. MEERWEIN und Mitarbb.³⁾ bei der thermischen Spaltung der Diazapyryliumsalze IV.

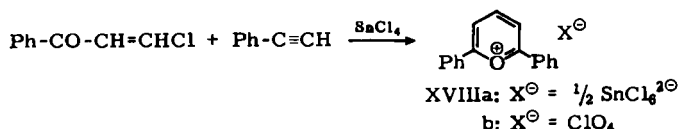
¹¹⁾ Chem. Ber. 96, 2070 [1963].

¹²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 464 [1892].

C. UMSETZUNG VON β -CHLOR-CARBONYLVERBINDUNGEN
MIT NITRILEN BZW. PHENYLACETYLEN UND LEWIS-SÄUREN

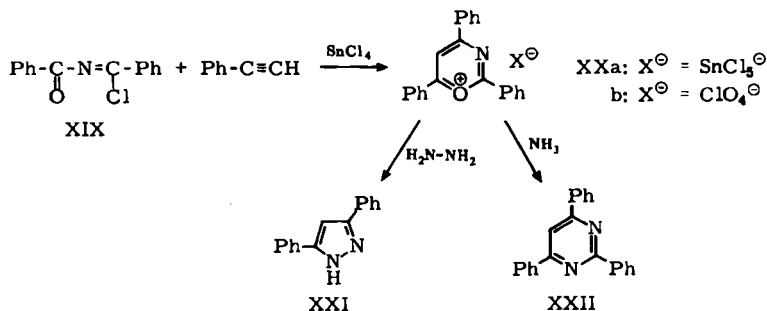
Betrachtet man als treibendes Moment der vorbeschriebenen Reaktionen die Ausbildung eines quasi-aromatischen heterocyclischen Sechsrings, so sollten alle Systeme, die analoge Reaktionsprodukte erwarten lassen, als Reaktionspartner geeignet sein.

Erwartungsgemäß konnte bei der Umsetzung von $[\beta$ -Chlor-vinyl]-phenyl-keton mit Phenylacetylen und Zinn(IV)-chlorid in absol. Chloroform bei tiefer Temperatur das 2.6-Diphenyl-pyryliumsalz XVIII isoliert werden:



Seine Konstitution wurde durch Überführung in das auf andere Weise^{13,14)} schon synthetisierte Perchloratsalz XVIII b gesichert. Die Synthese von XVIII b aus 1.5-Diphenyl-pentin-(1)-en-(3)-on-(5) nach H. STETTER und A. REISCHL¹⁴⁾ und die Darstellung von Pyryliumsalzen aus β -Chlor-vinylketonen und Enaminen nach W. SCHROTH und G. FISCHER¹⁵⁾ stehen mit der oben formulierten Reaktion zumindest in einem formalen Zusammenhang.

In gleicher Weise reagierte das entsprechende azaloge *N*-Benzoyl-benzimidchlorid (XIX) mit Phenylacetylen und Zinntetrachlorid unter den gleichen Bedingungen zu dem 2.4.6-Triphenyl-3-aza-pyryliumsalz XXa.



XXa konnte in absol. Acetonitril mit Natriumperchlorat in das Perchloratsalz XXb übergeführt werden. Der einzige bekannte Vertreter dieser Verbindungsklasse wurde von S. HÜNIG und K. HÜBNER¹⁶⁾ durch Quartärsalzbildung aus 3-Aza-thiopyron-(4) hergestellt. Wie dort beschrieben, konnte XX mit konz. Ammoniak quantitativ in das bekannte 2.4.6-Triphenyl-pyrimidin (XXII)¹⁷⁾ umgewandelt werden. Die Umsetzung von XX mit Hydrazinhydrat in Äthanol bei 80° lieferte in guter Ausbeute

¹³⁾ M. SIEMIATYCKI und R. FUGNITTO, Bull. Soc. chim. France 1961, 538, C. A. 55, 17, 632d [1961]; M. SIEMIATYCKI, Ann. Chimie 2, 189 [1957], C. A. 53, 366h [1959].

¹⁴⁾ H. STETTER und A. REISCHL, Chem. Ber. 93, 1252 [1960].

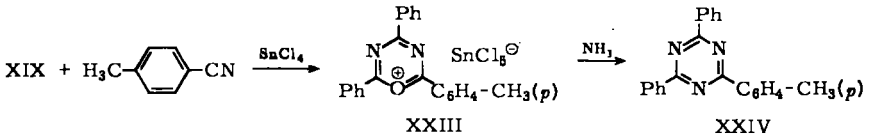
¹⁵⁾ Angew. Chem. 75, 574 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. 2, 394 [1963].

¹⁶⁾ Chem. Ber. 95, 937 [1962].

¹⁷⁾ R. M. DODSON und J. K. SEYLER, J. org. Chemistry 16, 461 [1952].

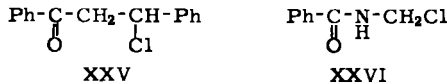
das bekannte 3.5-Diphenyl-pyrazol (XXI)¹⁸⁾. Diese Reaktion ist der schon beschriebenen Umsetzung der Diaza-pyryliumsalze IV mit Hydrazinhydrat an die Seite zu stellen.

Die leichte Spaltung von *N*-Benzoyl-benzimidchlorid (XIX) in Benzoylchlorid und Benzonitril¹⁹⁾ legte nahe, bei der Umsetzung von XIX mit Nitrilen und Zinntetrachlorid ein substituiertes Benzonitril zu verwenden, um an Hand des Reaktionsproduktes eindeutig auf den Reaktionsverlauf rückschließen zu können.

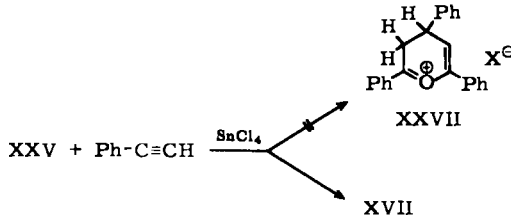


Erwartungsgemäß wurde auch hier, ohne vorherige Spaltung von XIX, das Nitril in einer Art 1.4-Addition unter Bildung des Diazapyryliumsalzes XXIII eingelagert. Den Beweis hierfür lieferte die quantitative Umwandlung von XXIII mit konz. Ammoniak in das bekannte 2.4-Diphenyl-6-*p*-tolyl-*s*-triazin²⁰⁾ (XXIV). Diese Reaktion steht in einer rein formalen Beziehung zu der von H. MEERWEIN, P. LAASCH, R. MERSCH und J. NENTWIG²¹⁾ entwickelten Chinazolinsynthese aus *N*-Aryl-acylimidchloriden, Nitrilen und elektrophilen Metallchloriden.

Die ausgezeichnete Reaktionsfähigkeit der ungesättigten β -Chlor-carbonylverbindungen ermutigte zu Versuchen mit den entsprechenden hydrierten Verbindungen, z. B. mit β -Chlor- β -phenyl-propiophenon (XXV) und dem von H. BÖHME, R. BROESE, A. DICK, F. EIDEN und D. SCHÜNEMANN²²⁾ kürzlich synthetisierten *N*-Chlormethylbenzamid (XXVI).



Umsetzung von XXV mit Phenylacetylen in Chloroform bei 0° lieferte jedoch nicht das entsprechende Dihydropyrylium Salz XXVII, sondern in mäßiger Ausbeute das schon bekannte 2.4.6-Triphenyl-pyrylium Salz¹⁾ XVII.



18) Beilsteins Handbuch der Organ. Chemie, 4. Aufl., Bd. 23, S. 252 [1936].

19) A. W. TITHERLEY und E. WORRALL, J. chem. Soc. [London] 97, 839 [1910].

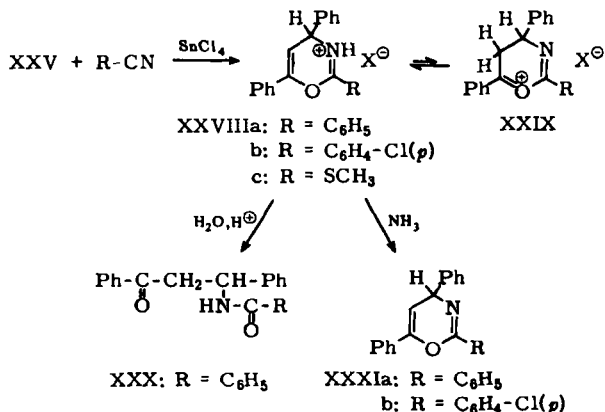
20) P. V. LAAKSO, R. ROBINSON und H. P. VANDREWALA, Tetrahedron [London] 1, 103 [1957].

21) Chem. Ber. 89, 224 [1956].

22) Chem. Ber. 92, 1599 [1959].

Diese außerordentlich leicht erfolgende Dehydrierung ist auf den großen Resonanzenergiegewinn durch Bildung des Pyryliumsalzes zurückzuführen. Ein solches Verhalten der Dihydropyryliumsalze wurde auch schon von anderen Forschern²³⁻²⁶ beobachtet.

Anders liegen die Verhältnisse bei der Umsetzung von Nitrilen mit XXV und Zinn-tetrachlorid:



Die in sehr guter Ausbeute entstandenen Komplexe lagen, wie die starke NH-Absorption im Bereich von 3100–3200/cm zeigt, nicht als 4,5-Dihydro-3-azapyryliumsalze XXIX, sondern als tautomere 4H-1.3-Oxaziniumsalze XXVIII vor*). In dieser Umlagerung dürfte die Stabilität gegenüber dehydrierenden Agenzien mit zu suchen sein. Diese Reaktion steht in einer formalen Beziehung zu der von M. LORA-TAMAYO, R. MADROÑERO und G. G. MUÑOZ²⁷⁾ beschriebenen Umsetzung von aromatischen oder heterocyclischen β -Chlor-alkylverbindungen mit Nitrilen und Zinn-tetrachlorid, die zu anellierten 3,4-Dihydro-pyridinderivaten führt.

Aus den Salzen XXVIII setzte wäßr. Ammoniak bei Raumtemperatur die entsprechenden 4H-1.3-Oxazine (XXXIa, b) frei.

XXVIIIa wurde in der Hitze zum bekannten β -Benzoylamino- β -phenyl-propio-phenon²⁸⁾ (XXX) hydrolysiert, einem Verbindungstyp, der bislang den einzigen Zugang zu 4H-1.3-Oxazinen darstellte²⁹⁾.

Bei der Umsetzung der entsprechenden azalogen, gesättigten β -Chlor-carbonyl-Verbindung XXVI mit Phenylacetylen erhält man analoge 4H-1.3-Oxaziniumverbindungen XXXII:

*) *Anm. b. d. Korr.*: Unabhängig von dieser Arbeit haben inzwischen M. LORA-TAMAYO, R. MADROÑERO, G. G. MUÑOZ und H. LEIPPRAND diese Reaktion mit anderen Beispielen ebenfalls beschrieben; vgl. Chem. Ber. 97, 2234 [1964].

23) W. DILTHEY und F. QUINT, J. prakt. Chem. 131, 1 [1931].

24) W. DILTHEY und TH. BÖTTLER, Ber. dtsch. chem. Ges. 52, 2040 [1919].

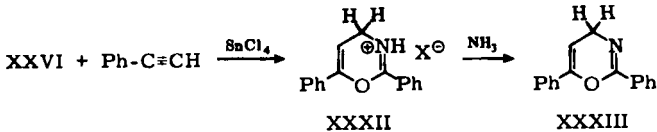
25) A. T. BALABAN, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 256, 4239 [1963], C. A. 59, 6353 d [1963].

26) H. J. T. BOS und J. F. ARENS, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 82, 845 [1963], C. A. 60, 1631 f [1964].

27) Chem. Ber. 93, 289 [1960]; 95, 2188 [1962].

28) A. MCKENZIE und F. BARROW, J. chem. Soc. [London] 119, 69 [1921].

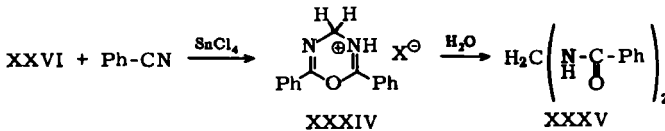
29) R. L. MCKEE in A. WEISSBERGER, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Five- and Six-Membered Compounds with Nitrogen and Oxygen, S. 341 ff., Verlag John Wiley & Sons, New York-London 1962.



Das Bis-[2.6-diphenyl-4*H*-1.3-oxazinium]-hexachlorostannat (XXXII, $\text{X}^\ominus = \frac{1}{2} \text{SnCl}_6^{2\ominus}$) konnte in wäßr. Dimethylformamid mit Natriumperchlorat und einer Spur Perchlorsäure in das Perchlorat übergeführt werden.

Umwandlung des Komplexsalzes XXXII mit Ammoniak in das bekannte 2.6-Diphenyl-4*H*-1.3-oxazin³⁰⁾ (XXXIII) sicherte die Vorstellung über den Reaktionsablauf.

Bei längerer Einwirkung von Benzotrinitril auf *N*-Chlormethylbenzamid (XXVI) in Gegenwart von Zinntetrachlorid erhält man auch hier ein außerordentlich hydrolysenempfindliches Komplexsalz XXXIV. Nach dem Hydrolysenprodukt Methylen-bisbenzamid³¹⁾ (XXXV) muß das 2.6-Diphenyl-4*H*-1.3.5-oxidiaziniumsalz XXXIV als Reaktionsprodukt angenommen werden:



Der Reaktionsverlauf soll in weiteren Untersuchungen geklärt werden.

Herrn Professor Dr. H. BREDERECK möchte ich recht herzlich für die großzügige Förderung der vorliegenden Arbeit danken.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. 2.4.6-Triaryl-3.5-diaza-pyryliumsalze (IV)

Zur Herstellung der Zinn-Komplexsalze wurden äquimolekulare Mengen *Arylnitril* und *Zinntetrachlorid* zu einem ca. 2fachen Überschuß von *Arylchlorid* gegeben. Das Gemisch wurde langsam auf 150° erwärmt; zunächst bildete sich ein farbloser Niederschlag aus einer Nitril-Zinntetrachlorid-Komplexverbindung. Diese ging allmählich wieder in Lösung, wobei das Reaktionsgemisch je nach Substituent eine intensive Farbe annahm. Das Reaktionsprodukt kristallisierte entweder in der Hitze oder beim Abkühlen aus. Es wurde abfiltriert und mit absol. Chloroform gut ausgewaschen; die Produkte waren analysenrein:

a) 2.4.6-Triphenyl-3.5-diaza-pyrylium-pentachlorostannat (IVa): 0.25 molarer Ansatz, bez. auf Benzotrinitril; Schmp. 175–180° (Zers.); Ausb. 95%, gelbe Kristalle.

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}[\text{SnCl}_5]$ (607.3) Ber. C 41.52 H 2.49 Cl 29.18 N 4.61
Gef. C 41.12 H 2.85 Cl 26.21 N 4.64

b) 2.4.6-Tris-[*p*-chlor-phenyl]-3.5-diaza-pyrylium-pentachlorostannat (IVb): 0.25 molarer Ansatz, bez. auf *p*-Chlor-benzotrinitril; Schmp. 170–175° (Zers.); Ausb. 80%, zitronengelbe Kristalle.

$\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}[\text{SnCl}_5]$ (710.7) Ber. C 35.52 H 1.70 Cl 39.95
Gef. C 36.19 H 2.28 Cl 39.78

³⁰⁾ S. GABRIEL, Liebigs Ann. Chem. **409**, 305 [1915].

³¹⁾ Beilsteins Handbuch der Organ. Chemie, 4. Aufl., Bd. 9, S. 208, Verlag S. Springer, Berlin [1926].

c) *2.4-Diphenyl-6- α -naphthyl-3.5-diaza-pyrylium-pentachlorostannat (IVc)*: 0.02 molarer Ansatz, bez. auf Benzonitril; Schmp. 170–175° (Zers.); Ausb. 91%, rotbraune Kristalle.

$C_{25}H_{17}N_2O]SnCl_5$ (657.4) Ber. C 45.67 H 2.61 Cl 26.97 N 4.27
Gef. C 44.82 H 3.30 Cl 26.59 N 4.56

d) *2.4.6-Triphenyl-3.5-diaza-pyrylium-trichlorozinkat (IVd)*: 5.15 g Benzonitril (0.05 Mol), 3.4 g Zinkchlorid (0.025 Mol) und 15 ccm Benzoylchlorid wurden gemischt und wie unter 1. umgesetzt. Schmp. 184–188°, nicht identisch mit der nach H. MEERWEIN und Mitarbb.³⁾ hergestellten Verbindung. Ausb. 6.9 g (57%) gelbe Kristalle. Die Verbindung ist außerordentlich hygroskopisch und sehr schwer zu analysieren.

$C_{21}H_{15}N_2O]ZnCl_3$ (483.1) Ber. C 52.21 H 3.12 Cl 22.02 N 5.79
Gef. C 51.39 H 3.69 Cl 18.80 N 5.80

e) *2.4.6-Triphenyl-3.5-diaza-pyrylium-perchlorat (IVe)*: Durch Auflösen des Pentachlorostannats IVa in möglichst wenig absol. Acetonitril und Zugabe einer konz. Lösung von Natriumperchlorat in absol. Acetonitril kam IVe in blaßgelben Kristallen vom Schmp. 195 bis 200° (Zers.).

$C_{21}H_{15}N_2O]ClO_4$ (410.8) Ber. C 61.40 H 3.66 Cl 8.66 N 6.82
Gef. C 61.80 H 3.88 Cl 9.07 N 6.82

2. *Hydrolyse von IVb*: 7.10 g (0.01 Mol) IVb wurden allmählich in 50 ccm Eiswasser gegeben. Nach 2 Stdn. wurde der farblose Niederschlag abfiltriert, mit 25 ccm 2-proz. Natronlauge bei 0° behandelt, das ungelöste *p*-Chlor-benzamid abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Ausb. 1.33 g (86%); Schmp. 174° (Lit.³²⁾: 174°). Das Filtrat wurde mit verd. Essigsäure neutralisiert, das ausgefallene *p*.*p'*-Dichlor-dibenzamid abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 187°, Ausb. 2.41 g (82%) farblose Kristalle.

$C_{14}H_9Cl_2NO_2$ (294.1) Ber. C 57.16 H 3.09 N 4.78 Gef. C 56.91 H 3.43 N 4.79

Analog wurden die Verbindungen IVa, d und e behandelt (vgl. Tab. 2).

3. *Hydrolyse von IVc*: 2.00 g IVc wurden 2 Stdn. mit 50 ccm Eiswasser behandelt und das Hydrolysegemisch anschließend abfiltriert und mit Eiswasser gewaschen (1.05 g). Aus den Filtraten wurde nach Einengen und Auskochen mit Benzol Spuren Benzamid isoliert und durch Misch-Schmp. identifiziert. Das Hydrolysegemisch wurde wie unter 2. mit verd. Natronlauge getrennt. Aus dem Ungelösten ließ sich durch zweifaches Umkristallisieren aus Äthanol α -Naphthoesäureamid (Schmp. 199°, Lit.³³⁾: 202°) isolieren. Die alkalische Lösung der Diacylamide wurde durch teilweises Ansäuern in zwei Fraktionen getrennt und beide Fraktionen nochmals der gleichen Operation unterworfen. Die beiden Mittelfractionen wurden verworfen. Infolge der größeren Acidität und größeren Löslichkeit in verd. Natronlauge wurde so Dibenzamid (Schmp. 144°, Lit.³⁴⁾: 148°) vom *N*-Benzoyl- α -naphthoesäureamid, Schmp. 164°, getrennt.

$C_{18}H_{13}NO_2$ (275.3) Ber. C 78.54 H 4.76 N 5.08 Gef. C 78.83 H 4.77 N 5.22

4. *2-Thioxo-1-methyl-4.6-diphenyl-dihydro-s-triazin (XIV)*: Das Diazapyryliumperchlorat IVe wurde in einem 8–10fachen Überschuß von *N*-Methyl-thioharnstoff 5–10 Min. auf 50° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser mehrfach gut ausgewaschen, das Festprodukt abfiltriert und aus Acetonitril umkristallisiert. Gelbe Kristalle.

$C_{16}H_{13}N_3S$ (279.4) Ber. C 68.78 H 4.69 N 15.04 S 11.48
Gef. C 68.53 H 4.94 N 14.79 S 11.24

Analog wurden XII und XV hergestellt (vgl. Tab. 4).

³²⁾ O. EMMERLING, Ber. dtsh. chem. Ges. 8, 882 [1875].

³³⁾ E. BAMBERGER und M. PHILIP, Ber. dtsh. chem. Ges. 20, 241 [1887].

³⁴⁾ E. FISCHER und H. TROSCHE, Ber. dtsh. chem. Ges. 13, 708 [1880].

Bis-[4.6-diphenyl-s-triazinyl-(2)]-disulfid (XVI): Aus dem Reaktionsgemisch der Umsetzung von *IVe* mit *Thioharnstoff* wurde *XV* mit Natronlauge abgetrennt. Der ungelöste Rückstand ergab aus Dimethylformamid 37% farblose Kristalle vom Schmp. 273°.

$C_{30}H_{20}N_6S_2$ (528.6) Ber. C 68.16 H 3.81 N 15.88 S 12.14
Gef. C 67.86 H 4.06 N 15.90 S 11.65

5. Die Verbindungen *Va*, *b*, *X*, *XI* und *XIII* wurden durch allmähliches Eintragen von *IV* in einen achtfachen Überschuß einer konz. wäßr. Lösung des Reaktionspartners hergestellt, anschließend mit Wasser verdünnt und das Reaktionsprodukt abfiltriert, vgl. Tab. 3 und 4.

6. *2-Methylmercapto-4.6-diphenyl-s-triazin (XV, SCH₃ statt SH)*: Die Lösung von 0.15 g *2-Mercapto-4.6-diphenyl-s-triazin (XV)* in 2-proz. Natronlauge wurde allmählich mit 0.3 g *Dimethylsulfat* versetzt. Der nach 2 Stdn. abfiltrierte farblose Niederschlag erbrachte aus Äthanol 0.1 g (64%) farblose Kristalle vom Schmp. 140°.

$C_{16}H_{13}N_3S$ (279.4) Ber. C 68.79 H 4.69 Gef. C 68.24 H 4.73

7. *Bis-[2.4.6-triphenyl-pyrylium]-hexachlorostannat (XVII, R = C₆H₅)*: Zu 5.2 g (0.02 Mol) *Zinn(IV)-chlorid* in 10 ccm *Trichloracetylchlorid* wurden bei 5° 4.1 g (0.04 Mol) *Phenylacetylen* unter Rühren zugetropft, das Reaktionsprodukt aus dem dunklen Reaktionsgemisch abfiltriert und gut mit absol. Chloroform gewaschen. Ausb. 4.6 g (48%); Schmp. 291–297° (Zers.).

$C_{46}H_{34}O_2SnCl_6$ (950.2) Ber. C 58.14 H 3.61 Cl 22.39 Gef. C 57.85 H 3.84 Cl 21.94

Analog wurde die Umsetzung mit *Chloracetylchlorid* bei –15° ausgeführt. Ausb. 4.1 g (43%). Die isolierten Produkte waren mit dem nach R. R. SCHMIDT¹¹) hergestellten *Bis-[2.4.6-triphenyl-pyrylium]-hexachlorostannat* identisch.

8. *2.6-Diphenyl-pyrylium-perchlorat (XVIIIb)*: 3.33 g (0.02 Mol) β -[*Chlor-vinyl*]-phenylketon und 5.2 g (0.02 Mol) *Zinn(IV)-chlorid* wurden in 10 ccm absol. Chloroform bei –10° mit 2.15 g (0.021 Mol) *Phenylacetylen* versetzt. Nach 24 Stdn. wurden die gebildeten Kristalle abfiltriert und mit Methyläthylketon gewaschen. Ausb. 2.9 g. Ein Teil wurde in heißem Wasser gelöst und mit *Perchlorsäure* in das *Perchlorat* übergeführt. Schmp. 222° (Lit.: 218 bis 220°¹³⁾, 226°¹⁴⁾).

9. *2.4.6-Triphenyl-3-aza-pyrylium-pentachlorostannat (XXa)*: Zur Lösung von 2.43 g *N-Benzoyl-benzimidchlorid* (0.01 Mol) und 1.11 g *Phenylacetylen* (0.011 Mol) in 10 ccm absol. Chloroform wurden bei 0° unter Rühren 2.6 g *Zinn(IV)-chlorid* (0.01 Mol) gegeben. Nach 30 Min. Reaktionszeit wurde der Niederschlag abfiltriert und gut mit absol. Chloroform ausgewaschen. Ausb. 3.9 g (64%) gelbe Kristalle vom Schmp. 218–227° (Zers.).

$C_{22}H_{16}NO]SnCl_5$ (606.4) Ber. Cl 29.28 N 2.31 Gef. Cl 27.67 N 2.11

In absol. Acetonitril kann das *Pentachlorostannat* in das *Perchloratsalz XXb* umgewandelt werden. Schmp. 295–300° (Zers.).

$C_{22}H_{16}NO]ClO_4$ (409.9) Ber. C 64.46 H 3.93 Cl 8.65 N 3.41
Gef. C 64.26 H 3.96 Cl 8.91 N 3.01

10. *3.5-Diphenyl-pyrazol (XXI)*: Zu 1.00 g (0.0025 Mol) *XXb* in 5 ccm Äthanol ließ man solange 92-proz. *Hydrazinhydrat* tropfen, bis eine klare Lösung vorhanden war. Es wurde kurz auf 80° erhitzt und durch Verdünnen mit Wasser in der Kälte ein Niederschlag erhalten. Aus Cyclohexan kamen 0.39 g (71%); Schmp. 194–195° (Lit.¹⁷⁾: 199–200°).

Die Umsetzung von *XXb* mit konz. *Ammoniak* erfolgte wie unter 5. Ausb. 91% *XXII*; Schmp. 181–183° (Lit.¹⁶⁾: 184°).

11. *2,4-Diphenyl-6-p-tolyl-3,5-diaza-pyrylium-pentachlorostannat (XXIII)*: 2.43 g *N-Benzoylbenzimidchlorid (XIX)* (0.01 Mol) und 1.17 g *p-Tolunitril* (0.01 Mol) wurden in 10 ccm absol. Chloroform mit 2.6 g *Zinn(IV)-chlorid* (0.01 Mol) versetzt. Nach 24 Stdn. wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und nach einiger Zeit im Eisschrank ein Kristallbrei erhalten. Er wurde abfiltriert und mit Chloroform gut ausgewaschen. Ausb. 3.5 g (56%). Dieser Komplex wurde ohne weitere Charakterisierung mit konz. *Ammoniak* in *2,4-Diphenyl-6-p-tolyl-s-triazin (XXIV)* übergeführt. Schmp. 195° (Lit. 19): 199–200°).

12. *Bis-[2,4,6-triphenyl-pyrylium]-hexachlorostannat (XVII, R = C₆H₅) aus β-Chlor-β-phenyl-propiofenon (XXV)*: 4.9 g (0.02 Mol) *XXV* und 2.05 g (0.02 Mol) *Phenylacetylen* wurden in 15 ccm absol. Chloroform bei 0° mit 5.2 g (0.02 Mol) *Zinn(IV)-chlorid* versetzt. Nach 30 Min. wurden die gebildeten Kristalle abfiltriert und gut mit absol. Chloroform nachgewaschen. Ausb. 3.8 g (40%); Schmp. 291–297° (Zers.). Die Verbindung ist mit der unter 7. beschriebenen identisch (IR-Spektren).

13. *2,4,6-Triphenyl-4H-1,3-oxazinium-pentachlorostannat (XXVIIIa, X[⊖] = SnCl₅[⊖])*: 4.9 g *XXV* (0.02 Mol) und 2.05 g *Benzonitril* (0.02 Mol) wurden in 20 ccm absol. Chloroform mit 5.12 g *Zinn(IV)-chlorid* (0.02 Mol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 1 Stde. gerührt, das Reaktionsprodukt abfiltriert und gut mit Chloroform gewaschen. Ausb. 7.8 g (64%); Schmp. 204° (unter Gasentwicklung), hellgelbe Kristalle.

C₂₂H₁₈NO[SnCl₅] (608.4) Ber. Cl 29.15 N 2.30 Gef. Cl 29.46 N 2.31

14. *4,6-Diphenyl-2-[p-chlor-phenyl]-4H-1,3-oxazinium-pentachlorostannat (XXVIIIb, X[⊖] = SnCl₅[⊖])*: 4.9 g *XXV* (0.02 Mol) und 2.75 g *p-Chlor-benzonitril* in 15 ccm absol. Chloroform wurden unter Rühren mit 5.2 g *Zinn(IV)-chlorid* versetzt. Nach ca. 1 Stde. fiel ein gelber Niederschlag aus, der nach weiteren 2 Stdn. abfiltriert und mit Chloroform gewaschen wurde. Ausb. 6.7 g (52%), gelbe Kristalle. Schmp. 190° (Zers.).

C₂₂H₁₇ClNO[SnCl₅] (642.8) Ber. Cl 33.15 N 2.18 Gef. Cl 33.68 N 2.28

15. *Bis-[2-methylmercapto-4,6-diphenyl-4H-1,3-oxazinium]-hexachlorostannat (XXVIIIc, X[⊖] = 1/2 SnCl₆^{2⊖})*: 4.9 g *XXV* (0.02 Mol) und 1.5 g *Methylrhodanid* wurden in 15 ccm absol. Chloroform mit 2.86 g *Zinn(IV)-chlorid* (0.011 Mol) versetzt und gerührt. Nach 20–30 Min. fiel ein gelborangefarbener Niederschlag aus. Er wurde nach einer Stde. abfiltriert und mit Chloroform gut ausgewaschen (7.2 g). Die Substanz wurde mit absol. Acetonitril versetzt und über Nacht stehengelassen. Das so gereinigte Reaktionsprodukt (6.2 g, 69%) bildete hellgelbe Kristalle vom Schmp. 170–180° (Zers.).

C₃₄H₃₂N₂O₂S₂[SnCl₆] (896.2) Ber. C 45.56 H 3.60 Cl 23.72 S 7.15
Gef. C 45.77 H 3.95 Cl 23.17 S 7.13

16. *2,4,6-Triphenyl-4H-1,3-oxazin (XXXIa)*: Aus *XXVIIIa* mit konz. *Ammoniak*. Aus Äthanol kamen 82% farblose Kristalle vom Schmp. 106°.

C₂₂H₁₇NO (311.4) Ber. C 84.86 H 5.52 N 4.49 Gef. C 84.60 H 5.52 N 4.46

17. *4,6-Diphenyl-2-[p-chlor-phenyl]-4H-1,3-oxazin (XXXIb)*: Wie unter 16. gewann man aus Äthanol 85% farblose Kristalle vom Schmp. 126°.

C₂₂H₁₆ClNO (345.8) Ber. C 76.40 H 4.66 N 4.05 Gef. C 76.60 H 4.83 N 4.17

18. *β-Benzoylamino-β-phenyl-propiofenon (XXX)*: 1.00 g *XXVIIIa* wurde 30 Min. mit Wasser gekocht, das Reaktionsprodukt in der Kälte abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.41 g (76%); Schmp. 152° (Lit. 28): 152°).

19. *Bis-[2,6-diphenyl-4H-1,3-oxazinium]-hexachlorostannat (XXXII, X[⊖] = 1/2 SnCl₆^{2⊖})*: 3.39 g *XXVI* (0.02 Mol) und 2.04 g *Phenylacetylen* (0.02 Mol) wurden in 50 ccm absol.

1.2-Dichlor-äthan bei 0° unter Rühren mit 5.2 g *Zinn(IV)-chlorid* (0.02 Mol) versetzt. Der sofort entstandene Niederschlag wurde nach 15 Min. abfiltriert und gut mit Chloroform gewaschen. Ausb. 8 g (99%); Schmp. 230–232°.

$C_{32}H_{28}N_2O_2]SnCl_6$ (804.0) Ber. C 47.80 H 3.51 Cl 26.47 N 3.49
Gef. C 47.80 H 3.65 Cl 26.76 N 3.55

Aus wäßr. Dimethylformamidlösung fällte *Natriumperchlorat* mit einer Spur Perchlorsäure das entspr. *Perchlorat*. Schmp. 208–211° (Zers.).

$C_{16}H_{14}NO]ClO_4$ (335.7) Ber. C 57.23 H 4.21 Cl 10.57 N 4.17
Gef. C 57.17 H 4.28 Cl 10.57 N 4.05

20. *2.6-Diphenyl-4H-1.3.5-oxdiazinium-pentachlorostannat (XXXIV)*: 3.39 g *XXVI* (0.02 Mol) und 2.06 g *Benzonitril* (0.02 Mol) wurden in 20 ccm absol. 1.2-Dichlor-äthan mit 5.2 g *Zinn(IV)-chlorid* (0.02 Mol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rückfluß gekocht. Nach 5 Stdn. Reaktionszeit war aus der anfänglich klaren Lösung ein dicker, farbloser Niederschlag ausgefallen, der nach Abkühlen abfiltriert und gut mit heißem Chloroform ausgewaschen wurde. Ausb. 4.1 g (39%). Schmp. 210–216° (Zers.).

Infolge der außerordentlichen Instabilität dieser Verbindung gegenüber Spuren von Wasser, war bei allen Umwandlungsversuchen dieser Verbindung nur das Hydrolysenprodukt *Methylen-bis-benzamid (XXXV)* isolierbar. Schmp. 222° (Lit.³¹): 218–221°.