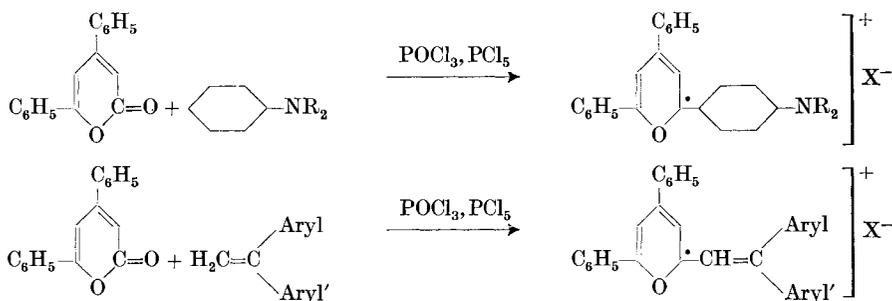


1. Beitrag zur Kenntnis der Pyryliumsalze

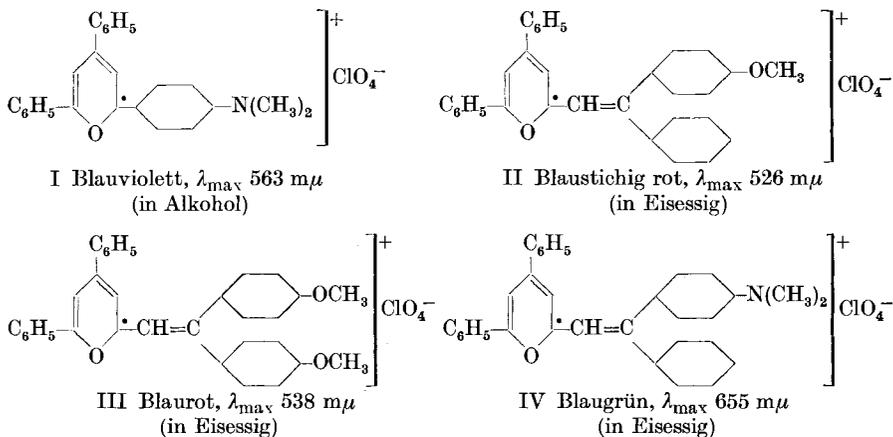
von R. Wizinger, A. Grüne und E. Jacobi.

(14. X. 55.)

Schon vor einer längeren Reihe von Jahren (1936) stellte der eine von uns gemeinsam mit Frl. Dr. A. Grüne fest, dass sich 4,6-Diphenyl- α -pyron bei Anwendung eines Gemisches von Phosphorochlorid und Phosphorpentachlorid als Kondensationsmittel mit tertiären aromatischen Aminen und α, α -Diaryläthylenen zu Pyryliumfarbsalzen¹⁾ umsetzen lässt:

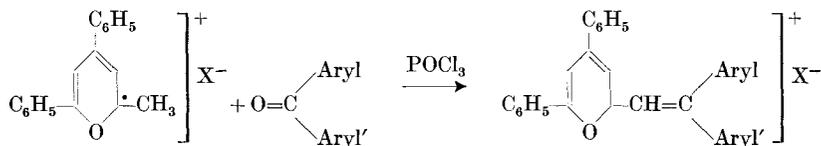


So wurde mit Dimethylanilin Verbindung I, mit Anisylphenyläthylen Verbindung II, mit Dianisyläthylen Verbindung III und mit Dimethylaminodiphenyläthylen Verbindung IV erhalten.



¹⁾ Aus Gründen der Raumersparnis geben wir im folgenden nur Carbeniumextremformeln an. Auf die Mesomerie zwischen Carbenium- und Oxoniumgrenzzuständen usw. braucht wohl nicht besonders hingewiesen zu werden. Die Carbeniumformeln sind für die Systematik und die Ableitung einer Reihe wichtiger Reaktionen zweckmässiger als die nur unter konsequenter Benutzung von Elektronenformeln wiedergebarten Oxoniumsymbole.

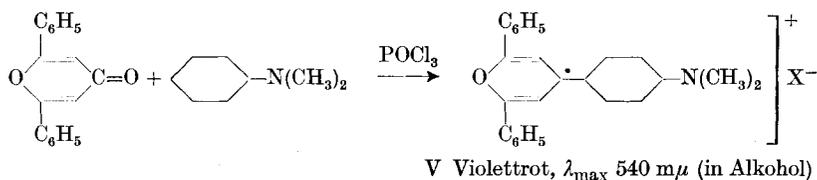
Die Farbsalze II, III und IV waren kurz zuvor von *A. Bellefontaine* noch auf einem anderen Wege dargestellt worden, nämlich durch Kondensation von 2-Methyl-4,6-diphenyl-pyryliumsalz mit 4-Methoxy-, 4,4'-Dimethoxy- und 4-Dimethylamino-benzophenon in Phosphorochlorid:



Diese Methode besitzt einen sehr breiten Anwendungsbereich²⁾.

In Farbsalz I begegnete uns zum ersten Mal ein Triarylpyryliumsalz mit einer Dimethylaminogruppe als Auxochrom. Der auxochromfreie Grundkörper, das 2,4,6-Triphenylpyryliumperchlorat, ist nur hellgelb mit λ_{max} 410 μ (in Eisessig). Die Dimethylaminogruppe ruft demnach den auffallend starken bathochromen Effekt von 153 $m\mu$ hervor. Das Triphenylpyryliumion spricht also auf Auxochrome sehr empfindlich an. Auch bei Farbsalz IV tritt das starke Ansprechen auf die eine Dimethylaminogruppe eindrucksvoll in Erscheinung; der entsprechende auxochromfreie Grundkörper ist nur orangegelb²⁾.

Im Rahmen einer Untersuchung über die Umwandlung von Pyryliumfarbsalzen in Pyridiniumfarbstoffe³⁾ erhielt *E. Jacobi* durch Kondensation von 2,6-Diphenyl- γ -pyron mit Dimethylanilin in Phosphorochlorid das mit I isomere Farbsalz V, bei dem sich die Dimethylaminogruppe im γ -ständigen Benzolring befindet:



Es verdient bemerkt zu werden, dass hier der bathochrome Effekt der Dimethylaminogruppe etwas geringer ist; immerhin beträgt er noch 130 $m\mu$.

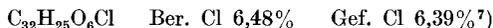
Vorversuche haben gezeigt, dass auch noch weitere Komponenten sich mit Diphenyl- α - bzw. - γ -pyron kondensieren lassen.

Da die Herstellung des Diphenyl- γ -pyrons uns relativ umständlich erschien, suchten wir nach einer bequemeren Synthese für das Farbsalz V. *W. Dilthey* hat erstmals Triphenylpyryliumsalz dargestellt durch Einwirkung von Eisenchlorid und Essigsäureanhydrid

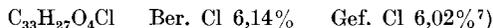
²⁾ *A. Bellefontaine*, Diss. Bonn 1935; DRP 734 920 (Erfinder *R. Wizinger* und *A. Bellefontaine*).

³⁾ *E. Jacobi*, Diss. Universität Zürich 1943.

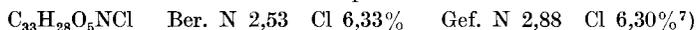
Eingiessen in Wasser. Ausgeschiedenen Farbstoff in Eisessig lösen, 1,5 cm³ 70-proz. Überchlorsäure zutropfen. Umkristallisieren aus Eisessig. — Rote, goldglänzende Nadelchen. Zersp. ca. 242^o.



III. 2- $[\beta, \beta$ -Dianisyl-vinyl]-4,6-diphenyl-pyryliumperchlorat. Analog II aus 2,5 g Diphenyl- α -pyron und 2,4 g Dianisyläthylen. — Rote, metallischglänzende Blättchen. Zersp. ca. 239^o.



IV. 2- $[\beta$ -Dimethylaminophenyl- β -phenyl-vinyl]-4,6-diphenyl-pyryliumperchlorat. Kondensation von 2,5 g Diphenyl- α -pyron mit 2,3 g Dimethylaminodiphenyläthylen analog II. Erhitzungsdauer 3 Std. Nach dem Zersetzen mit Wasser Natriumacetat zugeben bis zum Farbumschlag nach Grün. Ausgeschiedenen Farbstoff in Eisessig lösen, Überschlorsäure (70-proz.) zusetzen bis Lösung gelb geworden ist, eisäuriges grünes Perchlorat mit Wasser ausfällen. Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid. — Rotschimmernde Nadeln. Zersp. ca. 243^o.

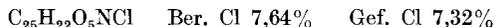


V. 4-Dimethylaminophenyl-2,6-diphenyl-pyryliumperchlorat. a) 10 g Diphenyl- γ -pyron⁸⁾, 8 g Dimethylanilin und 15 g Phosphoroxychlorid 20 Min. auf dem Wasserbad erhitzen. Reaktionsgemisch in 100 cm³ Eisessig aufnehmen und in eine Lösung von 5 g Natriumperchlorat in 100 cm³ Wasser eintragen. Niederschlag mit wenig Alkohol auswaschen. Umkristallisieren aus Alkohol oder Eisessig.

b) 10 g Dimethylaminobenzalacetophenon⁹⁾, 10 g Acetophenon und 20 g konz. Schwefelsäure 7 Std. auf dem Wasserbad erhitzen. In rund 100 cm³ Alkohol aufnehmen; Perchlorat mit Überchlorsäure ausfällen. Umkristallisieren wie unter a).

c) 7,5 g Dimethylaminobenzaldehyd, 20 g Acetophenon und 30 g konz. Schwefelsäure wie unter b) angegeben behandeln. Umkristallisieren wie unter a).

Schöne, violettglänzende Nadelchen. Bei 300^o noch nicht geschmolzen.



Zusammenfassung.

Diphenyl- α - bzw. - γ -pyron lassen sich mit tertiären aromatischen Aminen und mit Diaryläthylenen zu Farbsalzen der Pyryliumreihe kondensieren. Erstmalig werden Triphenylpyryliumsalze mit einer Dimethylaminogruppe als Auxochrom beschrieben. Der bathochrome Effekt der Dimethylaminogruppe ist hier auffallend stark. Für die Darstellung des 4-Dimethylaminophenyl-2,6-diphenyl-pyryliumsalzes wird ein besonders einfaches Verfahren angegeben.

Institut für Farbenchemie der Universität Basel.

⁷⁾ Analyse aus Diss. *A. Bellefontaine*.

⁸⁾ *D. Vorländer & G. A. Meyer*, Ber. deutsch. chem. Ges. **45**, 3356 (1912).

⁹⁾ *Fr. Sachs & W. Lewin*, Ber. deutsch. chem. Ges. **35**, 3576 (1902).