

Baldur Föhlisch, Peter Bürgle und Dieter Krockenberger

Zur Chemie cyclischer  $\pi$ -Elektronensysteme, IV<sup>1)</sup>

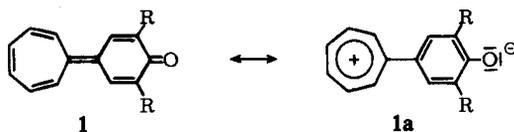
## Stabile Chinotropilidene<sup>2)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart

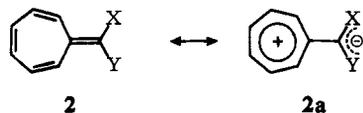
(Eingegangen am 19. Februar 1968)

Tropon reagiert mit Phosgen unter milden Bedingungen zu Chlortropyliumchlorid (6). Dessen Umsetzung mit Anthron führt zum 10-Tropyliden-anthron (12). Als weiteres stabiles Chinotropiliden wurde das 2.6-Di-tert.-butyl-4-tropyliden-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (15) erhalten. Benzanellierte Chinotropilidene entstehen aus Benzotroponen und Anthron.

Das Chinotropiliden **1** (R = H) beansprucht als Derivat des Heptafulvens (**2**, X = Y = H) und als Vinyloges des Chinocyclopropens **3** Interesse.



Bekanntlich ist Heptafulven nur in verdünnter Lösung existenzfähig<sup>3)</sup>. Erst durch den Einbau von Elektronenacceptorgruppen am exocyclischen Kohlenstoff des Heptafulvens erhält man manipulierbare Vertreter dieses Systems<sup>4,5)</sup>. Offenbar trägt hier die polare Grenzstruktur **2a** zur Stabilisierung bei.



1) III. Mitteil.: B. Föhlisch und P. Bürgle, Liebigs Ann. Chem. 705, 164 (1967).

2) Über diese Arbeit wurde auf der GDCh-Hauptversammlung am 14. 9. 1965 in Bonn und auf der Westdeutschen Chemiedozenten-Tagung am 12. 4. 1967 in Saarbrücken berichtet: Angew. Chem. 77, 1019 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 972 (1965).

3) W. v. E. Doering und D. W. Wiley, Tetrahedron [London] 11, 183 (1960).

4) 4a) T. Nozoe in J. W. Cook und W. Carruthers, Progress in Organic Chemistry, Bd. 5, S.132, Butterworth, London 1961; 4b) T. Mukai, T. Nozoe, K. Osaka und N. Shishido, Bull. chem. Soc. Japan 34, 1384 (1961); 4c) K. Hafner, H. W. Riedel und M. Danielisz, Angew. Chem. 75, 344 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 215 (1963).

5) Benzoheptafulvene sind ebenfalls stabiler: D. J. Bertelli und C. C. Ong, J. Amer. chem. Soc. 87, 3719 (1965).

Es ist zu erwarten, daß beim Chinotropiliden der Cyclohexadienon-Rest als Acceptor fungiert; Chinotropiliden sollte als Resonanzhybrid  $1 \leftrightarrow 1a$  zu formulieren sein.

Die Existenzfähigkeit von Chinotropilidenen wurde von mehreren Forschern wahrscheinlich gemacht, doch konnte bisher kein Vertreter in kristallisierter Form dargestellt werden. *Jutz* und *Voithenleitner*<sup>6)</sup> beobachteten zwar beim Versetzen einer Lösung von *p*-Hydroxy-phenyltropyliumperchlorat mit Natriumhydrogencarbonat eine Violettfröbung ( $\lambda_{\max}$  530 m $\mu$ ), die sie dem Chinotropiliden **1** (R = H) zuschrieben, konnten die farbige Substanz jedoch nicht unzersetzt isolieren. *Van Helden, ter Borg* und *Bickel*<sup>7)</sup> erhielten auf analogem Wege das 3.5-Dimethylderivat (**1**, R = CH<sub>3</sub>) als amorphe Substanz fraglichen Reinheitsgrades. Auch einer englischen Forschergruppe gelang es nicht, die Chinotropilidene **1**, R = H oder CH<sub>3</sub>, in analysenreinem Zustand zu erhalten<sup>8)</sup>. Schließlich wird in einem japanischen Patent die Synthese einiger Chinotropilidene beansprucht<sup>9)</sup>.

Das dem Chinotropiliden eng verwandte Chinocyclopropen **3** kann durch den Einbau geeigneter Substituenten oder durch Anellierung von Benzolringen stabilisiert werden<sup>10,11)</sup>. Es lag daher nahe, auch das Chinotropiliden-System entsprechend zu variieren.

Bei der Synthese von Chinocyclopropenen waren wir vom Diphenylcyclopropenon ausgegangen. Dieses reagierte mit Phosgen zum 3.3-Dichlor-1.2-diphenyl-cyclopropen, dessen Umsetzung mit Phenolen Hydroxyaryl-cyclopropenylsalze lieferte<sup>11)</sup>. Es war zu erwarten, daß das dem Cyclopropenon in seiner Polarität und Polarisierbarkeit verwandte Tropon analog reagieren würde.

### Reaktion von Tropon mit Phosgen

In der Tat setzt sich Tropon in inerten Lösungsmitteln bereits um 0° sehr lebhaft mit Phosgen unter Kohlendioxid-Entwicklung um. In Benzol oder Methylenchlorid fallen schwach gelbliche Kristalle aus, welche unter Feuchtigkeitsausschluß sublimiert werden können. Die Substanz hydrolysiert sofort bei Zugabe von Wasser, aber auch schon an feuchter Atmosphäre zu Tropon und HCl. Mit Antimonpentachlorid läßt sich die empfindliche Substanz zu dem stabileren Chlortropyliumhexachloroantimonat umsetzen. Dessen Konstitution wurde durch Elementaranalysen, NMR- und UV-Spektrum bewiesen. Letzteres stand im Einklang mit den von *Dauben*<sup>12)</sup> für das *Perchlorat* angegebenen Werten. Chlortropyliumperchlorat wurde bisher durch Dehydrierung von Chlortropilidenen gewonnen, welche durch Ringerweiterung von Chlorbenzol mit Diazomethan hergestellt wurden<sup>12,13)</sup>.

6) *Ch. Jutz* und *F. Voithenleitner*, Chem. Ber. **97**, 29 (1964).

7) *R. van Helden, A. P. ter Borg* und *A. F. Bickel*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **81**, 599 (1962).

8) *P. Bladon, P. L. Pauson, G. R. Proctor* und *W. J. Rodger*, J. chem. Soc. [London] C **1966**, 926.

9) *T. Nozoe*, Japan. Pat. 17 674 (1964), C. A. **62**, 5234 (1965).

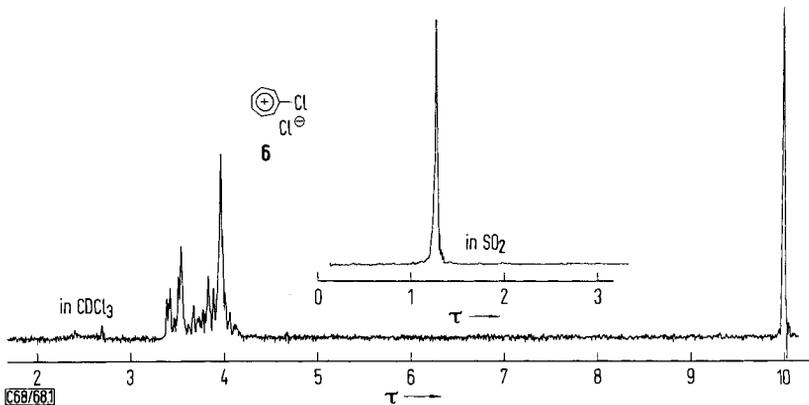
10) *A. S. Kende*, J. Amer. chem. Soc. **85**, 1882 (1963).

11) *B. Föhlisch* und *P. Bürgle*, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 2661; Liebigs Ann. Chem. **701**, 67 (1967).

12) *H. J. Dauben, F. A. Gadecki, K. M. Harmon* und *D. L. Pearson*, J. Amer. chem. Soc. **79**, 4557 (1957).

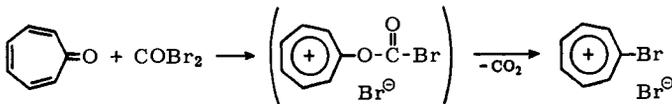
13) *E. Müller, H. Kessler, H. Fricke* und *W. Kiedaisch*, Liebigs Ann. Chem. **675**, 63 (1964).





Abbild. 1. NMR-Spektrum von Chlortropyliumchlorid (6) in Deuteriochloroform und in flüssigem Schwefeldioxid (obere Kurve)

Wir haben Tropon auch mit Carbonylbromid und Oxalylbromid umgesetzt. Unter sehr heftiger Reaktion entsteht dabei in praktisch quantitativer Ausbeute Bromtropyliumbromid.



Wie der hohe Schmelzpunkt und die Schwerlöslichkeit der Substanz in organischen Lösungsmitteln zeigen, liegt die Verbindung als *Salz* vor.

Die bisher veröffentlichten Synthesen von Bromtropyliumsalzen gehen alle von Bromtropilidenen aus, welche durch Diazomethan-Ringerweiterung von Brombenzol gewonnen wurden<sup>12, 15, 16</sup>. Die experimentellen Angaben über diese Synthesen sind jedoch sehr spärlich.

### Chinotropilidene

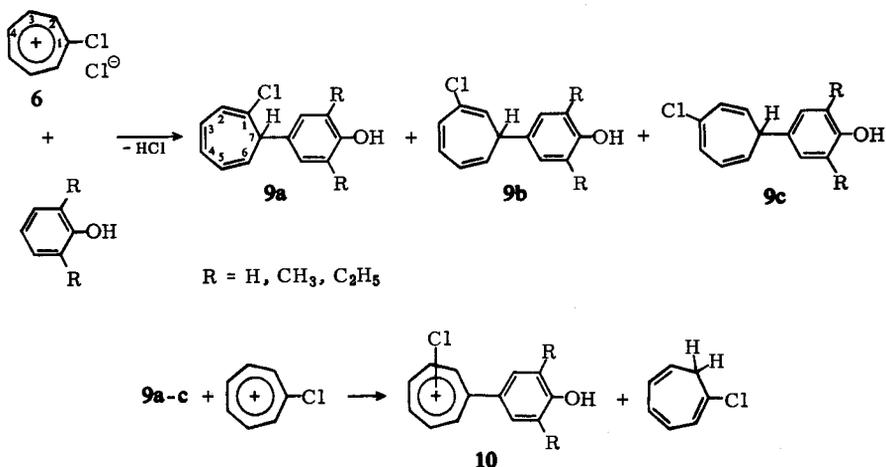
Setzt man Chlortropyliumchlorid (6) mit Phenol, 2,6-Dimethyl- oder 2,6-Diäthylphenol in Methylenchlorid um und versetzt den Eindampfrückstand in Eisessig mit Perchlorsäure, so lassen sich mit Äther in geringer Ausbeute rote Perchlorate fällen. Es handelt sich jedoch nicht um das erwartete [4-Hydroxy-phenyl]-tropyliumperchlorat bzw. dessen 3,5-Dialkylderivate. Nach Elementaranalyse, NMR- und Elektronenspektren<sup>17</sup> liegen vielmehr Hydroxyphenyl-tropyliumsalze vor, welche am Siebenring durch Chlor substituiert sind, dessen Stellung jedoch nicht ermittelt werden konnte.

<sup>15</sup> W. v. E. Doering und H. Krauch, *Angew. Chem.* **68**, 661 (1956).

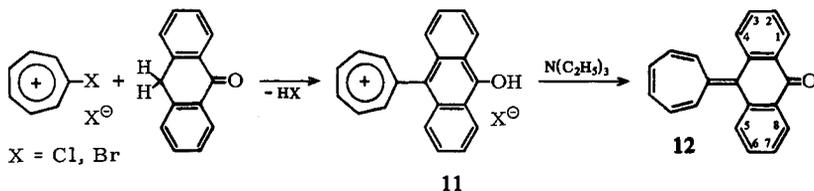
<sup>16</sup> D. N. Kursanov, *Uch. Zap. Kharkovsk. Gos. Univ.* **110**, Tr. Khim. Fak. i Nauchn.-Issled. Inst. Khim. No. **17**, 7 (1961); *C. A.* **58**, 4398 (1963).

<sup>17</sup> Der Substituenten-Einfluß auf die Elektronenspektren läßt sich durch das von Jutz<sup>6</sup>) angegebene HMO-Modell qualitativ interpretieren; siehe dazu I. c.<sup>24</sup>).

Über den Reaktionsverlauf machen wir uns folgende Vorstellung: In Analogie zur elektrophilen Substitution von Phenolen durch Tropyliumsalze<sup>6,7,8,18)</sup> ist anzunehmen, daß Chlortropyliumchlorid zunächst mit dem Phenol unter *C*-Substitution reagiert; die Verknüpfung der *p*-Stellung des Phenols erfolgt aber offenbar nicht mit der 1-Stellung des Chlortropylium-Ions, sondern mit der 2-, 3- oder 4-Stellung. Dabei entstehen 1-, 2- oder 3-Chlor-7-[4-hydroxy-phenyl]-tropylidene (**9a** – **c**), welche anschließend durch weiteres Chlortropyliumchlorid zu den Tropyliumsalzen **10** dehydriert werden<sup>19)</sup>.



Die Umsetzung von Chlortropyliumchlorid mit Anthron verläuft dagegen im erwarteten Sinne. Setzt man beide Komponenten in Benzol um, so tritt unter HCl-Entwicklung Reaktion zum dunkelblauen Tropyliumchlorid **11** (X = Cl) ein, welches ins stabilere Perchlorat übergeführt wird. Dieses läßt sich in Acetonitril mit Triäthylamin zum orangefarbenen Chinotropyliden **12** deprotonieren. Analog reagiert Bromtropyliumbromid mit Anthron in Eisessig.

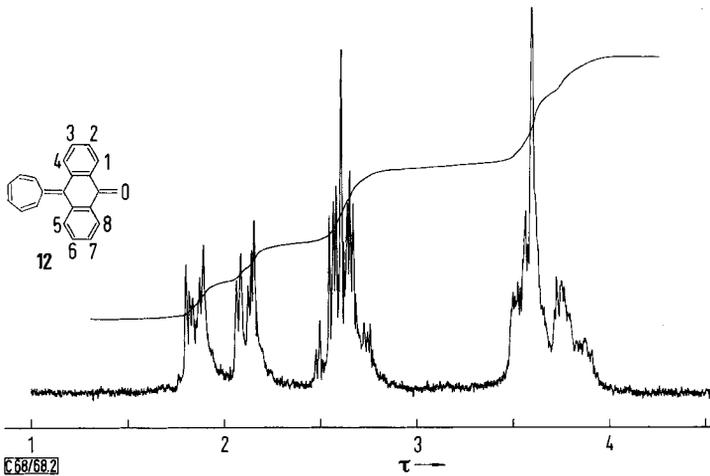


Die Struktur **12** wird durch das NMR-Spektrum bestätigt (Abbild. 2). Es zeigt 4 Multipletts mit dem Flächenverhältnis 2 : 2 : 4 : 6. Die Protonen H-1 und H-8 des Anthron-Teils sind durch den Anisotropieeffekt der Carbonylgruppe nach tiefstem

<sup>18)</sup> M. E. Volpin, I. S. Akhrem und D. N. Kursanov, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. **1957**, 1501, C. A. **52**, 7175 (1958); T. Nozoe, S. Ito und T. Tezuka, Chem. and Ind. **1960**, 1088; T. Nozoe und K. Kitahara, ebenda **1962**, 1192.

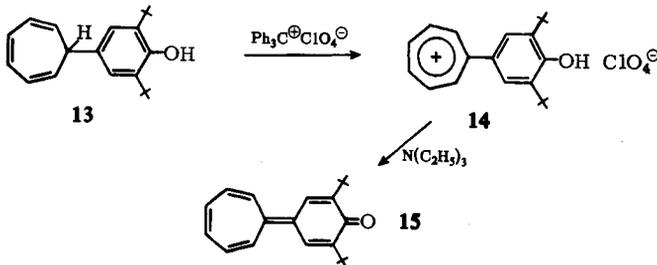
<sup>19)</sup> Eine ähnliche Dehydrierung wurde mit dem unsubstituierten Tropylium-Kation beobachtet<sup>7)</sup>.

Feld ( $\tau$  1.85) verschoben<sup>20</sup>). Es folgt das 2-Protonen-Multipllett der dem Siebenring benachbarten Protonen H-4 und H-5 ( $\tau$  2.11) und das Multipllett der Protonen H-2, H-3, H-6 und H-7. Die Tropiliden-Protonen kommen bei  $\tau$  3.45–4.0 zur Resonanz.



Abbild. 2. NMR-Spektrum des Chinotropilidens **12** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)\*)

Da die Versuche zur Darstellung von Hydroxyphenyl-tropyliumsalsen aus Chlor-tropyliumchlorid und Phenolen nicht im erwarteten Sinne verlaufen waren, mußte der bereits von mehreren Forschern erprobte Weg<sup>6,7,8</sup>), nämlich Tropylierung von Phenolen und anschließende Dehydrierung, eingeschlagen werden.



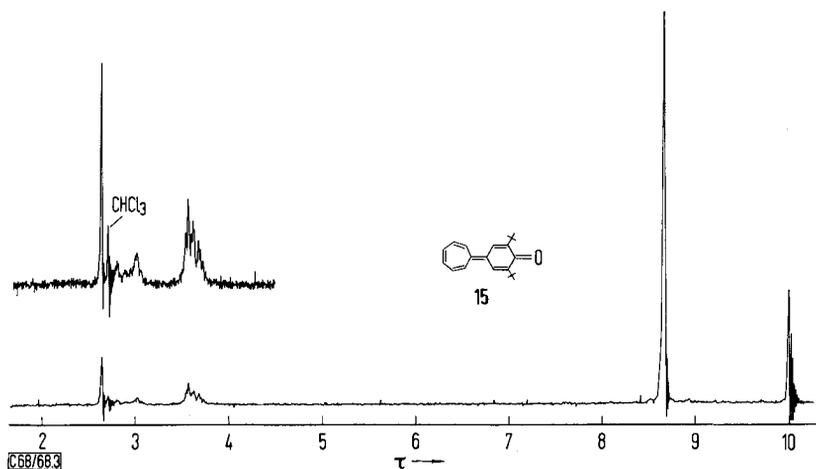
Das aus 2,6-Di-tert.-butyl-phenol mit Ditypylätber erhaltene Gemisch der 2,6-Di-tert.-butyl-4-tropyl-phenole (**13** und Isomere) ließ sich nach dem Verfahren von *Dauben*<sup>12,21</sup>) mit Tritylperchlorat glatt zum Tropyliumsalz **14** dehydrieren. Versetzte man eine Lösung dieses Salzes in Acetonitril mit Triäthylamin, so trat sofort Farbumschlag nach Violettrot ein; mit Wasser konnte aus dieser Lösung das Chinotropiliden **15** in prächtigen stahlblauen Blättchen ausgefällt werden, welche dünnschichtchromatographisch einheitlich und analysenrein waren.

\*) Die Aufnahme bei 100 MHz verdanken wir Herrn Dr. *H. Günther*, Universität Köln.

<sup>20</sup>) Die chemische Verschiebung der Protonen H-1 und H-8 beim Anthron beträgt  $\tau$  1.64: *N. S. Bhacca, D. P. Hollis, L. F. Johnson und E. A. Pier*, NMR Spectra Catalog, Nr. 621, Varian Associates 1963.

<sup>21</sup>) *H. J. Dauben, L. R. Honnen und K. M. Harmon*, J. org. Chemistry **25**, 1442 (1960).

Das NMR-Spektrum (Abbild. 3) steht mit der Struktur im Einklang. Neben dem Singulett der tert.-Butylgruppen bei  $\tau$  8.67 (18 H) erscheint ein weiteres Singulett ( $\tau$  2.67, 2 H) der Protonen am Cyclohexadienon-Teil. Die Protonen am Siebenring liefern zwei Multipletts bei  $\tau$  2.97 (2 H) und 3.67 (4 H).

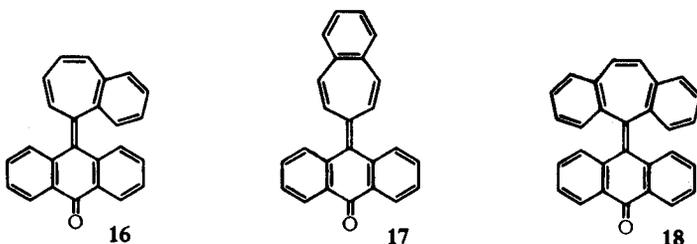


Abbild. 3. NMR-Spektrum des Chinotropilidens **15** ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz)

Nach Abschluß dieser Arbeit veröffentlichte *Looker*<sup>22)</sup> die Synthese des 3.5-Dibromderivates **1** ( $\text{R} = \text{Br}$ ). Die Stabilitätsverhältnisse in der Chinotropilidenreihe entsprechen somit völlig denen in der Chinocyclopropen-Reihe, wo ebenfalls das Dibrom-<sup>10)</sup> und das Di-tert.-butyl-Derivat<sup>11)</sup> isoliert werden konnten.

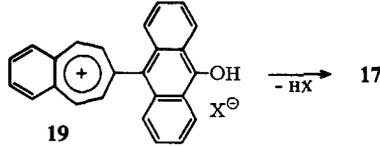
### Benzenellierte Chinotropilidene

Zur Darstellung benzenellierter Derivate des Chinotropilidens wurden 2.3-Benzo-tropon, 4.5-Benzo-tropon und 2.3;6.7-Di-benzo-tropon mit Oxalylchlorid — die beiden Monobenzo-troponen reagierten auch mit Phosgen — in die Dichloride übergeführt; diese wurden ohne weitere Reinigung mit Anthron zu den Chinonmethiden **16–18** umgesetzt.



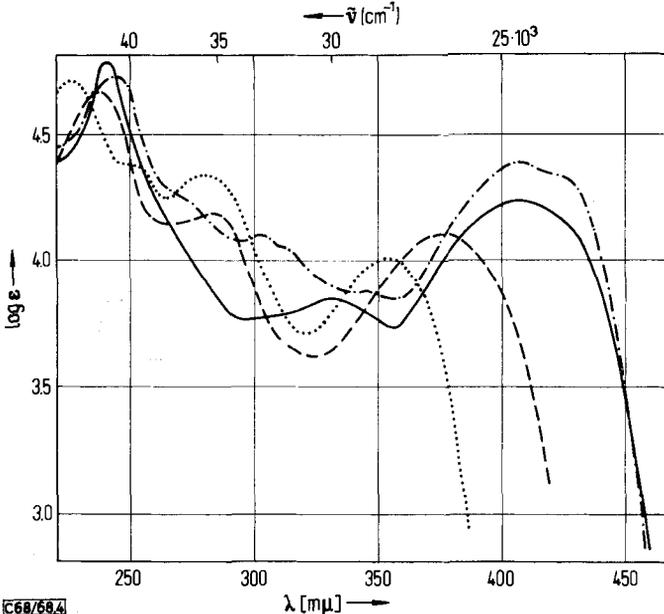
<sup>22)</sup> *J. J. Looker*, *J. org. Chemistry* **32**, 2941 (1967).

Aus 4.5-Benzo-tropon entstand dabei zunächst das dunkelgrüne Benzotropylum-salz **19** ( $X = Cl$ ), welches jedoch bereits beim Auflösen in heißem Eisessig HCl abspaltete; beim Erkalten kristallisierte das Chinonmethid **17** in gelben Kristallen aus. Beim Versetzen der Eisessiglösung des Chinonmethids mit Perchlorsäure erhielt man das dunkelgrüne Perchlorat **19** ( $X = ClO_4$ ).



2.3-Benzo-tropon und 2.3;6.7-Dibenzo-tropon lieferten nach Überführung in die Dichloride und Umsetzung mit Anthon unter HCl-Entwicklung direkt die Chinonmethide **16** bzw. **18**. Offenbar ist deren Basizität, verglichen mit **17**, geringer, so daß die thermische HCl-Abspaltung leichter erfolgt.

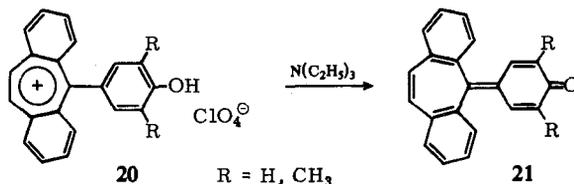
In den Elektronenspektren der Chinotropilidene **12**, **16**, **17** und **18** (Abbild. 4) erkennt man, daß die Anellierung von Benzolkernen an die 2.3- und 6.7-Stellung des Heptafulven-Teils eine Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande nach kürzeren Wellenlängen bewirkt. Diesen Einfluß der Benzanellierung beobachtet man auch bei den Fulvenen<sup>23)</sup>.



Abbild. 4. Elektronenspektren der Chinotropilidene **12** (—), **17** (---) und **18** (.....) in Isooctan und des Chinonmethids **16** (-·-·) in Cyclohexan

<sup>23)</sup> E. D. Bergmann in J. W. Cook, Progress in Organic Chemistry, Bd. 3, S. 81, und zwar S. 101 ff., Butterworth, London 1955.

2.3;6.7-Dibenzo-tropon ließ sich nach „Chlorierung“ mit Oxalylchlorid auch mit Phenol und 2.6-Dimethyl-phenol umsetzen. Mit Perchlorsäure erhielten wir die in violetten Nadeln kristallisierenden Dibenzotropyliumsalze **20**, welche sich zu den gelben Dibenzochinotropilidenen **21** deprotonieren ließen.



Damit sind nun verschiedene stabile Vertreter des Chinotropiliden-Systems bekannt. Über ihre Polarität (Beteiligung der Grenzstruktur **1a**) werden wir in Kürze berichten<sup>24</sup>.

Dem Institutsdirektor, Herrn Prof. Dr. H. Bredereck, danken wir herzlich für die Unterstützung dieser Arbeit, ebenso der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für eine Sachbeihilfe. Fräulein R. Baumbusch sei für eifrige Mitarbeit gedankt.

### Beschreibung der Versuche

Die Elektronenspektren wurden mit dem Cary Modell 14 der Applied Physics Corp. aufgenommen. Zur Aufnahme von NMR-Spektren (Tetramethylsilan als interner Standard) diente das Varian A 60-Gerät.

*Chlortropyliumchlorid* (**6**): Zu einer Lösung von 0.85 g (8.0 Mol) *Tropon*<sup>25</sup> in 5 ccm absol. Benzol oder Methylenchlorid ließ man unter Rühren und Eiskühlung (Feuchtigkeitsausschluß!) einen Überschuß einer Lösung von *Phosgen*<sup>26</sup> in Benzol oder Methylenchlorid tropfen. Unter Kohlendioxid-Entwicklung fiel dabei ein Teil von **6** aus. Man rührte noch etwa 20 Min. unter Eiskühlung und zog das Lösungsmittel i. Vak. unter leichtem Erwärmen vollständig ab. Das hinterbleibende, äußerst hydrolyseempfindliche, schwach gelbliche **6** (1.25 g, 98%) ist für die nachstehend beschriebenen Reaktionen genügend rein.

Die Substanz kann unter Feuchtigkeitsausschluß aus Methylenchlorid umkristallisiert werden, wenn die Mutterlauge tiefgekühlt wird. Auch eine Sublimation i. Vak. ist möglich. Schwach gelbliche Kristalle, die jedoch unscharf bis ca. 90° schmelzen. NMR-Spektrum siehe Abbild. 1.

Zur analytischen Charakterisierung wurde **6** in das *Hexachloroantimonat* übergeführt.

*Chlortropyliumhexachloroantimonat*: 0.50 g (3.1 mMol) **6** in 10 ccm absol. Methylenchlorid wurden mit einigen Tropfen einer 20 proz. Lösung von *Antimonpentachlorid* in Methylenchlorid versetzt. Das sofort ausgefallene Salz wurde abfiltriert, mit absol. Äther gewaschen und dreimal aus absol. Acetonitril/Äther umgefällt. Ausb. 1.25 g (87%) leicht hellgraue Nadelchen vom Schmp. 225–227° (Zers.).

UV (konz. Schwefelsäure):  $\lambda_{\max}$  236 m $\mu$  (log  $\epsilon$  4.69), 309 (4.03). NMR (Acetonitril):  $\tau$  0.78 (scharfes Multiplett).

$C_7H_6Cl_5SbCl_6$  (460.1) Ber. C 18.28 H 1.31 Cl 53.96 Gef. C 18.46 H 1.47 Cl 54.04

<sup>24</sup> Siehe auch B. Föhlich, Habilitationsschrift, Univ. Stuttgart 1967.

<sup>25</sup> P. Radlick, J. org. Chemistry **29**, 960 (1964).

<sup>26</sup> Anstelle von Phosgen kann auch Oxalylchlorid verwendet werden.

*Bromtropyliumbromid*

a) *Aus Tropon und Oxalylbromid*: Zu einer Lösung von 2.12 g (20 mMol) frisch dest. *Tropon* in 20 ccm absol. Methylenchlorid ließ man unter Eiskühlung und Feuchtigkeitsausschluß 4.40 g (20 mMol) *Oxalylbromid*<sup>27)</sup> in 30 ccm absol. Methylenchlorid tropfen. Unter lebhafter Gasentwicklung fiel ein gelbes Pulver aus. Man rührte nach beendetem Zutropfen noch  $\frac{1}{2}$  Stde. unter Eiskühlung, saugte das gelbe Kristallpulver ab und wusch gut mit absol. Methylenchlorid. Ausb. 4.70 g (95%) eines eigelben, etwas hygroskopischen Kristallpulvers, das sich beim Erhitzen im Schmelzpunktsrohr langsam dunkel färbte und bei 161–163° schmolz. Die Substanz ist in Acetonitril schwer löslich, eine Umkristallisation gelang nicht.

UV (konz. Schwefelsäure):  $\lambda_{\max}$  248 m $\mu$  (log  $\epsilon$  4.47), 322 (4.09).

Zur Analyse wurden ca. 250 mg des *Salzes* in 40 ccm Wasser gelöst, wobei Hydrolyse zu *Tropon* und *HBr* eintrat. *HBr* wurde mit *n/10 AgNO<sub>3</sub>* potentiometrisch titriert.

$C_7H_6Br_2$  (250.0) Ber. Br 63.97 Gef. Br 62.65, 62.57

b) *Aus Tropon und Carbonylbromid*: Aus 2.12 g (20 mMol) *Tropon* und 4.00 g (21.3 mMol) Carbonylbromid<sup>28)</sup> nach dem unter a) beschriebenen Verfahren. Ausb. 4.85 g (98%).

*[4-Hydroxy-phenyl]-x-chlor-tropyliumperchlorat* (10, R = H): Zur Lösung von aus 4.24 g (40 mMol) *Tropon* und *Phosgen* erhaltenem *Chlortropyliumchlorid* (6) in 30 ccm absol. Methylenchlorid fügte man 2.76 g (40 mMol) *Phenol* in 20 ccm Methylenchlorid zu und rührte das sich intensiv rot färbende Gemisch bis zur Beendigung der Chlorwasserstoff-Entwicklung (ca. 1 Stde.). Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der sirupöse, orangerote Rückstand in 20 ccm absol. Eisessig gelöst und mit 1 ccm 70proz. *Perchlorsäure* versetzt. Durch Zugabe von absol. Äther wurde eine schmierige Substanz ausgefällt, welche in 20 ccm absol. Acetonitril aufgenommen wurde. Mit absol. Äther wurde das orangerote, feinkristalline *Perchlorat* gefällt, welches zweimal aus absol. Acetonitril/Äther umgefällt wurde. Ausb. 0.45 g (4%) orangerote Blättchen vom Schmp. 180° (Zers.).

Elektronenspektrum (Acetonitril):  $\lambda_{\max}$  294 m $\mu$  (log  $\epsilon$  3.91), 455 (4.39).

NMR (Trifluoressigsäure):  $\tau \approx 1.0$  (m, 5 H) (Tropyliumprotonen); AA'XX'-System ( $\Delta_{AX} = 42.8$  Hz;  $N = 9.0$  Hz  $\approx J_{AX}$ ) zentriert um  $\tau$  2.36 (4 H).

$C_{13}H_{10}ClO_2ClO_4$  (317.1) Ber. C 49.24 H 3.19 Cl 22.36 Gef. C 49.62 H 3.17 Cl 22.34

*[4-Hydroxy-3.5-dimethyl-phenyl]-x-chlor-tropyliumperchlorat* (10, R = CH<sub>3</sub>): Aus dem aus 2.12 g (20 mMol) *Tropon* und *Phosgen* bereiteten *Chlortropyliumchlorid* (6) erhielt man mit 2.44 g (20 mMol) 2.6-*Dimethyl-phenol* analog 10 (R = H) 0.40 g (6%) rote Kristalle vom Schmp. 195° (Zers.).

Elektronenspektrum (Acetonitril):  $\lambda_{\max}$  297 m $\mu$  (log  $\epsilon$  3.88), 475 (4.40).

$C_{15}H_{14}ClO_2ClO_4$  (345.2) Ber. C 52.19 H 4.09 Cl 20.54 Gef. C 52.25 H 4.13 Cl 20.56

*[4-Hydroxy-3.5-diäthyl-phenyl]-x-chlor-tropyliumperchlorat* (10, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>): Durch analoge Umsetzung mit 3.05 g (20 mMol) 2.6-*Diäthyl-phenol*. Ausb. 0.40 g (5%) rote Kristalle vom Schmp. 160–162° (Zers.).

Elektronenspektrum (Acetonitril):  $\lambda_{\max}$  297 m $\mu$  (log  $\epsilon$  3.85), 478 (4.41).

NMR (Trifluoressigsäure):  $\tau$  1.12 (m, 5 H) (Tropyliumprotonen), 2.20 (s, 2 H) (Phenylprotonen), 7.14 (q, 4 H,  $J = 7$  Hz) (Methylenprotonen), 8.62 (t, 6 H,  $J = 7$  Hz) (Methylgruppe).

$C_{17}H_{18}ClO_2ClO_4$  (373.2) Ber. C 54.71 H 4.86 Cl 19.00 Gef. C 54.64 H 4.99 Cl 18.79

<sup>27)</sup> H. J. Staudinger und E. Anthes, Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 1426 (1913).

<sup>28)</sup> H. J. Schumacher und S. Lenher, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1671 (1928).

[10-Hydroxy-anthryl-(9)]-tropyliumperchlorat (**11**, X = ClO<sub>4</sub>): Zu dem aus 1.56 g (14.7 mMol) Tropon und Phosgen dargestellten Chlortropyliumchlorid fügte man 3.00 g (15.5 mMol) Anthron in 20 ccm absol. Benzol und rührte die sich tintenblau färbende Reaktionsmischung ca. 90 Min. bei Raumtemp. Das abgeschiedene Chlorid wurde rasch abgesaugt, mit absol. Äther gewaschen, in Eisessig gelöst und durch Zugabe der ber. Menge 70proz. Perchlorsäure in das Perchlorat übergeführt. Nach mehrmaligem Umfällen aus absol. Acetonitril/Äther 3.40 g (59%) dunkelblaue, prismatische Nadeln, die sich zwischen 190 und 200° zersetzen.

C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>O]ClO<sub>4</sub> (382.8) Ber. C 65.88 H 3.95 Cl 9.26 Gef. C 65.85 H 4.38 Cl 9.23

[10-Hydroxy-anthryl-(9)]-tropyliumbromid (**11**, X = Br) (aus Bromtropyliumbromid): Eine Lösung von 1.60 g (8.25 mMol) Anthron in 40 ccm Eisessig wurde mit 2.00 g (8.00 mMol) Bromtropyliumbromid 30 Min. auf dem Wasserbad (ca. 80°) erhitzt. Aus der tiefblauen Lösung schieden sich nach wenigen Min. schwarzblaue Kristalle ab. Nach Abkühlen versetzte man mit 40 ccm Äther, saugte ab und wusch mit viel Äther nach. Ausb. 2.70 g (94%) vom Schmp. 198–200°.

C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>O]Br (363.3) Ber. Br 22.00 Gef. Br 22.48

#### 10-Tropyliden-anthron (**12**)

a) 0.50 g [10-Hydroxy-anthryl-(9)]-tropyliumperchlorat (**11**, X = ClO<sub>4</sub>) wurden in absol. Acetonitril heiß gelöst und unter Eiskühlung mit 5 Tropfen Triäthylamin versetzt, wobei die Farbe der Lösung von Tintenblau nach Gelb umschlug. Man versetzte in der Siedehitze mit wenig Wasser bis zur Trübung und ließ langsam abkühlen. Das auskristallisierte Chinonmethid wurde abgesaugt und mit wenig eiskaltem Acetonitril, dann mit Wasser gewaschen. Ausb. 0.25 g (70%) orangerote Nadeln vom Schmp. 145–146°.

C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>O (282.3) Ber. C 89.33 H 5.00 Gef. C 89.40 H 4.94

b) 2.70 g (7.4 mMol) [10-Hydroxy-anthryl-(9)]-tropyliumbromid (**11**, X = Br) wurden als Suspension in 30 ccm absol. Acetonitril unter Rühren tropfenweise bis zum Farbumschlag nach Orange mit Triäthylamin versetzt. Das ausgefallene orangegelbe Chinonmethid wurde nach Stehenlassen im Eisbad abgesaugt, mit eisgekühltem Acetonitril, dann mit viel Wasser gewaschen. Ausb. 1.72 g (82%) orangefarbene Nadeln vom Schmp. 145–146°. Die Substanz kann aus Methanol umkristallisiert werden, der Schmp. erhöht sich jedoch dabei nicht.

Elektronenspektrum (Isooctan):  $\lambda_{\max}$  240 m $\mu$  (log  $\epsilon$  4.80), 331 (3.85), 406 (4.25). NMR-Spektrum siehe Abbild. 2.

C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>O (282.3) Ber. C 89.34 H 5.00 Gef. C 88.97 H 4.89

[4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl]-tropyliumperchlorat (**14**): Eine Mischung von 10.90 g (53.0 mMol) 2.6-Di-tert.-butyl-phenol, 5.25 g (26.5 mMol) Ditropyläther und 10 ccm Eisessig wurde 1 Stde. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Die anschließende Destillation i. Vak. über eine kurze Einstichkolonne lieferte neben 4.10 g Vorlauf aus 2.6-Di-tert.-butyl-phenol und Tropon vom Sdp.<sub>0.25</sub> 66–70° 5.60 g (36%) [4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl]-tropiliden-Gemisch (**13** und Isomere) als gelbliches, zähes Öl vom Sdp.<sub>0.25</sub> 146–147°.

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  2.83 (s, 2 H) (Phenylprotonen), Multipletts bei 3.26 (2 H), 3.75 (2 H) und 7.34 (1 H) (Tropilidenprotonen), 4.90 (s, 1 H) (OH), 8.53 (s) (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

Zur Überführung ins Tropyliumsalz wurde das Tropiliden-Gemisch **13** (5.60 g, 18.9 mMol) in 30 ccm absol. Acetonitril mit 6.47 g (18.9 mMol) Tropyliumperchlorat 1 Stde. auf 70° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde **14** durch langsame Zugabe von Äther gefällt. Ausb. 6.15 g (82%) orangefarbene Kristalle vom Schmp. 174–175° (Zers.). Eine Analysenprobe wurde aus Acetonitril/Äther umkristallisiert, Schmp. 176–177° (Zers.).

Elektronenspektrum (Acetonitril/HClO<sub>4</sub>):  $\lambda_{\max}$  231 m $\mu$  (log  $\epsilon$  4.48), 267 (3.95), 275 (3.94) (Schulter), 448 (4.34).

NMR (Trifluoressigsäure): kompliziertes m bei  $\tau$  0.81 (6 H) (Tropyliumprotonen), 2.09 (s, 2 H) (Phenylprotonen), 8.42 (s, 18 H) (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>O]ClO<sub>4</sub> (394.9) Ber. C 63.87 H 6.89 Cl 8.98 Gef. C 63.58 H 6.86 Cl 9.08

2.6-Di-tert.-butyl-4-tropyliden-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (15): 2.00 g (5.06 mMol) **14** in 15 ccm absol. Acetonitril wurden im Eisbad mit 0.8 ccm Triäthylamin versetzt (Farbumschlag nach Violetrot). Das Chinonmethid kristallisierte teilweise aus (Animpfen!). Man fügte tropfenweise 30 ccm Wasser zu, saugte ab und wusch mit eiskaltem Acetonitril/Wasser (1 : 2), dann mit viel Wasser. Aus Acetonitril (Tiefkühlfach) schwarzgrüne, metallisch glänzende Blättchen vom Schmp. 149–152° (Zers.); 1.42 g (95%).

Elektronenspektrum (Cyclohexan):  $\lambda_{\max}$  251 m $\mu$  (log  $\epsilon$  3.83), 261 (3.84), 339 (3.38), 437 (4.50). NMR-Spektrum siehe Abbild. 3.

C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O (294.4) Ber. C 85.67 H 8.90 Gef. C 85.35 H 8.96

10-[2.3-Benzo-tropyliden]-anthron (16): 0.50 g (3.2 mMol) 2.3-Benzo-tropon<sup>29)</sup> in 5 ccm absol. Methylenchlorid wurden unter Eiskühlung mit 1.5 ccm Oxalylchlorid 20 Min. unter Eiskühlung, dann 10 Min. bei Raumtemp. gerührt (Feuchtigkeitsausschluß). Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wurden 0.63 g (3.2 mMol) Anthron in 5 ccm absol. Benzol zugefügt und das Gemisch unter Feuchtigkeitsausschluß 15 Min. gekocht (HCl-Entwicklung). Danach wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der ölige Rückstand mit wenig Methanol aufgeköcht. Nach einiger Zeit wurde das ausgefallene gelbe Pulver abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Ausb. 0.61 g (57%) vom Schmp. 175–177°. Aus Butanol, dann aus Cyclohexan Schmp. 180–182°.

Elektronenspektrum (Äthanol):  $\lambda_{\max}$  239 m $\mu$  (log  $\epsilon$  4.66), 286 (4.23), 391 (4.06).

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  1.80 (m, 3 H), 2.28–3.62 (m, 13 H).

C<sub>25</sub>H<sub>16</sub>O (332.4) Ber. C 90.33 H 4.86 Gef. C 90.14 H 4.96

10-[4.5-Benzo-tropyliden]-anthron (17): 3.10 g (20 mMol) 4.5-Benzo-tropon<sup>30)</sup> in 10 ccm absol. Methylenchlorid wurden unter Eiskühlung mit einer Lösung von Phosgen in Methylenchlorid versetzt (Calciumchloridrohr). Man rührte 2 Stdn. bei Raumtemp., erhitze noch 30 Min. unter Rückfluß und zog anschließend das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der Rückstand wurde mit 4.00 g (20.6 mMol) Anthron in 50 ccm absol. Methylenchlorid 30 Min. unter Rühren gekocht; nach wenigen Min. entstand eine dicke, grüne Fällung. Der nach Abziehen des Lösungsmittels hinterbliebene Rückstand wurde in 200 ccm heißem Eisessig gelöst. Aus der heiß filtrierten Lösung kristallisierten beim Erkalten 1.10 g **17** aus, die Mutterlauge lieferte beim Versetzen mit Methanol weitere 3.20 g **17**. Gesamtausb. 4.30 g (65%) an dünn-schichtchromatographisch reinem Chinonmethid. Aus viel Äthanol 3.80 g (57%) gelbe Nadeln vom Schmp. 186–188° (Zers.).

Elektronenspektrum (Äthanol):  $\lambda_{\max}$  244 m $\mu$  (log  $\epsilon$  4.74), 303 (4.13), 314 (4.08) (Schulter), 336 (3.90), 428 (4.31).

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  1.82 (m, 2 H), 2.10 (m, 2 H), 2.55 (m, 4 H), 2.70 (s, 4 H), AB-System, zentriert um  $\tau$  3.30 ( $\Delta_{AB}$  = 4.88 Hz,  $J_{AB}$  = 12.8 Hz).

C<sub>25</sub>H<sub>16</sub>O (332.4) Ber. C 90.33 H 4.85 Gef. C 90.46 H 5.17

<sup>29)</sup> G. L. Buchanan und D. R. Lockhart, J. chem. Soc. [London] **1959**, 3586.

<sup>30)</sup> J. Thiele und E. Weitz, Liebigs Ann. Chem. **377**, 1 (1910).

Die Eisessig/Methanol-Mutterlauge wurde mit 70proz. *Perchlorsäure* versetzt (Farbumschlag nach Grün) und das *Hydroperchlorat* **19** ( $X = \text{ClO}_4$ ) mit 200 ccm absol. Äther gefällt (2.40 g). Aus Acetonitril/Äther unter Zusatz einiger Tropfen Perchlorsäure Ausb. 1.40 g (16%) dunkelgrüne Kristalle, Schmp.  $196^\circ$  (Zers.).

*10-[2.3;6.7-Dibenzo-tropyliiden]-anthron* (**18**): 1.44 g (7 mMol) *2.3;6.7-Dibenzo-tropon*<sup>31)</sup> wurden mit 8 ccm *Oxalylchlorid* 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt (Calciumchloridrohr). Nach Stehenlassen über Nacht wurde das Oxalylchlorid i. Vak. abgezogen. Zum Rückstand fügte man 1.36 g (7 mMol) *Anthron* in 20 ccm absol. Xylol und erhitzte 3 Stdn. unter Rückfluß (Feuchtigkeitsausschluß). Man zog das Lösungsmittel i. Vak. ab, löste den Rückstand in Chloroform und adsorbierte an Kieselgel. Durch Chromatographieren an Kieselgel (Merck) mit Benzol erhielt man als letzte Fraktion 0.95 g (35%) eines gelblichen Pulvers, das nach Umkristallisieren aus Butanol bei  $280-282^\circ$  schmolz. Ausb. 700 mg (26%).

Elektronenspektrum (Äthanol):  $\lambda_{\text{max}}$  225 m $\mu$  ( $\log \epsilon$  4.75), 250 (4.39) (Schulter), 282 (4.41), 364 (3.99).

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau$  1.87 (m, 2 H), 2.40–3.55 (m, 16 H).

$\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{O}$  (382.4) Ber. C 91.07 H 4.74 Gef. C 90.78 H 4.85

*1-[10-Hydroxy-anthryl-(9)]-4.5-benzo-tropyliumperchlorat* (**19**,  $X = \text{ClO}_4$ ): Zu dem aus 0.312 g (2.0 mMol) *4.5-Benzo-tropon* und *Phosgen* bereiteten *Dichlorid* gab man 0.400 g (2.06 mMol) *Anthron* und 10 ccm absol. Benzol. Nach 15 Min. Rückflußkochen unter Rühren zog man das Lösungsmittel ab, löste den Rückstand in 15 ccm Eisessig und versetzte unter Eiskühlung mit 70proz. *Perchlorsäure*. Zur Vervollständigung der dicken, dunkelgrünen Fällung versetzte man nach einigen Min. mit demselben Volumen absol. Äther, saugte ab und wusch mit absol. Äther nach. Das dunkelgrüne Pulver wurde aus Acetonitril/Äther umkristallisiert. Ausb. 0.76 g (88%) vom Schmp.  $196^\circ$  (Zers.).

$\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{OClO}_4$  (432.8) Ber. C 69.37 H 3.96 Cl 8.19 Gef. C 69.25 H 3.76 Cl 8.30

*1-[4-Hydroxy-phenyl]-2.3;6.7-dibenzo-tropyliumperchlorat* (**20**,  $R = \text{H}$ ): 1.03 g (5.0 mMol) *2.3;6.7-Dibenzo-tropon* wurden mit 5 ccm *Oxalylchlorid* 45 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des überschüss. Oxalylchlorids i. Vak. wurde mit 3.00 g (31.9 mMol) *Phenol* unter Feuchtigkeitsausschluß und magnetischem Rühren 1 Stde. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Die dunkelrote Mischung wurde in 10 ccm Eisessig gelöst, filtriert und mit 2 ccm 70proz. *Perchlorsäure* versetzt. Das *Perchlorat* wurde langsam durch Zugabe von absol. Äther unter Eiskühlung gefällt. Nach 4stdg. Stehenlassen wurde abgesaugt und mit absol. Äther gut gewaschen. Ausb. 1.00 g (52%) violette Nadeln vom Schmp.  $220^\circ$  (Zers.).

Elektronenspektrum (konz. Schwefelsäure):  $\lambda_{\text{max}}$  241 m $\mu$  ( $\log \epsilon$  4.31), 268 (4.15), 312 (5.07), 340 (3.88) (Schulter), 387 (3.90), 409 (3.90), 489 (3.45) (Schulter), 525 (3.68), 563 (3.73).

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{OClO}_4$  (382.8) Ber. C 65.85 H 3.95 Cl 9.26 Gef. C 65.74 H 3.93 Cl 9.25

*4-[2.3;6.7-Dibenzo-tropyliiden]-cyclohexadien-(2.5)-on-(1)* (**21**,  $R = \text{H}$ ): Eine Aufschlammung von 0.30 g (0.8 mMol) vorstehenden *Perchlorats* in 5 ccm absol. Acetonitril wurde unter Rühren bis zum Farbumschlag nach Gelb tropfenweise mit *Triäthylamin* versetzt. Anschließend fügte man tropfenweise 5 ccm Wasser zu, saugte die ausgefallenen gelben Kristalle ab und wusch mit Acetonitril/Wasser (1:1), zum Schluß mit reinem Wasser. Ausb. 0.20 g (90%) gelbe Kristalle vom Schmp.  $183-185^\circ$ . Die Substanz kann aus Cyclohexan umkristallisiert werden, der Schmp. ändert sich dabei jedoch nicht.

<sup>31)</sup> W. Treibs und H. J. Klinkhammer, Chem. Ber. **84**, 671 (1951).

Elektronenspektrum (Cyclohexan):  $\lambda_{\max}$  252 m $\mu$  (log  $\epsilon$  4.33), 295 (4.38) (Schulter), 313 (4.46), 359 (4.10).

NMR (CDCl<sub>3</sub>): AA'XX'-System, zentriert um  $\tau$  3.15 ( $N = 10.5$  Hz,  $\Delta_{AX} = 55.5$  Hz),  $\tau$  2.98 (s, 2 H), 2.55 (m, 8 H).

C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>O (282.3) Ber. C 89.34 H 5.00 Gef. C 89.62 H 4.98

1-[4-Hydroxy-3.5-dimethyl-phenyl]-2.3;6.7-dibenzo-tropyliumperchlorat (**20**, R = CH<sub>3</sub>): Aus 1.03 g (5 mMol) 2.3;6.7-Dibenzo-tropon, 5 ccm Oxalylchlorid und 3.20 g (26 mMol) 2.6-Dimethyl-phenol analog **20** (R = H). Ausb. 1.06 g (52%) violette Nadeln vom Schmp. 203° (Zers.).

Elektronenspektrum (konz. Schwefelsäure):  $\lambda_{\max}$  241 m $\mu$  (log  $\epsilon$  4.33), 267 (4.16), 311 (5.08), 358 (3.75), 379 (3.83), 413 (3.64), 488 (3.38) (Schulter), 524 (3.65), 561 (3.75).

C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>O]ClO<sub>4</sub> (410.8) Ber. C 67.21 H 4.66 Cl 8.63 Gef. C 67.25 H 4.93 Cl 8.71

2.6-Dimethyl-4-[2.3;6.7-dibenzo-tropyliiden]-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (**21**, R = CH<sub>3</sub>): Aus 0.250 g (0.61 mMol) vorstehenden Perchlorats analog **21** (R = H). Aus Cyclohexan Ausb. 0.172 g (91%) derbe gelbe Rhomben vom Schmp. 162–167°.

Elektronenspektrum (Cyclohexan):  $\lambda_{\max}$  255 m $\mu$  (log  $\epsilon$  4.29), 295 (4.28) (Schulter), 317 (4.39), 355 (4.17).

C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O (310.4) Ber. C 88.99 H 5.84 Gef. C 89.07 H 5.52

[68/68]