

Karl Dimroth, Wilfried Umbach¹⁾ und Heinz Thomas²⁾

Stabile Phenoxy-Kationen aus arylierten Phenolen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Marburg (Lahn)

(Eingegangen am 25. Juli 1966)

■
Darstellung sowie physikalische und chemische Eigenschaften neuartiger mesomeriestabiler Carboxonium-Kationen (**7** bzw. **10**) aus Derivaten des Cyclohexadienons werden beschrieben.

■
Die roten Lösungen von 2.4.6-Triphenyl-phenoxy (**1**) in indifferenten organischen Lösungsmitteln, wie Benzol, Tetrachlorkohlenstoff oder Schwefelkohlenstoff, färben sich durch einige Tropfen starker komplexer Säuren, wie 70-proz. Perchlorsäure, konz. Schwefelsäure, Zinkchlorid-Chlorwasserstoffsäure, sofort tiefdunkelblau. Schüttelt man durch, so geht die blaue Farbe unter Entfärbung der organischen Phase vollständig in die hydrophile Säurephase. Dort ist sie einige Minuten haltbar, verblaßt dann, um schließlich in ein schmutziges Gelbbraun überzugehen.

Zuerst nahmen wir an³⁾, daß die blaue Farbe dem protonierten Radikalion **5** zukäme⁴⁾. Als jedoch Worschech⁵⁾ fand, daß sich auch die fast farblosen Lösungen der Chinoläther und -ester **3a—c** bzw. **4a—c** mit komplexen Säuren tiefblau färben und die blauen Lösungen dieselben Farberscheinungen zeigen, wie wir sie mit den Lösungen des Radikals **1** beobachtet hatten, vermuteten wir im 2.4.6-Triphenyl-phenoxy-Kation **7** den Träger der blauen Farbe. Ob bei der Reaktion von **1** mit Säuren **5** durchlaufen wird, scheint uns jetzt zweifelhaft. Wahrscheinlich ist, daß ebenso wie bei den Chinol-Derivaten **3** oder **4** der im Gleichgewicht mit dem Radikal **1** stehende und sich sehr schnell nachbildende Chinolphenoläther **2**, dessen Struktur inzwischen gesichert ist⁶⁾, durch die Protonen gespalten wird, wobei neben dem Kation **7** die äquivalente Menge 2.4.6-Triphenyl-phenol (**6**) entsteht. Tatsächlich läßt es sich bei raschem Arbeiten in der zu erwartenden Menge aus der organischen Phase isolieren. Formal entspricht diese durch H⁺-Ionen hervorgerufene Spaltung der Disproportionierung von 2 Mol Radikal **1** in je 1 Mol Phenoxy-Kation **7** und Phenolat-Anion, das seinerseits zum Phenol **6** protoniert wird:

1) W. Umbach, Dissertat., Univ. Marburg 1962.

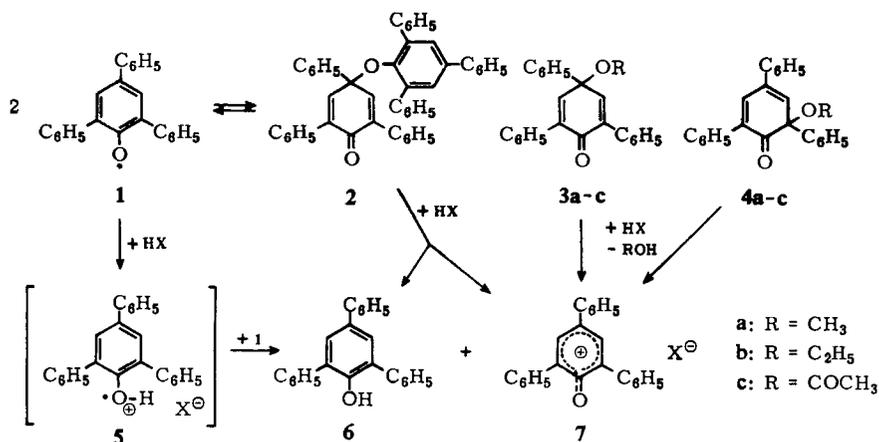
2) H. Thomas, Diplomarb., Univ. Marburg 1966.

3) K. Dimroth, F. Kalk und G. Neubauer, Chem. Ber. **90**, 2058 (1957).

4) Siehe auch E. J. Land, G. Porter und E. Strachan, Trans. Faraday Soc. **57**, 1885 (1961), die **5** durch flash-Photolyse von 2.4.6-Triphenyl-phenol glauben nachgewiesen zu haben.

5) K. Worschech, Dissertat., Univ. Marburg 1960.

6) K. Dimroth und A. Berndt, Angew. Chem. **76**, 434 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 385 (1964); Chem. Ber., in Vorbereitung.



Wir haben uns zunächst bemüht, das Phenoxy-Kation **7** in Substanz als Tetrafluorborat zu fassen, wobei wir zur leichteren Abtrennung von Begleitstoffen die Spaltung eines Chinol-Derivates **3** oder **4** der Disproportionierung von **2** bevorzugten. Durch Zutropfen wasserfreier Tetrafluoroborsäure in Äther zu einer Lösung von 4-Acetoxy-2.4.6-triphenyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (**3c**)⁷⁾ in Äthylchlorid bei -60° unter Stickstoff gelang es *K. H. Müller*⁸⁾, tiefblaue Kristalle zu erhalten. Sie sind in trockenem Zustand bei -60° kurze Zeit haltbar, zersetzen sich aber beim Erwärmen auf Raumtemperatur so rasch, daß sie nicht analysiert und näher untersucht werden konnten.

Darstellung und physikalische Eigenschaften der Phenoxycarboniumsalze

Beständige und analysierbare Phenoxy-Kationen der Struktur **7** erhält man jedoch, wenn man von den 2.4.6-Triphenyl-cyclohexadienon-Derivaten **3** ausgeht, bei denen ein, zwei oder drei Phenylreste durch *para*-Methoxy-phenylreste ersetzt sind. Die erforderlichen *p*-Methoxyphenyl-phenole **8a-c** stellten wir aus den entsprechenden Pyryliumsalzen durch Nitromethan-Kondensation⁹⁾, Reduzieren der Nitrobenzol-Derivate zu den Anilinen, Diazotieren und Verkochen dar.

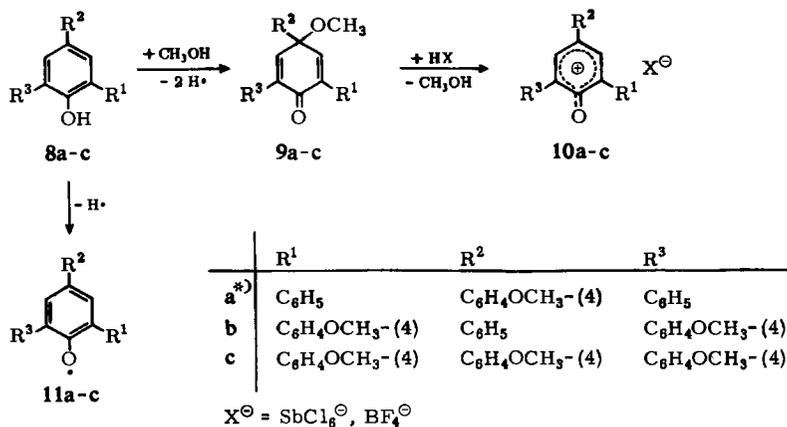
Bei der Oxydation der Phenole **8a-c** im alkalischen oder neutralen Medium entstehen die beständigen, tieffarbigen Phenoxy-Radikale **11a-c**. Oxydiert man sie jedoch nach *Schlömer*¹⁰⁾ mit Bleidioxid in Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol unter Zugabe von einigen Tropfen $2n$ HCl oder HClO₄ und Methanol, so erhält man die in Lösung farblosen *p*-Chinolmethyläther (**9a-c**). Der Beweis für ihre Konstitution soll erst in einer folgenden Arbeit⁷⁾ erbracht werden. Löst man die Chinolmethyläther in trockenem Benzol oder 1.2-Dimethoxy-äthan und versetzt die Lösungen bei Raum-

⁷⁾ Klarheit über die Konstitution gibt die folgende Abhandlung: *K. Dimroth, H. Perst, K. Worschech, K. Schlömer* und *K. H. Müller*, Chem. Ber., im Druck.

⁸⁾ *K. H. Müller*, Dissertat., Univ. Marburg 1963.

⁹⁾ *K. Dimroth, G. Bräuniger* und *G. Neubauer*, Chem. Ber. **90**, 1634 (1957); *K. Dimroth, G. Neubauer, H. Möllenkamp* und *G. Oosterloo*, ebenda **90**, 1668 (1957); *K. Dimroth*, Angew. Chem. **72**, 331 (1960); *K. Dimroth* und *K.-H. Wolf*, Newer Methods of Preparative Organic Chemistry **3**, 357, Academic Press Inc., New York 1964.

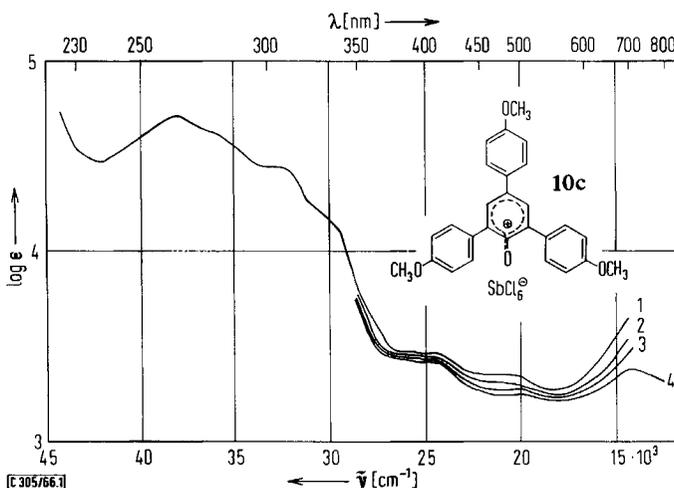
¹⁰⁾ *K. Schlömer*, Dissertat., Univ. Marburg 1959.



*) Bei 10a wurde nur das BF₄[⊖]-Salz hergestellt.

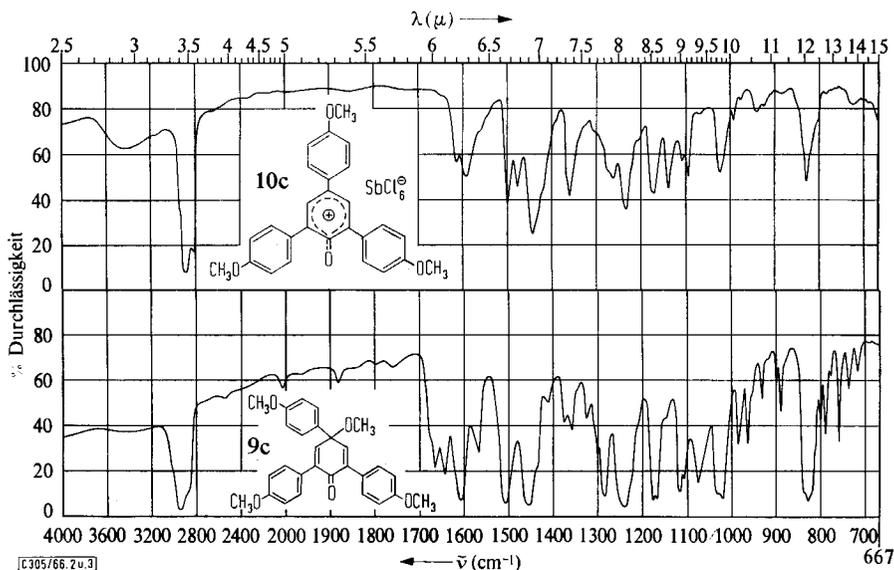
temperatur mit einer ätherischen Lösung von wasserfreier Tetrafluoroborsäure, so färben sie sich tiefblau, und es kristallisieren die tiefblauen, fast schwarzen Tetrafluoroborate 10a–c (X = BF₄) aus. Sie werden unter Ausschluß von Feuchtigkeit abgesaugt und mit Äther gewaschen. In ähnlicher Weise entstehen mit Antimonpentachlorid die Hexachloroantimonate (X = SbCl₆). Die Salze sind sehr hygroskopisch und zersetzen sich allmählich unter Halogenwasserstoffentwicklung, so daß ihre Elementaranalysen ziemlich unbefriedigende Werte ergeben. Sofort nach ihrer Herstellung verbrannt, lieferten die Hexachloroantimonate etwas bessere Analysenwerte.

Die Spektren im sichtbaren und ultravioletten Bereich sind sehr charakteristisch und unterscheiden sich stark von den Radikalen durch eine Verschiebung der Banden nach langen Wellen (Abbild. 1).



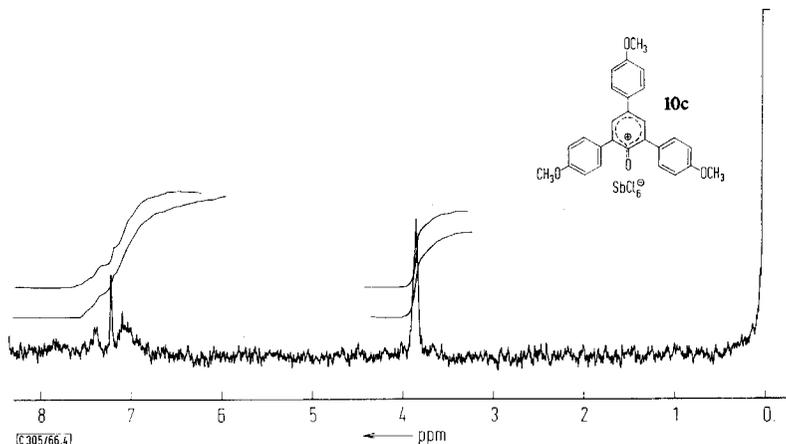
Abbild. 1. Elektronen-Spektrum des 1-Oxo-2,4,6-tris[4-methoxy-phenyl]- $\Delta^{2.5}$ -cyclohexadienylum-hexachloroantimonats (10c) in CH₂Cl₂. 1 sofort nach dem Lösen, 2–4 im Abstand von je 5 Min.

Die IR-Spektren der Verbindungen **10** unterscheiden sich von den Chinoläthern durch das Fehlen der charakteristischen Carbonylbande. Sie liegt z. B. bei **9c** bei 1666 und 1639/cm und wird bei **10c** ($X = \text{SbCl}_6^-$) nach 1612/cm verlagert, einer Bande, die wir der C—O-Valenzschwingung des Kations zuschreiben (Abbild. 2 und 3).



Abbild. 2 und 3. IR-Spektrum von 1-Oxo-2.4.6-tris-[4-methoxy-phenyl]- $\Delta^{2.5}$ -cyclohexadienylum-hexachloroantimonat (**10c**) in Nujol (Infracord), und von 4-Methoxy-2.4.6-tris-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (**9c**) in Nujol (Infracord)

Die NMR-Spektren sind wegen der vielen im aromatischen Bereich liegenden Protonen ziemlich komplex; trotzdem sieht man in Deuteriochloroform beim Vergleich



Abbild. 4. NMR-Spektrum von 1-Oxo-2.4.6-tris-[4-methoxy-phenyl]- $\Delta^{2.5}$ -cyclohexadienylum-hexachloroantimonat (**10c**) in CDCl_3

der Kationen **10** mit den Chinolmethyläthern **9** sehr deutlich, daß die beiden Protonen des zentralen Ringes in 3- und 5-Stellung nach schwächerem Feld verschoben sind. **9c** zeigt sie z. B. bei 6.95 ppm, **10c** bei 7.2 ppm (Abbild. 4).

Eine Übersicht über einige physikalische Eigenschaften der Phenole **8a–c**, Radikale **11a–c** und Tetrafluorborate **10a–c** gibt die Tabelle.

Schmelzpunkte, Lösungsfarben und Absorptionsmaxima (ϵ in Klammern) der Phenole **8**, Radikale **11** und Phenoxy-carbonium-tetrafluorborate **10a–c**

	Phenole 8		Radikale 11		Tetrafluorborate 10	
	Schmp.	Lösungsfarbe in C_2H_5OH λ_{max} in nm	Zers.-P.	Lösungsfarbe in CH_2Cl_2 λ_{max} in nm	Zers.-P.	Lösungsfarbe in CH_2Cl_2 λ_{max} in nm
a	159–162°	farblos 250 (39250)	92–95°*)	blau 588 (8700) 378.5 (24400)	134–135°	dunkelblau 610 (–) 442 (–)
b	180–182°	farblos 256.5 (17600)	–	rot 568 (5790) 412 (9300) 350 (21100)	138–140°	dunkelblau 600 (3100) 490 (190) 410 (140)
c	137–139°	farblos 258 (15000)	106–110°**)	blaugrün 599 (10750) 414 (11900) 379 (23410)	100–120°***)	blaugrün***) 720 (4450) 480 (2280) 410 (2900) 310 (28100) 263 (54500)

*) Dimeres, nicht rein isoliert.

**) Dimeres, unter Blaugrünfärbung.

***) Messungen vom $SbCl_6^-$ -Salz.

Chemisches Verhalten

a) Umsetzungen der Kationen **10a–c** mit Reduktionsmitteln

Die Phenoxy-Kationen **10a–c** sind sehr starke Oxydationsmittel. Die Halbstufenpotentiale der Phenole in stark saurem Medium, die dem Übergang Phenol/Kation entsprechen, liegen noch wesentlich höher als die in neutralem Medium, die dem Übergang Phenol/Radikal zukommen¹¹⁾. Durch die Substitution der Phenylreste mit den *para*-ständigen Methoxylgruppen werden die Potentiale erniedrigt, und zwar um so mehr, je mehr Methoxylgruppen eingeführt werden. Das nicht-methoxylierte, sehr unbeständige Kation **7** besitzt das höchste Potential.

Halbstufenpotentiale

Phenol/Radikal	Phenol/Chinolacetat
6/1 +211 mV	6/3c +786 mV
8a/11a +167 mV	8a/9a*) +710 mV
8b/11b +156 mV	8b/9b*) +692 mV
8c/11c +124 mV	8c/9c*) +671 mV

*) $OCOCH_3$ in den Formeln **9a–c** anstelle OCH_3

¹¹⁾ F. W. Steuber und K. Dimroth, Chem. Ber. **99**, 258 (1966).

Auf Grund dieser Messungen konnte durch die entsprechende Potentialeinstellung das Perchlorat **10c** ($X = \text{ClO}_4$) auch präparativ aus dem Phenol **8c** durch anodische Oxydation in Perchlorsäure/Eisessig dargestellt werden¹²⁾.

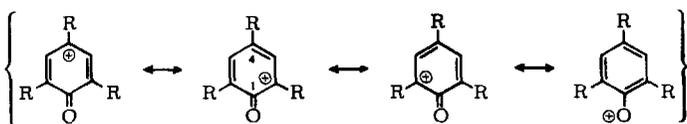
Die Beständigkeit der Radikale und Kationen nimmt mit zunehmender Anzahl von Methoxygruppen (fallendem Halbstufenpotential) deutlich zu. Während das Triphenyl-tetrafluorborat **7** so unbeständig ist, daß es schon bei 0° in wenigen Minuten völlig zerstört wird, hält sich das von **10c** bei Raumtemp. einige Stunden fast unverändert. In Lösung wird es erst nach einigen Tagen ganz entfärbt. Frisch hergestelltes **10a** zeigt in trockenem CH_2Cl_2 kein ESR-Signal. Unreine Präparate jedoch können sehr schwache ESR-Signale geben, die auf geringe Mengen des durch Reduktion entstehenden Radikals **11** zurückzuführen sein dürften.

Mit Reduktionsmitteln wie Zinkstaub/Eisessig, LiAlH_4 und NaBH_4 wird die Radikalstufe rasch durchlaufen, und man erhält die Phenole **8a–c** zurück, wobei die isolierte reine Substanzmenge um 70% beträgt. Während das Radikal **11c** sofort durch Hydrochinon zum Phenol **8c** reduziert wird, bleibt beim Salz **10c** nach Zugabe von Hydrochinon die blaue Farbe der Methylenchlorid-Lösung lange Zeit bestehen. Erst nach Zugabe von Natriumhydrogencarbonat tritt rasche Entfärbung ein. Dies spricht dafür, daß der Mechanismus beider Reaktionsstufen verschieden ist.

Eine glatte Reduktion zum Radikal tritt ein, wenn man ein Phenoxy-carbonium-tetrafluorborat in wasserfreiem Acetonitril mit der äquivalenten Menge seines Lithiumphenolates vermischt. Die Conproportionierung, als Umkehrung der Bildung der Kationen aus den Phenoxylen in saurer Lösung entsprechend $2 \rightarrow 6 + 7$, läßt sich besonders gut beim Kation **10b** erkennen, da sich hier die Farbe von Kation und Radikal sehr stark unterscheiden.

b) Umsetzungen der Kationen **10a–c** mit Nucleophilen

Die Phenoxy-Kationen **7** bzw. **10** sollten mindestens an vier verschiedenen Stellen von Nucleophilen angegriffen werden können: An C-Atom 4, den C-Atomen 2 bzw. 6 und am O-Atom. Hierzu kommen noch die C-Atome 4', 2' und 6' in den drei peripheren Ringen*).



Mit Sicherheit beobachtet wurden bisher Additionsreaktionen an C-4. Mit OH^\ominus durch H_2O oder NaOH entstehen Chinole, mit OCH_3^\ominus Chinoläther **9**.

* Eine Reaktion dieser Art, bei der die Addition an die Position 4' des Phenylrestes an C-4 erfolgt, tritt augenscheinlich bei Umsetzung von **7** mit Brom ein¹³⁾. Die Frage, ob die 4'-Methoxyphenyl-Kationen auch unter Abspalten eines CH_3 -Kations als Methylierungsmittel unter Bildung von Diphenochinonen wirken können, wird zur Zeit noch untersucht.

¹²⁾ K. Dimroth und F. W. Steuber, unveröffentlicht.

¹³⁾ K. Dimroth, F. Kalk, R. Sell und K. Schlömer, Liebigs Ann. Chem. **624**, 51 (1959), und K. Blöcher, Dissertat., Univ. Marburg 1961.

Die Untersuchungen über das ambidente Verhalten der Phenoxy-carbonium-Ionen sind noch nicht abgeschlossen. Leicht oxydierbare Carbanionen, wie sie in aliphatischen oder aromatischen Grignard-Verbindungen vorliegen, werden offenbar in einer sehr komplexen Reaktion größtenteils von den Kationen **10** oxydiert, so daß keine einheitlichen Chinol-Derivate erhalten wurden.

Auch die Reduktion mit LiAlH_4 oder NaBH_4 kann als nucleophile Addition eines Hydrid-Ions aufgefaßt werden. Hierbei ist bisher nicht sicher, ob das H^\ominus primär an ein C-Atom zu einem Cyclohexadien-Derivat addiert wird und erst hieraus durch eine Umlagerung das Phenol entsteht, oder ob das Hydrid-Ion direkt an den Sauerstoff addiert wird.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten.

Beschreibung der Versuche

A. 2.4.6-Triaryl-phenole und Phenoxye

Die Phenole **8a**–**c** werden aus den entsprechend substituierten Pyryliumsalzen durch Kondensation mit Nitromethan, Reduktion der Triarylnitrobenzole zu den Anilinen, Diazotieren und Verkochen nach früher⁹⁾ gegebenen Vorschriften dargestellt.

2.6-Diphenyl-4-[4-methoxy-phenyl]-phenol (8a): Schmp. 159–162° (aus Eisessig), Ausb. 82%.

$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (352.2) Ber. C 85.2 H 5.7 Gef. C 85.3 H 5.7

Acetat: Schmp. 167–168° (aus Äthanol).

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (394.5) Ber. C 82.2 H 5.6 Gef. C 82.1 H 5.4

Das *Phenoxy* **11a**, durch Schütteln einer benzolischen Lösung von **8a** mit wäßr.-alkalischem *Kaliumhexacyanoferrat(III)* erhalten, ist tiefblau und in Benzol leicht löslich. Beim vorsichtigen Einengen und Umkristallisieren aus Cyclohexan erhält man in 90% Ausb. ein nicht ganz reines farbloses Dimeres, das sich bei 92–95° zersetzt. Bei Versuchen zur weiteren Reinigung tritt teilweise Zersetzung ein.

4-Phenyl-2.6-bis-[4-methoxy-phenyl]-phenol (8b): Schmp. 180–182° (aus Eisessig), Ausb. 61%.

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (382.5) Ber. C 81.6 H 5.8 Gef. C 81.5 H 5.7

Acetat: Schmp. 122–124° aus Äthanol.

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (424.5) Ber. C 79.2 H 5.7 Gef. C 78.9 H 5.6

Das *Phenoxy* **11b**, wie oben gewonnen, ist rot. Das Dimere, Ausb. 90% beim Einengen der Benzollösung, konnte nicht unzersetzt und analysenrein erhalten werden.

2.4.6-Tris-[4-methoxy-phenyl]-phenol (8c): Schmp. 137–139° (farblose Nadeln aus Eisessig nach Chromatographie an Al_2O_3 in Benzol), Ausb. 78%.

$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (412.5) Ber. C 78.6 H 5.9 Gef. C 78.5 H 5.6

Das *Acetat* entsteht mit *Acetylchlorid/Pyridin* nach 1 Stde. bei 100° in quantitativer Ausb. Schmp. 134–137° (aus Äthanol).

$\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{O}_5$ (454.5) Ber. C 76.6 H 5.7 Gef. C 77.0 H 5.9

Das blaugrüne *Phenoxy* **11c** entsteht beim einstündigen Schütteln von 1 g **8c** in 7 ccm Benzol mit 20 ccm einer gesätt. Lösung von *Kaliumhexacyanoferrat(III)* in 2 n NaOH, wobei das

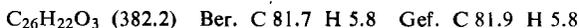
farblose *Dimere* auskristallisiert. Die bei Raumtemp. schwach grünlichen Kristalle färben sich ab 80° tief blaugrün und schmelzen zwischen 107 und 112°. Aus CS₂ Schmp. 106–110° (Zers.), Ausb. 69%.



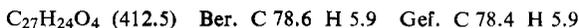
B. Chinolmethylläther 9

Allgemeine Vorschrift: Man löst 4–5 mMol der Phenole **8a–c** in 100 ccm Benzol/Methanol (1:1) und gibt unter Rühren etwa 5 g aktives PbO₂ oder MnO₂ dazu, wobei die Lösung sofort die Farbe des Radikals annimmt. Man tropft dann 1–1.5 ccm 70-proz. Perchlorsäure zu und rührt, bis eine entnommene filtrierte Probe rein gelb ist. Man filtriert, wäscht mit Wasser neutral, trocknet über Na₂SO₄ und dampft das Lösungsmittel i. Vak. ab. Beim Verreiben mit Methanol kristallisiert das zurückbleibende gelbe Öl. Aus Methanol erhält man schließlich die farblosen Kristalle der *p*-Chinoläther **9a–c**. Mit Zinkstaub und Eisessig erhält man in praktischer Quantität. Ausb. die Phenole (**8a**) zurück.

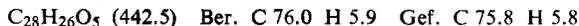
4-Methoxy-2.6-diphenyl-4-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (**9a**): Schmp. 132 bis 134°, Ausb. 74% mit PbO₂.



4-Methoxy-4-phenyl-2.6-bis-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (**9b**): Schmp. 152–154°, Ausb. 86% mit PbO₂ oder mit MnO₂.



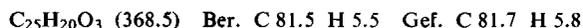
4-Methoxy-2.4.6-tris-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (**9c**): Schmp. 176 bis 177°, Ausb. 86% mit PbO₂ und 98% mit MnO₂.



C. Chinole

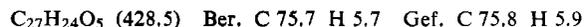
Allgemeine Vorschrift: Etwa 3 mMol der Phenole **8a–c** werden in 150 ccm Benzol gelöst und 10 Min. mit einer gesätt. Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung in 2*n* NaOH durchgeschüttelt. Die benzolische Phase wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen und dann mit 20-proz. Schwefelsäure geschüttelt, bis die Radikalfarbe verschwunden ist. Nach Abtrennen der wäßr. Säure wird erneut mit alkalischem Cyanoferrat(III) oxydiert und mit 20-proz. Schwefelsäure disproportioniert. Das Verfahren wird etwa 8mal wiederholt, bis bei der Reoxydation keine Radikalfarbe mehr auftritt. Nach sorgfältigem Waschen der Benzolphase engt man auf etwa 30 ccm ein und fällt das Chinol mit Petroläther (60–70°). Die meisten Chinole sind lichtempfindlich. Durch Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig erhält man die Phenole praktisch quantitativ zurück.

4-Hydroxy-2.6-diphenyl-4-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexadien-(2.5)-on-(1): Umkrist. aus Benzol Ausb. 75%, Schmp. 183–184°.



4-Hydroxy-4-phenyl-2.6-bis-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) wurde aus Petroläther mit 98% Ausb. als amorphes Rohprodukt erhalten, das beim Umkristallisieren verharzte. Es liefert aber die erwarteten Reaktionen. Z. B. entsteht wie bei dem Chinoläther **9b** das Phenoxy-Kation **10b**.

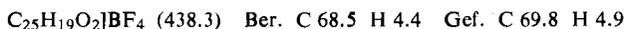
4-Hydroxy-2.4.6-tris-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) wird mit 96% Ausb. als Rohprodukt erhalten und kann unter relativ hohen Substanzverlusten aus *n*-Propanol umkristallisiert werden. Schmp. 129–130°.



D. Phenoxycarboniumsalze 10

Umsetzung von 2-Acetoxy-2.4.6-triphenyl-cyclohexadien-(3.5)-on-(1)⁹⁾ (4c) mit wasserfreiem Borfluorid-ätherat: 2 g des Chinolacetates werden in einer geschlossenen, mit einer Fritte versehenen Apparatur in 50 ccm Äthylchlorid bei -70° unter N_2 -Atmosphäre mit 1 g einer 54-proz. BF_3 -Lösung in Äther versetzt. Die jetzt tiefblaue Lösung wird 30 Min. gerührt und dann der entstandene tiefblauschwarze Niederschlag unter Stickstoff abgesaugt. Nach dreimaligem Waschen mit Äthylchlorid isoliert man 1.4 g tiefblaue Kristalle, die bei -60° 2–3 Tage haltbar sind, bei Raumtemp. sich jedoch in wenigen Min. zersetzen.

1-Oxo-2.6-diphenyl-4-[4-methoxy-phenyl]- $\Delta^{2,5}$ -cyclohexadienylum-tetrafluoroborat (10a): 500 mg des oben beschriebenen Chinoläthers 9a (oder des entsprechenden Chinols 4-Hydroxy-2.6-diphenyl-4-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexadien-(2.5)-on-(1)) werden in 8 ccm über Al_2O_3 getrocknetem CH_2Cl_2 unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß unter Stickstoff mit 20 Tropfen 50-proz. äther. HBf_4 -Lösung versetzt. Es fallen blaue Kristalle aus, die nach 1stdg. Stehenlassen im Eisbad abgesaugt und mit trockenem CCl_4 gewaschen werden. Die feinen, verfilzten Nadeln schmelzen bei $134-135^{\circ}$ (Zers.). Ausb. 300 mg (52%). Eine weitere Reinigung gelang nicht. Die Analyse nach 2 Tagen lieferte wegen der teilweisen Zersetzung unter BF_3 -Entwicklung keine befriedigenden Werte.



1-Oxo-4-phenyl-2.6-bis-[4-methoxy-phenyl]- $\Delta^{2,5}$ -cyclohexadienylum-tetrafluoroborat (10b): 300 mg 9b werden in absol. Äther (oder auch Benzol oder 1.2-Dimethoxy-äthan) wie oben durch äther. HBf_4 -Lösung in das Salz übergeführt, das bei $138-140^{\circ}$ (Zers.) schmilzt. Ausb. 80%. Wegen der Zersetzlichkeit konnte nicht analysiert werden.

Das Hexachloroantimonat entsteht in 1.2-Dimethoxy-äthan beim Zutropfen einer Lösung von $SbCl_5$ in Dimethoxyäthan. Auch das Antimonat ist nicht lange unverändert bei Raumtemp. haltbar.

1-Oxo-2.4.6-tris-[4-methoxy-phenyl]- $\Delta^{2,5}$ -cyclohexadienylum-tetrafluoroborat und -hexachloroantimonat (10c): 0.8 g 9c werden in 50 ccm 1.2-Dimethoxy-äthan unter Stickstoff und Feuchtigkeitsausschluß mit 30 Tropfen äther. HBf_4 -Lösung versetzt. Die abgesaugten und mit Äther gewaschenen blauschwarzen Kristalle (850–900 mg, 95%) zersetzen sich zwischen 67 und 73° . Die Analysen ergaben wegen der Zersetzung in der zwischen Herstellung und Analyse liegenden Zeit zu niedrige C- und zu hohe H-Werte. Etwas bessere Werte ergaben sofort vorgenommene Analysen, insbesondere des in ähnlicher Weise hergestellten Hexachloroantimonates, das sich zwischen 100 und 120° zersetzt.



Alle Salze 10a–c liefern bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig, $LiAlH_4$ in Äther oder durch Zugabe von festem $NaBH_4$ in CH_2Cl_2 oder Benzol die Phenole 8a–c zurück.

Beispiel einer Umsetzung eines Phenoxyonium-Salzes mit Natriummethylat zu Chinolmethyläthern und Chinolen: Zu 200 mg des frisch hergestellten Tetrafluoroborates 10a gibt man 10 ccm einer 10-proz. Lösung von $NaOCH_3$ in absol. Methanol. Die Lösung entfärbt sich sofort. Nach 12 Stdn. wird der Chinoläther 9a abgesaugt, der Rest nach Zugabe von Wasser zur Mutterlauge durch Extraktion mit Benzol gewonnen. Durch Umkristallisieren aus Methanol erhält man insgesamt 74% kristallisiertes 9a vom Schmp. $132-134^{\circ}$. Bei 10c betrug die Ausb. 70%.

Durch Lösen von je 200 mg der frisch dargestellten Salze 10a–c in 15 ccm Methylchlorid und Zugabe von etwa 10 ccm 2n $NaOH$ verschwindet die blaue Farbe beim Durchschütteln. Bei der Aufarbeitung, die ähnlich wie bei der Darstellung der Chinoläther erfolgt, erhält man

die *Chinole*, die mit den oben beschriebenen, durch Disproportionierung aus den Radikalen entstandenen Chinolen identisch sind. Die Ausb. an isoliertem reinem Chinol betrug bei **10a** 95%.

4-Äthoxy-2.6-diphenyl-4-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexadien-(2.5)-on-(1): 180 mg des Tetrafluoroborates **10a** werden zu 10 ccm einer 10-proz. *Natriumäthylat*-Lösung in *Äthanol* gegeben. Man läßt unter gelegentlichem Umschütteln einige Stdn. stehen, bis die Lösung gelblich ist, versetzt mit Wasser, säuert mit verd. Salzsäure an, zieht mit Benzol aus und dampft die gewaschene und getrocknete Benzolphase i. Vak. ab. Der Rückstand wird aus *Äthanol* umkristallisiert, Ausb. 80%, Schmp. 146–148°.

$C_{27}H_{24}O_3$ (396.5) Ber. C 81.8 H 6.1 Gef. C 81.6 H 6.0

[305/66]