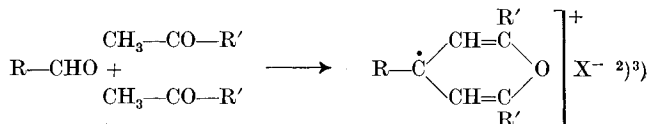


## 2. Über ein einfaches Verfahren zur Darstellung von Triarylpyryliumsalzen

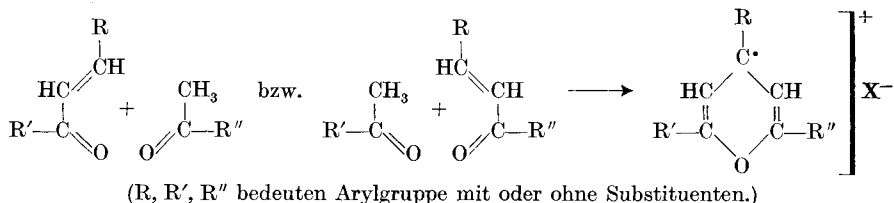
von R. Wizinger, S. Losinger und P. Ulrich.

(14. X. 55.)

In der voranstehenden Abhandlung<sup>1)</sup> wurde eine einfache Methode zur Darstellung von 4-Dimethylaminophenyl-2,6-diphenylpyryliumperchlorat beschrieben. Da uns die substituierten Triarylpyryliumsalze, insbesondere diejenigen mit dem Auxochrom –N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, aus farbtheoretischen Gründen recht interessant erschienen, war es angezeigt, diese Methode auf ihre Anwendungsbreite zu prüfen. Bei positivem Verlauf sollten aus 1 Mol eines aromatischen Aldehyds und 2 Mol eines Acetophenons symmetrische Pyryliumsalze entstehen:

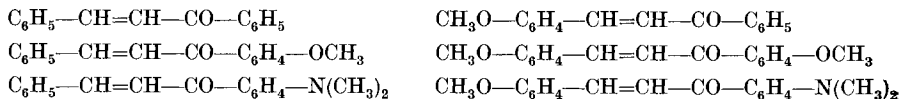


Aus 1 Mol eines Acetophenons und 1 Mol eines Chalkons sollten sowohl symmetrische wie unsymmetrische Produkte erhältlich sein, wobei für die unsymmetrischen zwei Wege denkbar sind:



Frl. *Sylvia Losinger* wandte die Methode an auf Ausgangsmaterialien mit den Gruppen Phenyl-, p-Methoxyphenyl- und p-Dimethylaminophenyl.

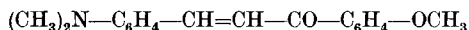
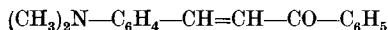
Ausser Benzaldehyd, Anisaldehyd, Dimethylaminobenzaldehyd und Acetophenon, p-Methoxyacetophenon, Dimethylaminoacetophenon wurden also noch benötigt die aus diesen Komponenten erhältlichen Chalkone:



<sup>1)</sup> Helv. **39**, 1 (1956).

<sup>2)</sup> Zur Anwendung von Carbeniumextremformeln siehe Fussnote 1, S. 1.

<sup>3)</sup> Über den mutmasslichen Mechanismus der Synthese siehe S. 3.



Von diesen Substanzen war das an letzter Stelle genannte Tetramethyldiaminochalkon noch nicht bekannt. Es entsteht in glatter Reaktion aus äquimolekularen Mengen Dimethylaminobenzaldehyd und Dimethylaminoacetophenon in Alkohol bei Gegenwart von etwas Alkali. Es bildet glänzende orangegelbe Blättchen vom Smp. 157°. Die grünstichig gelbe Lösung in Alkohol zeigt  $\lambda_{\text{max}}$  421 m $\mu$ . Dieses Chalkon ist das Mono-vinylen-homologe des *Michler'schen* Ketons ( $\lambda_{\text{max}}$  370 m $\mu$ <sup>4</sup>); der Vinylensprung beträgt hier also 51 m $\mu$ .

Nicht sehr erfreulich gestaltet sich die Gewinnung des Dimethylaminoacetophenons. *H. Staudinger*<sup>5</sup>) erhielt es durch Erhitzen von Dimethylanilin mit viel Essigsäureanhydrid und Chlorzink in einer Ausbeute von 3%. Durch Abänderung der Gewichtsverhältnisse und Einhaltung einiger Vorsichtsmassregeln (s. exper. Teil) gelang es, die Ausbeute auf den immer noch bescheidenen Betrag von 9–10% (bezogen auf Dimethylanilin) zu steigern.

Von den eben aufgezählten Grundsubstanzen aus erschien nun die Synthese von 18 Triarylpyryliumsalzen denkbar: Zunächst die des unsubstituierten 2,4,6-Triphenylpyryliumsalzes, dann die von je 5 Pyryliumsalzen mit p-ständigen CH<sub>3</sub>O- oder (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-Gruppen und schliesslich die von 7 Mischtypen. Alle 18 Fälle haben sich realisieren lassen.

Die Komponenten wurden auf dem Wasserbad mit konz. Schwefelsäure so lange erwärmt, bis eine Probe in Alkohol einen reinen Farbton ergab; dann wurde das Reaktionsgemisch in Alkohol aufgenommen und das Sulfat in das schwerer lösliche Perchlorat umgewandelt. *Frl. Losinger* beobachtete auch, dass in einigen Fällen Phosphoroxychlorid der Schwefelsäure vorzuziehen ist.

*P. Ulrich* hat dann diese letztere Methode weiter ausgearbeitet und gefunden, dass ganz allgemein der Zusatz von wenig Selen günstig wirkt. Es gelang so, in 13 Fällen die Ausbeuten zu verbessern. Das Selen dürfte – vielleicht über SeO<sub>2</sub> hinweg – die Oxydation beschleunigen<sup>6</sup>).

Das Triphenylpyryliumsalz und seine 5 p-Methoxyderivate sind in den Jahren 1917–1921 schon von *W. Dilthey*<sup>7</sup>) auf etwas weniger einfache Weise in Form der Eisenchloriddoppelsalze oder der Pikrate isoliert worden, doch waren die Absorptionsmaxima nicht gemessen worden.

<sup>4</sup>) *E. Grandmougin & S. Favre-Ambrumyan*, Ber. deutsch. chem. Ges. **47**, 2127 (1914).

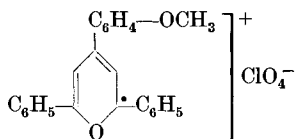
<sup>5</sup>) *H. Staudinger*, Liebigs Ann. Chem. **384**, 123 (1911).

<sup>6</sup>) *R. E. Schmidt* hat das Selen als Sauerstoffüberträger mit Erfolg in die Anthrachinonchemie eingeführt.

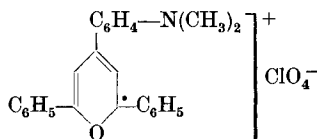
<sup>7</sup>) *W. Dilthey*, J. prakt. Chem. [2] **94**, 53 (1916); **95**, 107 (1917); Ber. deutsch. chem. Ges. **52**, 1195 (1919); **53**, 252 (1920); **54**, 825 (1921).

Das 2,4,6-Triphenylpyryliumperchlorat (I), der Grundkörper der ganzen Klasse, löst sich in Alkohol mit hellgelber Farbe und besitzt im UV. eine starke Bande mit Maximum bei rund 360 m $\mu$  und eine zweite, etwas schwächere, ins Sichtbare hineinragende Bande mit Maximum bei rund 410 m $\mu$ . Im folgenden wird stets nur das langwellige Maximum notiert; die Angaben für Farbton und  $\lambda_{\max}$  beziehen sich überall auf alkoholische Lösungen.

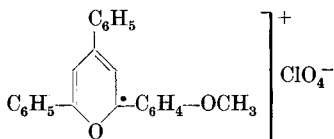
Stellen wir zunächst die Salze mit CH<sub>3</sub>O-Gruppen den neuen Farbsalzen mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-Gruppen gegenüber:



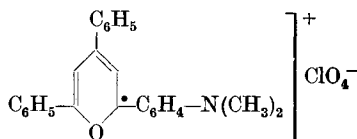
II Grünstichig gelb  
 $\lambda_{\max}$  418 m $\mu$



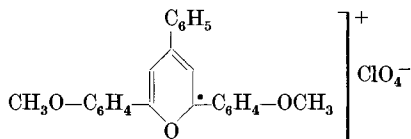
VII Violetrot  
 $\lambda_{\max}$  540 m $\mu$



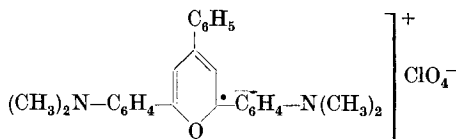
III Orangegelb  
 $\lambda_{\max}$  454 m $\mu$



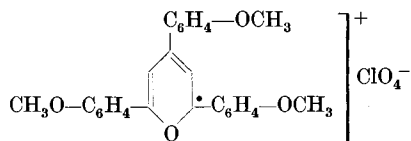
VIII Blauviolett  
 $\lambda_{\max}$  563 m $\mu$



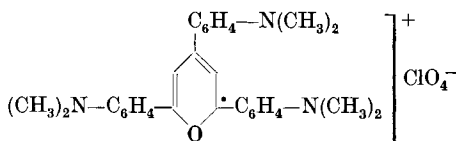
IV Gelborange  
 $\lambda_{\max}$  478 m $\mu$



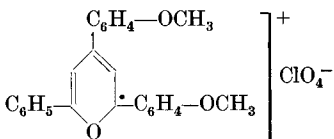
IX Blaugrün  
 $\lambda_{\max}$  615 m $\mu$



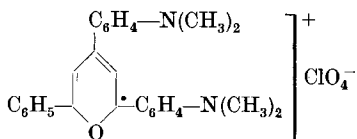
V Orangegelb  
 $\lambda_{\max}$  420 (ca. 460?) m $\mu$



X Rotviolett  
 $\lambda_{\max}$  533 (ca. 570?) m $\mu$



VI Gelb  
 $\lambda_{\max}$  416 (ca. 450?) m $\mu$



XI Rotviolett  
 $\lambda_{\max}$  578 m $\mu$

Zunächst sei auf die keineswegs selbstverständliche Tatsache aufmerksam gemacht, dass bei den Farbsalzen mit nur einem Auxo-

chrom dieses im  $\gamma$ -ständigen Benzolring weniger stark bathochrom wirkt als im  $\alpha$ -ständigen. Weitaus die tiefste Farbe besitzen die beiden Verbindungen IV und IX mit je einem Auxochrom in den 2- und 6-ständigen ( $\alpha, \alpha'$ -)Phenylgruppen. Einführung eines dritten gleichen Auxochroms in den 4-ständigen ( $\gamma$ -)Ring bringt einen beachtlichen hypsochromen Effekt mit sich (V und X).

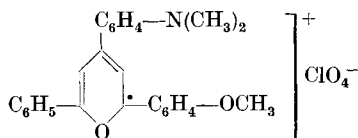
Man denkt hier sofort an die vieldiskutierte hypsochrome Wirkung des dritten Auxochroms beim Übergang vom Malachitgrün zum Kristallviolett. In der Pyryliumreihe liegen die Verhältnisse aber etwas komplizierter, weil hier der Ausgleich der Elektronendichte auf mehreren nicht identischen Wegen erfolgen kann. Eine eingehendere Erörterung möge an dieser Stelle noch unterbleiben. Es seien hier nur die Hauptregeln herausgestellt.

Die beiden Farbsalze mit Auxochromen in den 2- und 4-ständigen ( $\alpha, \gamma$ -)Benzolkernen sind wesentlich heller farbig als die 2,6-( $\alpha, \alpha'$ -)Isomeren (VI, XI bzw. IV, IX).

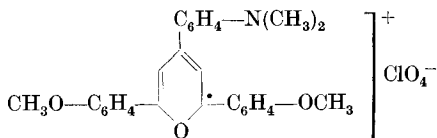
Bei einigen Farbsalzen zeigt die Absorptionsbande auf dem nach langen Wellen absteigenden Ast eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Schulter. Es ist also hier noch -- mindestens -- ein schwächeres langwelliges Maximum wirksam. Die hierfür (in Klammern) angegebenen Zahlen sind naturgemäss nur als ganz grobe Schätzungen zu werten. An den ausgesprochenen Regeln ändert dieses Phänomen aber nichts.

Wie bereits in der voranstehenden Mitteilung betont wurde, spricht das Triphenylpyrylium ausserordentlich stark auf die Dimethylaminogruppe an. Die Triphenylpyryliumsalze mit Methoxygruppen sind nur grünstichig gelb bis gelborange; diese unauffälligen Unterschiede haben denn auch bisher nicht zu farbtheoretischen Untersuchungen angeregt. Bei den Verbindungen mit Dimethylaminogruppen treten intensive, klare Farbtöne von Blaurot bis Blaugrün auf. Die Unterschiede springen in die Augen. Interessanterweise herrscht aber zwischen beiden Reihen völlige Analogie.

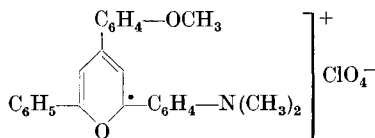
Bei den Mischtypen



XII Violetrot  
 $\lambda_{\text{max}} 542 \text{ m}\mu$



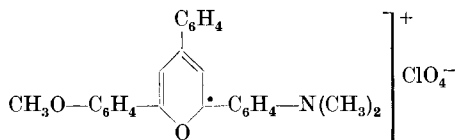
XIII Blaurot  
 $\lambda_{\text{max}} 539 \text{ m}\mu$



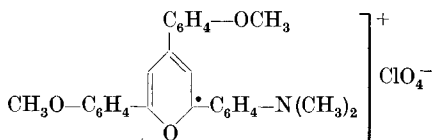
XIV Violett  
 $\lambda_{\text{max}} 564 \text{ m}\mu$

hat die Einführung von  $\text{CH}_3\text{O}$ -Gruppen keinen wesentlichen Einfluss auf die Lage des Hauptmaximums zur Folge.

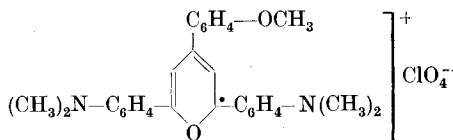
Befindet sich jedoch eine  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe im 2-ständigen Benzolring und eine  $\text{CH}_3\text{O}$ -Gruppe das Maximum rund ebenso stark nach längeren Wellen wie eine zweite Dimethylaminogruppe. Das Farbsalz XV ist grün mit  $\lambda_{\text{max}}$  615  $\text{m}\mu$ . Bringen wir nun in den 4-ständigen Benzolring ebenfalls eine Methoxygruppe, so tritt ein mässiger hypsochromer Effekt auf (XVI) und ebenso, wenn wir die gleiche Substitution bei der 2,6-Bisdimethylaminophenyl-Verbindung vornehmen (XVII):



XV Grün  
 $\lambda_{\text{max}}$  615  $\text{m}\mu$

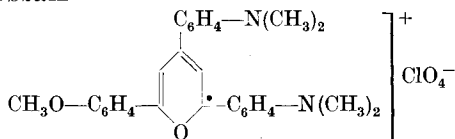


XVI Grün  
 $\lambda_{\text{max}}$  rund 600  $\text{m}\mu$



XVII Blaustichig grün  
 $\lambda_{\text{max}}$  rund 607  $\text{m}\mu$

Sehr stark wird aber die Wirkung des dritten Auxochroms, wenn wir statt der  $\text{CH}_3\text{O}$ -Gruppe  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ - in den 4-ständigen Phenylrest bringen. Das Farbsalz



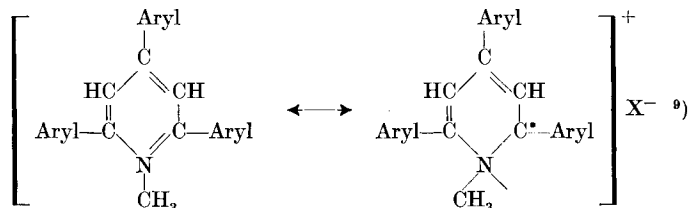
XVIII Rotviolett  
 $\lambda_{\text{max}}$  534 (ca. 570?)  $\text{m}\mu$

ist demjenigen mit drei Dimethylaminogruppen (X) sehr ähnlich. Beide lösen sich in Alkohol rotviolett, die Maxima liegen nahezu an der gleichen Stelle, und in beiden Fällen zeigt der nach längeren Wellen abfallende Kurvenast eine Schulter.

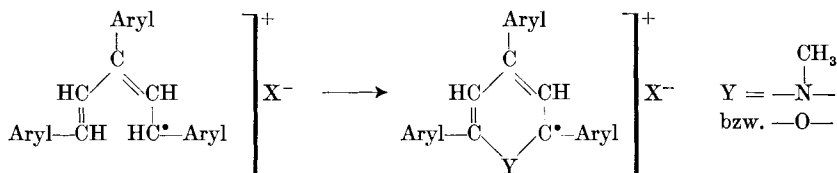
Bereits 1911 hatte *A. v. Baeyer*<sup>8)</sup>, der Entdecker der Pyrylium-salze, gezeigt, dass sich dieselben mit Ammoniak bequem in Pyridine und mit primären Aminen in Pyridiniumsalze umwandeln lassen. Die Pyridiniumsalze mit Phenyl- oder Anisylgruppen in 2,4,6-Stellung sind praktisch farblos. Dieser Umstand sowie die allgemein übliche Formulierung als „quaternäre Ammoniumsalze“ liess sie weder chemisch noch farbtheoretisch besonders interessant erscheinen. Ver-

<sup>8)</sup> Liebigs Ann. Chem. **384**, 208 (1911).

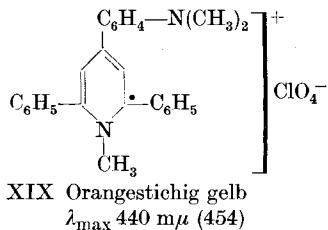
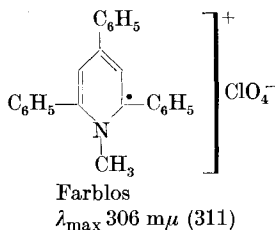
gegenwärtigt man sich jedoch, dass wir es bei den Pyridiniumsalzen mit einer Mesomerie zwischen Imonium- und Carbeniumformen zu tun haben, z. B.:



so erscheinen die Triarylpseudopyridiniumsalze als Abkömmlinge der Divinylenhomologen der Triphenylmethanfarbstoffe mit Ringschluss durch  $-\text{N}(\text{CH}_3)-$  oder ähnliches in 1,5-Stellung und die Triarylpseudopyryliumsalze als solche mit Ringschluss durch  $-\text{O}-$ :



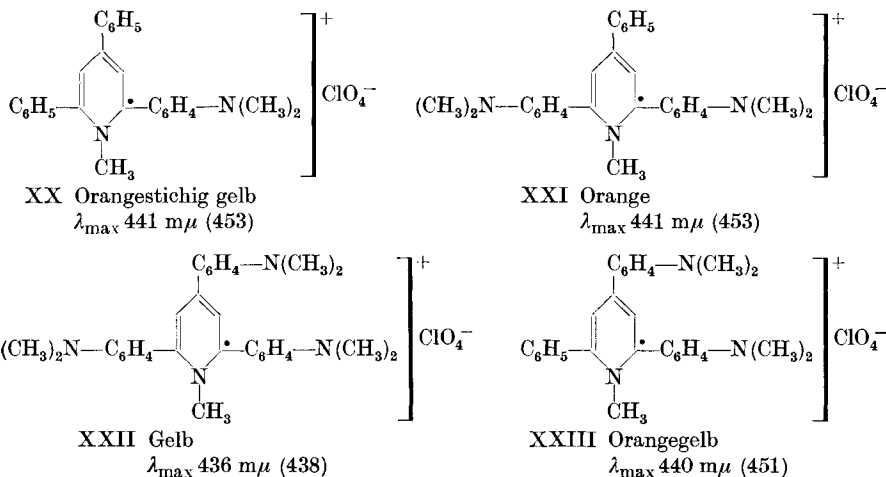
Damit ist sofort eine Problemstellung über die optische und chemische Wirkung des Ringschlusses durch verschiedene Gruppen gegeben. Aus diesem Grunde haben wir denn auch unsere neuen Pseudopyryliumsalze mit Dimethylaminogruppen in Pseudopyridiniumsalze überführt. Es ist leicht, mehrere analoge Reihen darzustellen. Wir beschränken uns an dieser Stelle auf die mit Methylamin gewonnenen Verbindungen mit  $-\text{N}(\text{CH}_3)-$  Ringschluss. In Klammern angegeben seien auch die Maxima der mit Anilin erhältlichen N-Phenylpseudopyridiniumsalze zur Verdeutlichung der Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe<sup>10)</sup>. Sämtliche Angaben beziehen sich wiederum auf alkoholische Lösungen<sup>11)</sup>.



<sup>9)</sup> Der Einfachheit halber sind die anderen Grenzformeln weggelassen. Pseudopyridiniumsalze sind keine Ammonium-, sondern Imoniumsalze. Strenggenommen sollte man die Bezeichnung „Ammoniumsalz“ nur auf Verbindungen des Typs  $\text{NR}_4]^+\text{X}^-$  anwenden.

<sup>10)</sup> Die Beschreibung der auxochromfreien Pseudopyridiniumsalze, der Anisylverbindungen, der Mischtypen usw. soll an anderer Stelle erfolgen.

<sup>11)</sup> Da in einigen Fällen die Maxima nicht sehr steil sind, enthalten die Werte eine geringfügige Unsicherheit.



Gegenüber dem Triphenylpyryliumperchlorat (I) beobachten wir beim N-Methyl-triphenylpyridiniumperchlorat einen hypsochromen Effekt von stark 100 m $\mu$ . Dann fällt auf, dass bei den Pyridiniumsalzen mit Dimethylaminogruppen die Farbtöne und die Lage der langwelligen Maxima nur eine sehr geringe Variationsbreite aufweisen. Die Farbtöne schwanken zwischen Gelb und Orange, die Maxima pendeln geringfügig um 440 m $\mu$  (bei den N-Phenylverbindungen zwischen 438 und 454 m $\mu$ ). In der Pyryliumreihe dagegen hatten wir den breiten Spielraum zwischen Blaurot und Blaugrün und zwischen rund 535 und 615 m $\mu$ .

In der Pyryliumreihe hatte die erste Dimethylaminogruppe bei Einführung in einen  $\alpha$ -ständigen Kern einen bathochromen Effekt von 153 m $\mu$ , bei Einführung in den  $\gamma$ -ständigen Kern einen solchen von 130 m $\mu$  zur Folge. In der Pyridiniumreihe aber ist die Wirkung auf die Lage des Maximums in beiden Fällen rund 135 m $\mu$ . In der Pyryliumreihe liegen die Maxima der Verbindungen mit 2 Dimethylaminogruppen bei immerhin beachtlich längeren Wellen als bei den Mono-dimethylkörpern; beim 2,6-Isomeren hat die zweite Dimethylaminogruppe den Effekt von + 51 m $\mu$  zur Folge, und die subjektive Farbe vertieft sich von Blauviolett nach Blaugrün (VIII und IX). In der Pyridiniumreihe hat in allen Fällen die zweite Dimethylaminogruppe nur einen sehr geringfügigen Einfluss auf die Lage des Maximums. Einen ähnlichen Befund hatten *R. Wizinger & K. Wagner* schon bei Distyryl-pyrylium- und -pyridiniumsalzen festgestellt<sup>12)</sup>. Die dritte Dimethylaminogruppe wirkt in Übereinstimmung mit der Pyryliumreihe hypsochrom, aber der Effekt ist nur gering: rund – 5 m $\mu$  bei den N-Methyl- und rund – 15 m $\mu$  bei den N-Phenylpyridiniumsalzen.

<sup>12)</sup> Helv. 34, 2290 (1951).

Trotzdem also bei allen 5 Triphenylpyridiniumsalzen mit Dimethylaminogruppen die langwelligen Maxima nahe beieinander liegen, gelten doch, wenigstens in grossen Zügen, die gleichen Regeln wie in der Piryliumreihe. Deutlicher als in der Lage der Maxima kommt dies im gesamten Kurvenverlauf und in den subjektiven Farben zum Ausdruck. So ist die Lösung der  $\alpha$ -Mono-dimethylamino-Verbindung orangestichig gelb (XX), die der  $\alpha, \alpha'$ -Bis-dimethylamino-Verbindung orange (XXI), die der Tris-dimethylamino-Verbindung nur gelb (XXII)<sup>13)</sup>.

Piryliumsalze sind hydrolysenempfindlicher als N-Alkylpyridiniumsalze; sie lagern leichter Hydroxylionen an den C-Atomen in  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -Stellung an. In den Piryliumsalzen sind diese C-Atome also stärker elektronenaffin; sie stehen dem Carbeniumzustand etwas näher als in den Pyridiniumsalzen. Es zeigt sich darin, dass die unbesetzten Elektronen des Stickstoffs stärker anteilig werden können als diejenigen des Sauerstoffs. In den Pyridiniumsalzen ist die Bindung zwischen N und C dem Doppelbindungszustand näher als diejenige zwischen O und C in den Piryliumsalzen. Je mehr sich in einem Sechsering die Bindung zwischen dem Heteroatom und einem benachbarten C-Atom dem Doppelbindungszustand nähert, um so mehr nimmt das System Benzolcharakter an, um so geringer wird damit der Elektronenmangel und damit auch die chromophore Wirksamkeit der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Atome. Hand in Hand damit wird die Elektronenverteilung immer symmetrischer, und um so ähnlicher werden die isomeren Farbsalze. Es erscheint uns wünschenswert, den Einfluss der ringschliessenden Gruppe noch an anderen Reihen zu prüfen, um festzustellen, ob diese Betrachtungsweise Allgemeingültigkeit hat.

### Experimenteller Teil.

Dimethylaminoacetophenon. In einen 2,5-l-Rundkolben gibt man 240 g Dimethylanilin und 200 g Essigsäureanhydrid und trägt unter Schütteln in kleinen Anteilen 200 g Chlorzink ein. Das Ganze wird 5 Std. zum leichten Sieden erhitzt, wobei es sich erst blaugrün und dann schwarz färbt. Aus dem noch heissen Gemisch wird der grösste Teil des unverbrauchten Dimethylanilins und Essigsäureanhydrids mit Wasserdampf übergetrieben. Wegen der Wasserdampflichkeit des Dimethylaminoacetophenons darf das Volumen des Destillats ca. 1 l nicht übersteigen. Ferner ist darauf zu achten, dass sich im Destillationskolben so viel Wasser kondensiert, dass die Flüssigkeitsmenge mindestens 1 l beträgt. Nach dem Erkalten wird in mehreren Portionen mit 2,5 l Äther ausgeschüttelt. Nach Trocknung mit Natriumsulfat wird der Äther abdestilliert und der Rückstand im Säbelkolben bei 2 mm fraktioniert. Der Hauptanteil geht von 125–130° über und erstarrt beim Abkühlen. Aus dem Vor- und Nachlauf können noch einige Gramm mit Petroläther gefällt werden. Umkristallisieren aus Benzol und Petroläther. Farblose Blättchen vom Smp. 105–106°. Ausbeute an reinem Produkt 29 g.

4,4'-Bis-dimethylamino-chalkon. 3 g Dimethylaminobenzaldehyd und 3,2 g Dimethylaminoacetophenon in wenig Alkohol heiss lösen. Einige Tropfen alkoholische

<sup>13)</sup> Die Untersuchung des Einflusses von Zahl und Stellung der Auxochrome auf die Intensität muss einer besonderen Studie vorbehalten bleiben.



Kalilauge zugeben und 3 Min. zum Sieden erhitzen (Farbumschlag nach Orange). Ausfällen mit Wasser. Umkristallisieren aus Alkohol. Ausbeute 5,2 g. Gelbe Nadeln. Smp. 157°.

$C_{19}H_{22}ON_2$  Ber. C 77,55 H 7,48% Gef. C 77,73 H 7,41%

I. 2,4,6-Triphenyl-pyrylium-perchlorat<sup>14)</sup>, 2,1 g Benzaldehyd, 4,8 g Acetophenon und 10 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure 1 Std. auf dem Wasserbad erwärmen. Vorsichtig in 50 cm<sup>3</sup> Alkohol aufnehmen, 2 cm<sup>3</sup> Überchlorsäure (70-proz.) zugeben. Nach beendeter Kristallisation absaugen. Umkristallisieren aus Alkohol. Gelbe Nadelchen. Smp. 271°.

II. 4-Anisyl-2,6-diphenyl-pyrylium-perchlorat. a) 2,8 g Anisaldehyd, 5 g Acetophenon und 7 cm<sup>3</sup> POCl<sub>3</sub> 2 Std. auf 50° erwärmen. Hauptteil des POCl<sub>3</sub> im Vakuum abdampfen. 100 cm<sup>3</sup> Alkohol zugeben; zum Sieden erhitzen. Von evtl. ungelöstem Rückstand abgiessen und zur heissen Lösung 2 cm<sup>3</sup> Überchlorsäure (70-proz.) zugeben. Nach einigen Std. absaugen. Umkristallisieren aus Alkohol.

b) 2,8 g Anisaldehyd mit 10 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure mischen: unter Kühlung 5 g Acetophenon zugeben. 7 Tage bei Zimmertemperatur stehenlassen. In 100 cm<sup>3</sup> Alkohol aufnehmen, erwärmen bis zur Lösung des Pyryliumsulfats, von harzigem Rückstand abfiltrieren. Dann weiter wie unter a). Feine orangegelbe Nadelchen. Smp. 257–258°.

III. 2-Anisyl-4,6-diphenyl-pyrylium-perchlorat. Aus 4,2 g Benzalacetophenon und 3 g Acetylanisol nach Vorschrift IIa. Rotorangefarbene Nadelchen. Smp. 236°.

IV. 2,6-Dianisyl-4-phenyl-pyrylium-perchlorat. Analog IIa oder IIb aus 2,1 g Benzaldehyd und 6,0 g Acetylanisol. Umkristallisieren aus Alkohol. Orangerote Nadeln. Smp. 274–275°.

V. 2,4,6-Trianisyl-pyrylium-perchlorat. Analog IIa oder IIb aus 2,8 g Anisaldehyd und 6,0 g Acetylanisol. Umkristallisieren aus Eisessig. Orangefarbene Nadeln. Smp. 256°.

VI. 2,4-Dianisyl-pyrylium-perchlorat. 5,1 g 4,4'-Dimethoxychalkon, 2,4 g Acetophenon und 3 cm<sup>3</sup> POCl<sub>3</sub> ½ Std. auf dem Wasserbad erhitzen. In 200 cm<sup>3</sup> Alkohol aufnehmen; bis zur Lösung erwärmen. Perchlorat mit 2 cm<sup>3</sup> Überchlorsäure (70-proz.) ausfällen. Umkristallisieren aus Alkohol. Orangefarbene Nadeln. Smp. 267–268°.

VII. 4-Dimethylaminophenyl-2,6-diphenyl-pyrylium-perchlorat. Darstellung siehe voranstehende Mitteilung, S. 3.

VIII. 2-Dimethylaminophenyl-4,6-diphenyl-pyrylium-perchlorat. a) Nach Vorschrift VI aus 4,2 g Chalkon und 3,3 g Dimethylaminoacetophenon.

b) 4,2 g Chalkon, 3,3 g Dimethylaminoacetophenon und 35 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure 1 Std. auf dem Wasserbad erhitzen. Aufnehmen in 350 cm<sup>3</sup> Alkohol. 2 cm<sup>3</sup> Überchlorsäure (70-proz.) zugeben. Farbsalz durch Wasserzusatz ausfällen. Umkristallisieren aus Alkohol.

Dunkelblaue glänzende Kriställchen. Identisch mit dem Kondensationsprodukt aus Diphenyl- $\alpha$ -pyron und Dimethylanilin, siehe S. 3.

IX. 2,6-Bis-dimethylaminophenyl-4-phenyl-pyrylium-perchlorat. 2,1 g Benzaldehyd, 6,6 g Dimethylaminoacetophenon und 20 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure ½ Std. auf dem Wasserbad erwärmen. Reaktionsgemisch in 250 cm<sup>3</sup> Alkohol aufnehmen. 2 cm<sup>3</sup> Überchlorsäure (70-proz.) zusetzen, Farbsalz mit Wasser ausfällen. Umkristallisieren aus Eisessig. Schwarzblaue Kriställchen. Bei 300° noch nicht geschmolzen.

$C_{27}H_{27}O_5N_2Cl$  Ber. C 65,52 H 5,46% Gef. C 65,23 H 5,35%

X. 2,4,6-Tris-dimethylaminophenyl-pyrylium-perchlorat. 5,9 g 4,4'-Bis-dimethylamino-benzalacetophenon, 3,3 g Dimethylaminoacetophenon oder 3,0 g Dimethylaminobenzaldehyd und 6,6 g Dimethylaminoacetophenon mit 25 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure 2½ Std. auf dem Wasserbad erhitzen. Reaktionsgemisch in Wasser aufnehmen; erwärmen, bis Lösung erfolgt ist. Farbsalz mit Natriumperchloratlösung ausfällen. Umkristallisieren aus Alkohol und Wasser. Dunkelviolette Kriställchen mit goldener Oberflächenglanz. Bis 300° noch nicht geschmolzen.

$C_{29}H_{32}O_5N_3Cl$  Ber. N 7,80% Gef. N 7,57%

<sup>14)</sup> Die Pyryliumsalze I–VI sind schon von *W. Dillthey*<sup>7)</sup> als Eisenchloriddoppelsalze oder als Pikrate, später z. T. als Perchlorate beschrieben worden. Von einer erneuten Analyse konnte daher Abstand genommen werden.

XI. 2,4-Bis-dimethylaminophenyl-6-phenyl-pyrylium-perchlorat. a) 5,0 g Dimethylaminobenzal-acetophenon und 3,0 g Dimethylaminoacetophenon oder 5,9 g 4,4'-Bis-dimethylamino-benzalacetophenon und 2,4 g Acetophenon in 20 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure 1 Std. auf dem Wasserbad erwärmen. Aufnehmen in 200 cm<sup>3</sup> Alkohol, 2 cm<sup>3</sup> Überchlorsäure zusetzen, Farbsalz mit Wasser ausfällen. Umkristallisieren aus Eisessig.

b) 5,0 g Dimethylaminobenzal-acetophenon, 3,0 g Dimethylaminoacetophenon mit 7 cm<sup>3</sup> Phosphoroxychlorid und 3 g Zinkchlorid 1 Std. auf dem Wasserbad erwärmen. Hauptteil des Phosphoroxychlorids im Vakuum abdampfen. Weitere Verarbeitung wie unter a).

Dunkelviolette, goldglänzende Nadeln. Bei 300° noch nicht geschmolzen.

$C_{27}H_{27}O_5N_2Cl$  Ber. C 65,52 H 5,46% Gef. C 65,27 H 5,51%

XII. 2-Anisyl-4-dimethylaminophenyl-6-phenyl-pyrylium-perchlorat. 5,0 g Dimethylaminobenzal-acetophenon, 3,0 g Acetylanisol, 5 cm<sup>3</sup> Phosphoroxychlorid und 0,2 g Selenpulver 1 ½ Std. auf dem Wasserbad erhitzen. Phosphoroxychlorid i. V. weg-dampfen. Reaktionsgemisch in 150 cm<sup>3</sup> Alkohol aufnehmen, zum Sieden erhitzen, filtrieren. 2 cm<sup>3</sup> Überchlorsäure (70-proz.) zugeben; Farbsalz mit Wasser ausfällen. Umkristallisieren aus Eisessig. Dunkelblaue Kristalle mit blauvioletter Oberflächenglanz. Bei 300° noch nicht geschmolzen.

$C_{26}H_{24}O_6NCl$  Ber. C 64,79 H 5,98% Gef. C 64,90 H 5,89%

XIII. 2,6-Dianisyl-4-dimethylaminophenyl-pyrylium-perchlorat. 3,0 g Dimethylaminobenzaldehyd, 6,0 g Acetylanisol, 5 cm<sup>3</sup> Phosphoroxychlorid und 0,2 g Selenpulver ½ Std. auf dem Wasserbad erhitzen. Aufarbeitung wie üblich, z. B. wie bei XII. Umkristallisieren aus Eisessig. Violette Kriställchen. Bei 300° noch nicht geschmolzen.

$C_{27}H_{26}O_7NCl$  Ber. C 63,34 H 5,08% Gef. C 63,43 H 4,91%

XIV. 2-Dimethylaminophenyl-4-anisyl-6-phenyl-pyrylium-perchlorat. 3,3 g Dimethylaminoacetophenon, 4,8 g Anisalacetophenon, 12 cm<sup>3</sup> Phosphoroxychlorid und 0,2 g Selenpulver 3 Std. auf dem Wasserbad erhitzen. Hauptteil des Phosphoroxychlorids im Vakuum abdampfen. Aufnehmen in 300 cm<sup>3</sup> Alkohol, zum Sieden erhitzen. Perchlorat mit 2 cm<sup>3</sup> Überchlorsäure (70-proz.) ausfällen. Umkristallisieren aus Alkohol und Wasser. Dunkelblaue Kriställchen. Bei 300° noch nicht geschmolzen.

$C_{26}H_{24}O_6NCl$  Ber. C 64,79 H 5,98% Gef. C 64,82 H 5,69%

XV. 2-Anisyl-4-phenyl-6-dimethylaminophenyl-pyrylium-perchlorat. 3,0 g Acetylanisol, 5,0 g Benzal-dimethylaminoacetophenon, 25 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure und 0,2 g Selenpulver 1 Std. auf dem Wasserbad erhitzen. Aufnehmen in 300 cm Alkohol, 2 cm<sup>3</sup> Überchlorsäure (70-proz.) zufügen. Farbsalz mit Wasser ausfällen. Rohprodukt mit Natriumacetatlösung auswaschen. Umkristallisieren aus Eisessig. Dunkelgrünes, mikrokristallines Pulver. Bei 300° noch nicht geschmolzen.

$C_{26}H_{24}O_6NCl$  Ber. C 64,74 H 5,98% Gef. C 64,49 H 5,91%

XVI. 2-Dimethylaminophenyl-4,6-dianisyl-pyrylium-perchlorat. 5,6 g Anisal-dimethylaminoacetophenon, 3,0 g Acetylanisol, 25 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure und 0,2 g Selenpulver 4 Std. auf dem Wasserbad erwärmen. Aufarbeiten wie bei XV. Umkristallisieren aus Alkohol. Dunkelblaues, feinkristallines Pulver. Bei 300° noch nicht geschmolzen.

$C_{27}H_{26}O_7NCl$  Ber. C 63,34 H 5,08% Gef. C 63,09 H 4,91%

XVII. 2,6-Bis-dimethylaminophenyl-4-anisyl-pyrylium-perchlorat. 2,8 g Anisaldehyd, 6,6 g Dimethylaminoacetophenon, 20 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure und 0,2 g Selenpulver 2 Std. auf dem Wasserbad erwärmen. Aufarbeitung wie üblich (z. B. analog XII). Umkristallisieren aus Alkohol. Dunkelviolette Kriställchen. Bei 300° noch nicht geschmolzen.

$C_{28}H_{26}O_6N_2Cl$  Ber. C 64,06 H 5,53% Gef. C 63,89 H 5,41%

XVIII. 2,4-Bis-dimethylaminophenyl-6-anisyl-pyrylium-perchlorat. 5,9 g 4,4'-Bis-dimethylamino-chalkon, 30 g Acetylanisol, 5 cm<sup>3</sup> Phosphoroxychlorid und 0,2 g Selenpulver 1 Std. auf dem Wasserbad erhitzen. Aufarbeiten wie üblich (z. B. analog XII). Umkristallisieren aus Äthanol plus Wasser. Schwarzviolette, bronzierende Kriställchen. Bei 300° noch nicht geschmolzen.

$C_{28}H_{29}O_6N_2Cl$  Ber. C 64,06 H 5,53% Gef. C 63,45 H 5,65%

XIX. N-Methyl-4-dimethylaminophenyl-2,6-diphenyl-pyridinium-perchlorat. Pyryliumsalz VII in heissem Alkohol lösen, überschüssige alkoholische Methylaminlösung (30-proz.) zugeben, 1 Std. auf dem Wasserbad erwärmen. (Eine Probe darf beim Erhitzen mit Eisessig nicht mehr die Farbe des Pyryliumsalzes geben, sonst muss, evtl. nach erneutem Zusatz von Methylamin, weiter erwärmt werden.) Ausfällen mit Wasser. Umkristallisieren aus Alkohol. Orangefarbene Nadeln. Smp. 238°.

$C_{26}H_{25}O_4N_2Cl$  Ber. N 6,03% Gef. N 6,14%

XX. N-Methyl-2-dimethylaminophenyl-2,4-diphenyl-pyridinium-perchlorat. Nach Vorschrift XIX aus Pyryliumsalz VIII. Orangefarbene Nadeln. Smp. 238°.

$C_{26}H_{25}O_4N_2Cl$  Ber. N 6,03% Gef. N 6,21%

XXI. N-Methyl-2,6-bis-dimethylaminophenyl-4-phenyl-pyridinium-perchlorat. Nach Vorschrift XIX aus Pyryliumsalz IX. Orangefarbene Nadeln. Smp. 265°.

$C_{28}H_{30}O_4N_3Cl$  Ber. N 8,28% Gef. N 8,41%

XXII. N-Methyl-2,4,6-tris-dimethylaminophenyl-pyridinium-perchlorat. Nach Vorschrift XIX aus Pyryliumsalz X. Orangefarbene Nadeln. Smp. 256°.

$C_{30}H_{35}O_4N_4Cl$  Ber. N 10,16% Gef. N 10,22%

XXIII. N-Methyl-2,4-bis-dimethylaminophenyl-6-phenyl-pyridinium-perchlorat. Nach Vorschrift XIX aus Pyryliumsalz XI. Orangefarbene Nadeln. Smp. 224°.

$C_{28}H_{30}O_4N_3Cl$  Ber. N 8,28% Gef. N 8,39%

### Zusammenfassung.

Es wird ein einfaches Verfahren zur Darstellung von 2,4,6-Triarylpyryliumsalzen mitgeteilt. Der Einfluss von Auxochromen, insbesondere von Dimethylaminogruppen, auf die Farbe der Pyryliumsalze und der analogen N-Methyl-pyridiniumsalze wird besprochen. Auxochrome wirken in Verbindung mit dem Triphenylpyryliumion sehr viel stärker bathochrom als in Verbindung mit dem Triphenylpyridiniumion. In der Pyridiniumreihe liegen die Maxima isomerer Farbsalze sehr nahe beieinander, während in der Pyryliumreihe beachtliche Unterschiede vorhanden sind. Ein Deutungsversuch für diese Erscheinung wird ausgesprochen.

Institut für Farbenchemie der Universität Basel.