

Baldur Föhlisch und Dieter Krockenberger

Zur Chemie cyclischer π -Elektronensysteme, V¹⁾

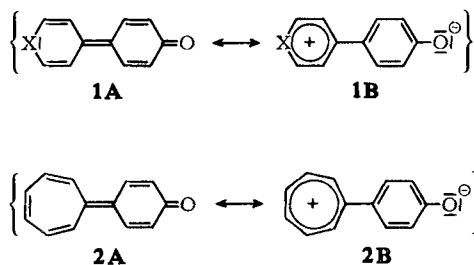
Chinopyrane und Chinothiopyrane²⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart

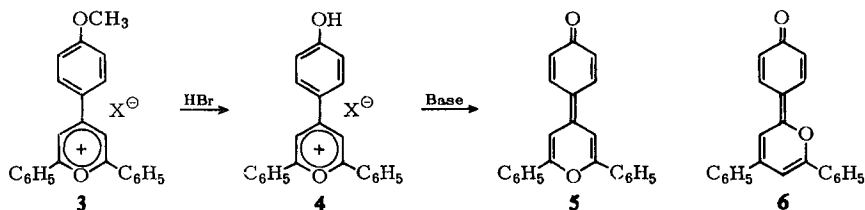
(Eingegangen am 11. Juni 1968)

Pyrone-(4) und 1-Thio-pyrone-(4) reagieren mit Phosgen zu 4-Chlor-pyrylium- bzw. 4-Chlor-thio-pyryliumchloriden (**11**). Die Umsetzung dieser Salze mit Anthron führt zu den Chino-4*H*-(thio)pyranen **18**. Aus 4-Chlor-2,6-diphenyl-(thio)pyryliumchlorid (**11**, R = C₆H₅, X = O, S) und 2,6-Di-tert.-butyl-phenol entstehen Derivate der Stammverbindung **1**.

Das Chino-4*H*-pyran (**1**, X = O) und das Chino-4*H*-thiopyran (**1**, X = S) sind formal iso- π -elektronisch mit dem Chinotropiliden (**2**); ihre Synthese ist bisher noch nicht versucht worden.



Dilthey und *Taucher*³⁾ stellten erstmals das Derivat **5** des Chino-4*H*-pyrans durch Spaltung von 2,6-Diphenyl-4-[4-methoxy-phenyl]-pyryliumtetrachloroferrat (**3**, X = FeCl₄) mit Bromwasserstoffsäure zum [4-Hydroxy-phenyl]-pyryliumsalz **4** und Behandlung mit Natriumacetat dar. Analog wurde auch **6** gewonnen⁴⁾.



¹⁾ IV. Mitteil.: B. Föhlisch, P. Bürgle und D. Krockenberger, Chem. Ber. 101, 2717 (1968).

²⁾ Aus der Dissertat. D. Krockenberger, Univ. Stuttgart 1967. Über diese Arbeit wurde auf der Westdeutschen Chemiedozententagung am 12. 4. 1967 in Saarbrücken berichtet.

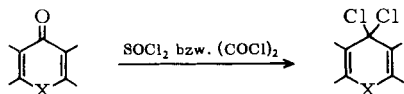
³⁾ W. Dilthey und R. Taucher, Ber. dtsh. chem. Ges. 53, 252 (1920).

⁴⁾ W. Dilthey, Ber. dtsh. chem. Ges. 52, 1195 (1919).

Spektroskopische Daten von **5** und **6** waren nicht bekannt. Chinothiopyrane (**1**, X = S) wurden bisher nicht beschrieben. Nach der Darstellung von Chinotropilidenen¹⁾ haben wir daher auch die Synthese von Chinopyranen und Chinothiopyranen in Angriff genommen, mit dem Ziel eines spektroskopischen Vergleichs der drei π -Elektronensysteme.

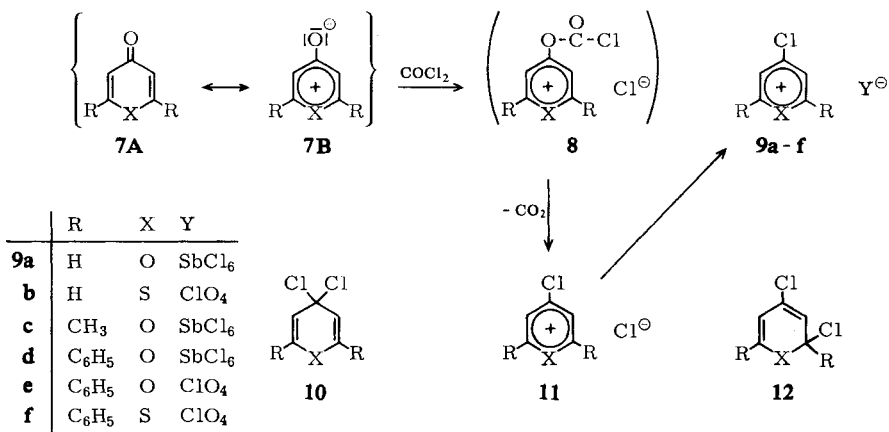
Umsetzung von Pyronen und Thiopyronen mit Phosgen

Schönberg und Mitarbb.⁵⁾ haben einige Pyrone, Chromone und Xanthone sowie die entsprechenden Thioheterocyclus mit Oxalylchlorid oder Thionylchlorid zu Dichloriden umgesetzt, welche sie als *geminale* Dichloride formulieren.



Diese feuchtigkeitsempfindlichen Dichloride wurden nicht analysenrein isoliert, sondern zu den Ausgangsketonen hydrolysiert oder mit Thioessigsäure in die Thionverbindungen übergeführt.

Fügte man zum Pyron-(4) in Methylenchlorid Phosgenlösung, so trat bereits bei 0° unter Gasentwicklung lebhaftere Reaktion ein; nach wenigen Minuten begann ein farbloses Chlorid sich abzuscheiden. Ebenso reagierten 1-Thio-pyron-(4), 2,6-Diphenyl-pyron-(4) und 2,6-Diphenyl-1-thio-pyron-(4) (**7**, R = H oder C₆H₅, X = O oder S). Analytisch charakterisiert wurden die stabileren Hexachloroantimonate oder Perchlorate, deren NMR- und UV-Spektren mit der angenommenen Struktur gut übereinstimmten (vgl. Degani^{6,7)}). Bei der Umsetzung von 2,6-Dimethyl-pyron-(4) mit Phosgen färbte sich die Reaktionslösung dunkelrot; das Hexachloroantimonat



¹⁾ 5a) A. Schönberg, O. Schütz und S. Nickel, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1382 (1928);

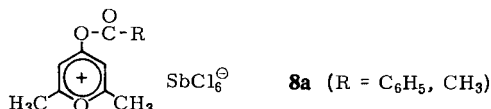
^{5b)} A. Schönberg und S. Nickel, ebenda **67**, 1795 (1934); ^{5c)} A. Schönberg und W. Asker, J. chem. Soc. [London] **1942**, 272; **1946**, 604; ^{5d)} A. Schönberg und R. v. Ardenne, Chem. Ber. **101**, 346 (1968); ^{5e)} A. Schönberg und E. Frese, ebenda **101**, 694 (1968).

⁶⁾ J. Degani, R. Fochi und C. Vincenzi, Gazz. chim. ital. **94**, 203 (1964), C. A. **61**, 5611 (1964); J. Degani und C. Vincenzi, Boll. sci. Fac. Chim. ind. Bologna **23**, 249 (1965), C. A. **63**, 13025 (1965).

⁷⁾ J. Degani, L. Lunazzi und F. Tadei, Boll. sci. Fac. Chim. ind. Bologna **23**, 131 (1965), C. A. **63**, 15750 (1965).

9c wurde daraus nur unrein gewonnen. Seine Umsetzung mit Anthon führte zum Chinonmethid **18b** (vgl. S. 3994). Wir nehmen an, daß die Rotfärbung auf eine Nebenreaktion der Methylgruppen zurückzuführen ist, da sie beim Pyron-(4) und 2,6-Diphenyl-pyron-(4) ausbleibt.

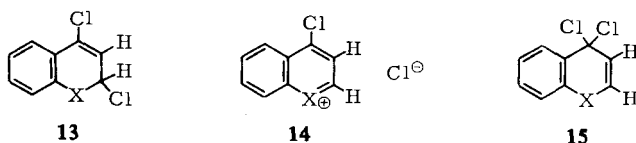
Wie beim Diphenylcyclopropenon⁸⁾ und beim Tropon¹⁾ greift auch im Falle der Pyrone und Thiopyrone das Phosgen die gemäß **7B** polarisierte und leicht polarisierbare π -Bindung des Carbonylsauerstoffs an. Das Phosgen-Addukt **8** spaltet sofort Kohlendioxyd ab. Bereits *Meerwein*⁹⁾ isolierte 1932 *O*-Acyl-Addukte **8a** des 2,6-Dimethyl-pyrons-(4) mit Benzoylchlorid oder Acetylchlorid und Antimonpentachlorid.



Für die Dichloride ist außer der ionischen Struktur **11** und der *gem.* Dichlorid-Struktur **10** auch noch die „unsymmetrische“ kovalente Dichlorid-Struktur **12** zu diskutieren¹⁰⁾, zwischen denen auf Grund chemischer Reaktionen wegen ihrer elektrophilen Ambivalenz nicht unterschieden werden kann.

Die geringe Löslichkeit der Dichloride in Benzol, Methylenchlorid oder Chloroform weist eher auf die ionische Chlor-(thio)pyryliumchlorid-Struktur hin. Ferner zeigen die NMR-Spektren der aus Pyron-(4) und 1-Thio-pyron-(4) dargestellten Dichloride, daß – zumindest in flüssigem Schwefeldioxyd – die salzartige Struktur **11** (R = H, X = O, S) vorliegt. Die NMR-Spektren sind vom AA'XX'-Typ (Abbild. 1); die beobachteten chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten stimmen mit den Messungen von *Degani* und Mitarbb.⁷⁾ am *unsubstituierten* Pyrylium- bzw. Thiopyrylium-Kation befriedigend überein (Daten s. Versuchsteil). Die NMR-spektroskopische Untersuchung in unpolaren Lösungsmitteln (Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform) scheiterte an der geringen Löslichkeit*).

Flavon und Thioflavon ließen sich ebenfalls mit Phosgen zu den Dichloriden umsetzen. Chromon und Thiochromon reagierten sehr träge; hier mußten die stärkeren Acylierungsmittel *Oxalylchlorid* oder *Thionylchlorid* angewendet werden⁵⁾. Auch beim Chromon und Thiochromon müssen für die Dichloride die Strukturen **13**, **14** und **15** diskutiert werden. Das NMR-Spektrum zeigt, daß diese Dichloride in flüssigem Schwefeldioxyd salzartig (**14**), in Deuteriochloroform und Tetrachlorkohlenstoff hingegen kovalent vorliegen.

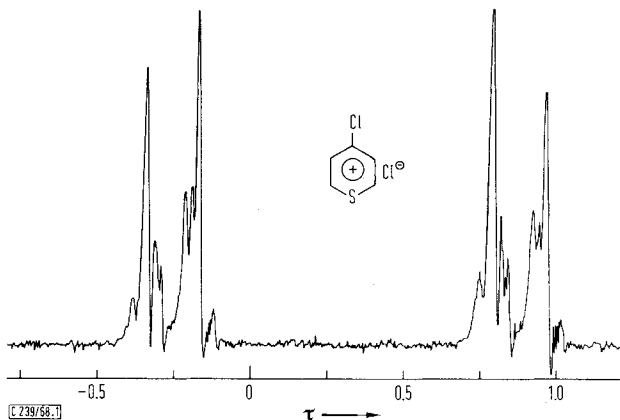


*) *Anmerkung bei der Korr.* (2. 10. 1968): Über die Darstellung von 4-Chlor-thiopyryliumsalzen aus 1-Thio-pyronen-(4) und *Oxalylchlorid* berichtete kürzlich auch *J. Faust*, *Z. Chem.* **8**, 171 (1968).

⁸⁾ *B. Föhlich* und *P. Bürgle*, *Liebigs Ann. Chem.* **701**, 67 (1967).

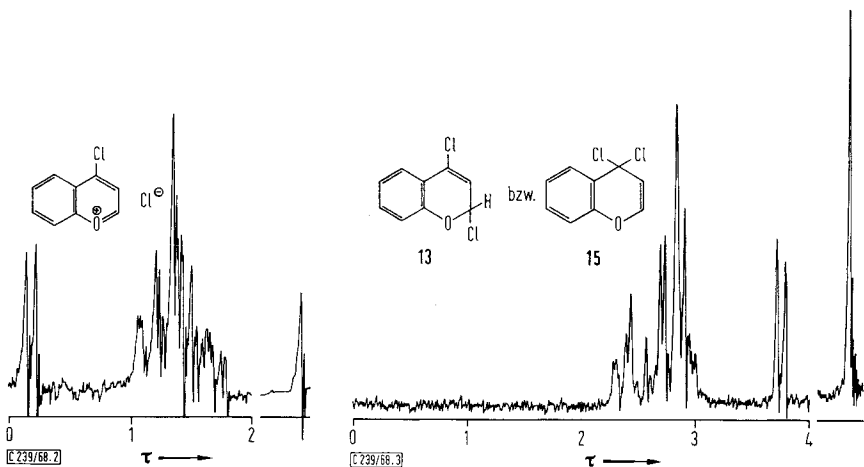
⁹⁾ *H. Meerwein* und *H. Maier-Hüser*, *J. prakt. Chem.* [2], **134**, 51 (1932).

¹⁰⁾ Die Bildung nicht-geminaler Dichloride aus α,β -ungesättigten Ketonen und Phosphoroychlorid oder *Oxalylchlorid* beobachtete u. a. *F. Straus*, *Liebigs Ann. Chem.* **393**, 235 (1912).



Abbild. 1. NMR-Spektrum von 4-Chlor-thiopyryliumchlorid in flüssigem Schwefeldioxid (TMS als interner Standard)

Das NMR-Spektrum des aus Chromon und Oxalylchlorid entstehenden Dichlorids in *flüssigem Schwefeldioxid* (Abbild. 2) zeigt neben dem komplizierten Signal der Arylprotonen bei τ 1.0–1.75 ein Dublett bei τ 0.14 ($J = 4.8$ Hz), welches nur dem H-2-Proton des 4-Chlor-chromylium-Ions **14** zugeordnet werden kann. Das Dublett des H-3 erscheint bei τ 1.36, überlagert von den Signalen der Arylprotonen. In Deuteriochloroform beobachtet man ebenfalls ein AB-System mit Signalen bei τ 3.75 ($J_{AB} = 4.6$ Hz) und τ 2.88 (unter den Arylprotonen, Abbild. 3). Die große diamagnetische Verschiebung des AB-Systems beim Übergang von flüssigem Schwefeldioxid zu Deuteriochloroform legt den Schluß nahe, daß in letzterem Solvens das 4,4-Dichlor-4H-chromen **15** oder das 2,4-Dichlor-2H-chromen **13** vorliegt. Die relativ kleine Kopplungskonstante J_{AB} von 4.6 Hz steht u. E. besser mit Formel **13** als mit **15**



Abbild. 2. NMR-Spektrum von 4-Chlor-chromyliumchlorid (**14**, X = O) in flüssigem Schwefeldioxid

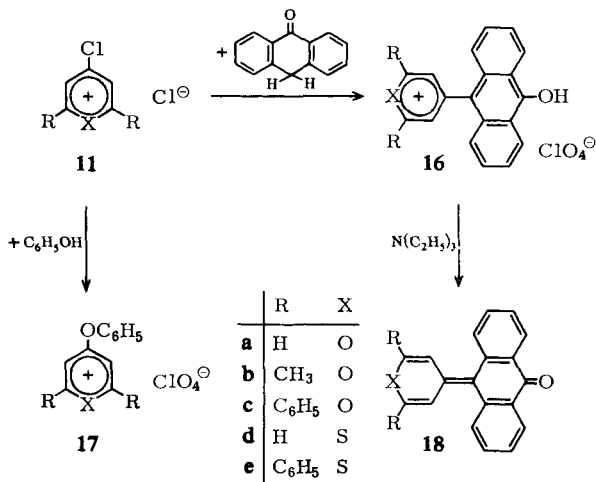
Abbild. 3. NMR-Spektrum des aus Chromon und Oxalylchlorid entstehenden Dichlorids **13** bzw. **15** (X = O) in Deuteriochloroform

in Übereinstimmung. So beträgt z. B. beim 2*H*-Chromen $J_{2,3} = 3.5 \text{ Hz}^{11)}$, während für eine vic. olefinische Kopplung $J_{2,3}$ in Verbindung **15** ein Wert von 7–10 Hz zu erwarten ist¹²⁾.

Das aus Thiochromon dargestellte Dichlorid zeigt in Tetrachlorkohlenstoff ein AB-System bei τ 3.52 und 4.02 ($J_{AB} = 8 \text{ Hz}$) neben den Signalen der Arylprotonen bei τ 2.0–2.2 (m, 1 H) und τ 2.6–2.8 (m, 3 H). Die Lage der Signale schließt auch hier in Tetrachlorkohlenstoff die salzartige Struktur **14** aus. Die Kopplungskonstante $J_{AB} = 8 \text{ Hz}$ ist zwar kleiner als die des 4*H*-Thiopyrans ($J_{2,3} = 10.0 \text{ Hz}$)⁷⁾, doch kann aus dieser kleinen Differenz eine Entscheidung zwischen **13** und **15** nicht gefällt werden.

Umsetzungen der Dichloride mit Phenolen. Chinopyrane und Chinothiopyrane

In Analogie zur Reaktion des Chlortropyliumchlorids mit Phenolen¹⁾ sollten 4-Chlor-(thio)pyryliumchloride mit Phenolen zu 4-Hydroxyaryl-(thio)pyryliumsalzen reagieren, welche mit Basen Chinopyrane bzw. Chinothiopyrane liefern sollten. Bei der Umsetzung der Chloride **11** mit Anthron bildeten sich in der Tat unter Chlorwasserstoffentwicklung tiefblaue, mit **11 a** dunkelgrüne, Lösungen, aus welchen mit Perchlorsäure die Perchlorate **16** abgeschieden werden konnten. Diese Salze wurden ohne weitere Reinigung in Acetonitril mit Triäthylamin zu den gelben bis orangefarbenen Chinonmethiden **18** deprotoniert.



Setzte man hingegen Phenol mit 4-Chlor-pyryliumchlorid oder 4-Chlor-2,6-diphenyl-pyryliumchlorid um, so bildeten sich keine Farbsalze. Mit Perchlorsäure ließen sich farblose Perchlorate ausfällen, welche zwar die erwarteten Analysenwerte

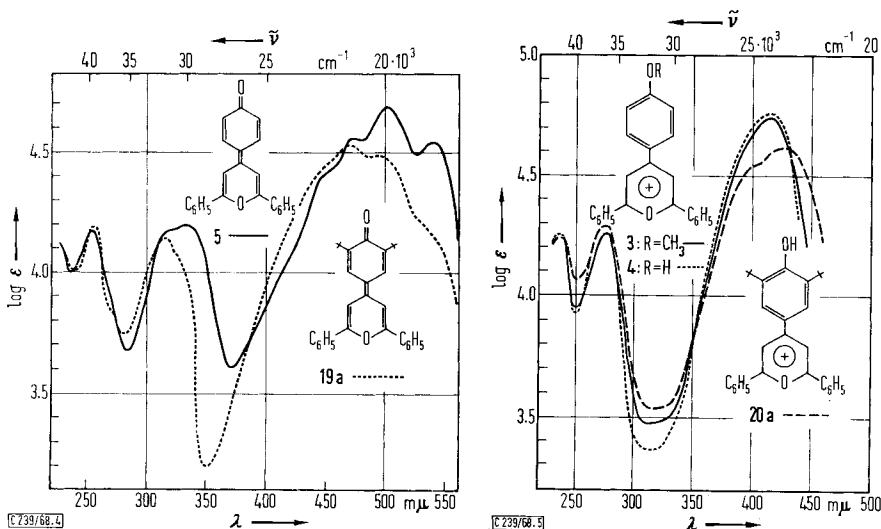
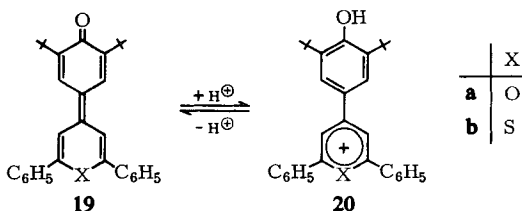
¹¹⁾ J. A. Elvidge und R. G. Foster, J. chem. Soc. [London] **1964**, 981.

¹²⁾ Bei Sechsring-Cycloolefinen erwartet man eine olefinische Kopplungskonstante $J_{vic} = 9.9 - 10.5 \text{ Hz}$. Die Einführung des elektronegativen Sauerstoffs in den Ring verkleinert J_{vic} : H. Suhr, Anwendungen der Kernmagnetischen Resonanz in der Organischen Chemie, S. 153, Springer, Berlin-Heidelberg-New York 1965. Beim 4*H*-Pyran beträgt $J_{2,3} = 7.0 \text{ Hz}$ ⁷⁾.

ergaben, jedoch im IR-Spektrum keine Hydroxylbande aufwiesen. Durch Erhitzen mit Wasser wurden sie in Phenol und das entsprechende Pyron zerlegt. Phenol war also vom Chlorpyrylium-Kation am *Sauerstoff* angegriffen worden (17).

Um den Angriff am Sauerstoff zu unterbinden, wurde das sterisch gehinderte 2,6-Di-tert.-butyl-phenol mit 4-Chlor-2,6-diphenyl-pyryliumchlorid umgesetzt. Auf Triäthylaminzusatz entstand jedoch ein komplexes Reaktionsgemisch. Durch präparative Schichtchromatographie konnten daraus in geringer Menge die roten Nadeln des gesuchten Chinopyrans **19a** (Schmp. 270–271°) und eine weitere, in messingfarbenen Blättchen mit Schmp. 238° kristallisierende Substanz isoliert werden. Das Elektronenspektrum von **19a** war dem der von *Dilthey* und *Taucher*³⁾ beschriebenen Verbindung **5** sehr ähnlich. Das Elektronenspektrum in Gegenwart von Perchlorsäure (Kation **20a**) entsprach dem der Kationen **3** und **4** (Abbild. 4 und 5). — Die Substanz vom Schmp. 238° zeigte im IR-Spektrum eine intensive Bande bei 2133/cm und löste sich in 70proz. Perchlorsäure mit grüner Farbe. Ihre Struktur konnte nicht aufgeklärt werden.

Das Chinothiopyran **19b** wurde in befriedigender Ausbeute erhalten.



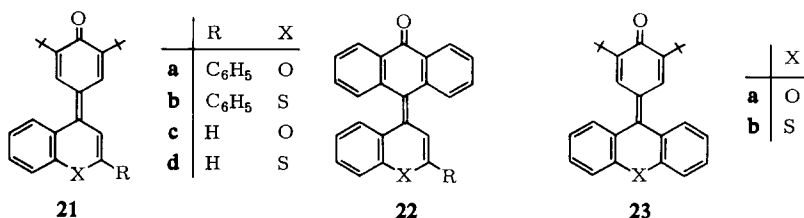
Abbild. 4. Elektronenspektren der Chinopyrane **5** und **19a** in Acetonitril

Abbild. 5. Elektronenspektren der Pyryliumsalze **3** (X = ClO₄), **4** und **20a** in Acetonitril

Die in 2.6-Stellung *unsubstituierter* Verbindungen 4-Chlor-pyryliumchlorid und 4-Chlor-thiopyryliumchlorid lieferten mit 2.6-Di-tert.-butyl-phenol lediglich dunkle Schmierer, aber keine definierten Reaktionsprodukte.

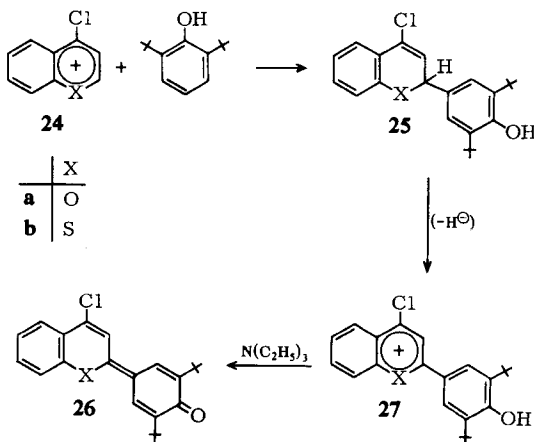
Chinochromene und Chinothiochromene

Zur Darstellung benzanellierter Chinopyrane und Chinothiopyrane haben wir Chromon, Flavon und Xanthon sowie die entsprechenden Thioanalogen mit Oxalylchlorid umgesetzt⁵⁾ und die gebildeten Dichloride mit 2.6-Di-tert.-butyl-phenol und Anthron zur Reaktion gebracht. Aus Flavon und Thioflavon erhielten wir dabei die Chinonmethide **21a** und **b** bzw. **22b** in guten Ausbeuten. Das Chino(thio)xanthen **23** entstand aus 9.9-Dichlor-(thio)xanthen^{5a)} mit 2.6-Di-tert.-butyl-phenol.



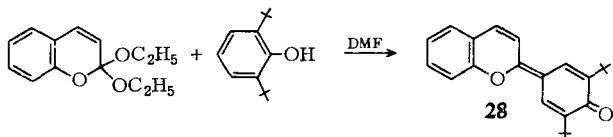
Bei der Umsetzung der aus Chromon und Thiochromon mit Oxalylchlorid gebildeten Dichloride mit Anthron trat zwar die für das Hydroxyanthrylsalz charakteristische blaue Farbe auf, nach Zugabe von Triäthylamin entstand jedoch ein komplexes Reaktionsgemisch, aus welchem chromatographisch in nur geringer Ausbeute die Chinonmethide **22c** und **d** isoliert werden konnten; etwas bessere Ausbeuten erhielten wir mit Anthron in siedendem Phosphoroxchlorid.

Setzte man die Dichloride aus Chromon und Thiochromon mit 2.6-Di-tert.-butyl-phenol um, so erhielt man nach Versetzen mit Triäthylamin rote chlorhaltige Substanzen. Es ist anzunehmen, daß hierbei das Phenol mit der 2-Stellung des intermediär gebildeten *ambivalenten* 4-Chlor-(thio)chromylum-Kations **24** reagiert. Das (Thio)-

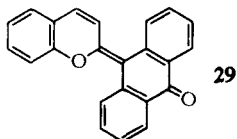


chromen **25** wird durch weiteres (Thio)chromyliumsalz **24** oder durch Luftsauerstoff¹³⁾ zum (Thio)chromyliumsalz **27** dehydriert, welches zum Chinonmethid **26** deprotoniert werden kann.

Die Konstitution **26** wurde durch spektroskopischen Vergleich mit einer Modellsubstanz untermauert. Kondensation von Cumarin-diäthylacetal¹⁴⁾ mit 2,6-Di-tert.-butyl-phenol in siedendem Dimethylformamid lieferte das Chinonmethid **28**, dessen Elektronenspektrum mit dem von **26** gut übereinstimmt.



Das anthrachinoide Analogon von **28**, das Chinonmethid **29**, haben wir aus Anthron und 2-Äthoxy-chromylium-tetrafluorborat¹⁴⁾ dargestellt.



Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Darstellung von Chino-4*H*-pyranen und Chino-4*H*-thiopyranen aus 4-Chlor-pyryliumchloriden nur mit *Anthron* in befriedigender Ausbeute gelingt. Mit 2,6-Di-tert.-butyl-phenol entstehen nur dann Chino-4*H*-(thio)pyrane, wenn die 2,6-Stellung des Pyryliumsalzes *substituiert* ist.

Über eine vergleichende Untersuchung der Eigenschaften von Chinopyranen, Chinothiopyranen und Chinotropilidenen wird in der folgenden Arbeit berichtet.

Herrn Prof. Dr. H. Bredereck danken wir herzlich für die Förderung dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft verdanken wir eine Sachbeihilfe.

Beschreibung der Versuche

Die Elektronenspektren wurden mit dem Cary Modell 14 der Applied Physics Corp., die NMR-Spektren (Tetramethylsilan als interner Standard) mit dem Varian A 60-Gerät aufgenommen. — Bei der Darstellung und Umsetzung der Chloride ist auf trockene Lösungsmittel und Ausschluß von Luftfeuchtigkeit zu achten.

4-Chlor-pyryliumhexachloroantimonat (9a): Zu 1.20 g (14.3 mMol) *Pyron-(4)*¹⁵⁾ in 15 ccm absol. Methylenchlorid ließ man unter Rühren und Eiskühlung einen Überschuß (ca. 20 mMol) von *Phosgen* in Methylenchlorid zutropfen. Man rührte weitere 10 Min. bei Raumtemp. und zog das Lösungsmittel i. Vak. vollständig ab. Der Rückstand (4-Chlor-pyryliumchlorid) wurde in 10 ccm heißem 1,2-Dichlor-äthan gelöst und mit *Antimonpentachlorid* in Dichlor-

¹³⁾ R. Wizinger und H. J. Angliker, Helv. chim. Acta **49**, 2046 (1966).

¹⁴⁾ H. Meerwein, W. Florian, N. Schön und G. Stopp, Liebigs Ann. Chem. **641**, 1 (1961).

¹⁵⁾ R. Cornubert, R. Delmas, S. Monteil und J. Viriot, Bull. soc. chim. France **1950**, 36.

äthan (1 : 5) versetzt. Beim Abkühlen fiel das *Hexachloroantimonat 9a* in farblosen Blättchen aus; die Fällung wurde durch Zugabe von Äther vervollständigt: 1.80 g (27%). Nach Umfällen aus heißem Dichloräthan/Äther Zers.-P. 183°.

UV (konz. Schwefelsäure): λ_{\max} 250 m μ (log ϵ 4.22).

NMR (Acetonitril): AA'XX'-System mit den Schwerpunkten τ 0.56 und 1.58, $N = J_{2,3} + J_{2,5} = 5.7$ Hz.

$C_5H_4ClO]SbCl_6$ (450.1) Ber. C 13.34 H 0.90 Cl 55.16 Gef. C 13.47 H 1.08 Cl 55.08

4-Chlor-thiopyryliumperchlorat (9b): Aus 200 mg (1.8 mMol) *1-Thio-pyryon-(4)*¹⁶⁾ in 10 ccm Methylenchlorid und *Phosgen* wie vorstehend. Das rohe *4-Chlor-thiopyryliumchlorid* wurde in 10 ccm absol. Acetonitril heiß gelöst, 0.5 ccm 70proz. *Perchlorsäure* zugefügt und das *Perchlorat 9b* mit Äther gefällt. Nach Umfällen aus Acetonitril/Äther 190 mg (46%) farblose Blättchen vom Schmp. 107–108°, die in der freien Flamme detonierten.

UV (konz. Schwefelsäure): λ_{\max} 278 m μ (log ϵ 4.20).

NMR (Acetonitril): AA'XX'-System mit den Schwerpunkten τ 0.01 und 1.25 ($N = 10.2$ Hz).

$C_5H_4ClS]ClO_4$ (231.1) Ber. C 25.99 H 1.75 Cl 30.69 S 13.87

Gef. C 26.28 H 1.83 Cl 30.47 S 13.86

4-Chlor-2.6-diphenyl-pyryliumhexachloroantimonat (9d): Aus 1.50 g (6.0 mMol) *2.6-Diphenyl-pyryon-(4)*¹⁷⁾ in 20 ccm absol. Methylenchlorid und *Phosgen*-Lösung bei Raumtemp. Das vom Lösungsmittel befreite *Chlorid* wurde mit Methylenchlorid gewaschen und schmolz nach Trocknen über P_2O_5 bei 223–229° (Zers.). 400 mg (1.3 mMol) dieses Salzes wurden in 40 ccm absol. Methylenchlorid mit 0.5 ccm *Antimonpentachlorid* auf 40° erwärmt. Die beim Abkühlen einsetzende Kristallisation wurde durch Zugabe von Äther vervollständigt. Aus Dichloräthan 250 mg (31%) gelbe Kristalle vom Zers.-P. 264–268°.

$C_{17}H_{12}ClO]SbCl_6$ (602.2) Ber. C 33.91 H 2.02 Gef. C 34.23 H 2.32

4-Chlor-2.6-diphenyl-pyryliumperchlorat (9e): 400 mg (0.7 mMol) *Hexachloroantimonat 9d* wurden in 10 ccm heißem Acetonitril gelöst und mit 0.5 ccm 70proz. *Perchlorsäure* versetzt. Beim Abkühlen kristallisierte *9e* aus, welches durch Zugabe von Äther vermehrt wurde. Aus Acetonitril/Äther 150 mg (61%) gelbe Kristalle vom Zers.-P. 254°.

Elektronenspektrum (Acetonitril): λ_{\max} 221 m μ (log ϵ 4.14), 249 (4.30), 279 (4.30), 310 (3.90) (Schulter), 403 (4.43).

$C_{17}H_{12}ClO]ClO_4$ (367.2) Ber. C 55.60 H 3.30 Cl 19.31 Gef. C 55.16 H 3.14 Cl 19.16

4-Chlor-2.6-diphenyl-thiopyryliumperchlorat (9f): 250 mg (0.95 mMol) *2.6-Diphenyl-1-thio-pyryon-(4)*¹⁸⁾ in 20 ccm absol. Methylenchlorid wurden analog *9e* mit *Phosgen* behandelt. Aus Acetonitril/Äther 150 mg (38%) gelbes *9f* vom Zers.-P. 228–230°.

Elektronenspektrum (Acetonitril): λ_{\max} 229 m μ (log ϵ 4.13), 270 (4.40), 315 (3.64) (Schulter), 403 (4.10).

$C_{17}H_{12}ClS]ClO_4$ (383.2) Ber. C 53.28 H 3.16 Cl 18.50 S 8.36

Gef. C 53.48 H 3.24 Cl 18.21 S 8.06

10-[4H-Pyranilyden-(4)]-anthron (18a): 2.60 g (31 mMol) *Pyryon-(4)* wurden, wie oben beschrieben, mit *Phosgen* umgesetzt. Das Chlorid wurde in 150 ccm absol. Acetonitril mit 6.00 g (31 mMol) *Anthron* 1 Stde. auf 70–80° erwärmt. Zur abgekühlten dunkelgrünen Lösung wurden 2 ccm 70proz. *Perchlorsäure* gegeben und die beim Anreiben kristallisierende

¹⁶⁾ F. Arndt und N. Bekir, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 2393 (1930).

¹⁷⁾ G. Soliman und I. El-Kholy, J. chem. Soc. [London] **1954**, 1755.

¹⁸⁾ F. Arndt, P. Nachtwey und J. Pusch, Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 1633 (1925).

Fällung durch Zugabe von Äther vervollständigt: 800 mg (7%) blauviolett *Perchlorat 16a*. 700 mg (1.9 mMol) *Perchlorat* wurden in 20 ccm Acetonitril tropfenweise mit *Wasser* versetzt. Die Farbe der Lösung schlug nach Gelb um und **18a** schied sich in feinen gelben Nadeln ab. Zweimaliges Umkristallisieren aus Acetonitril/Wasser erbrachte 100 mg (20%), Schmp. 129°.

Elektronenspektrum (Methylenchlorid): λ_{\max} 249 m μ (log ϵ 4.58), 333 (4.11), 434 (4.18).

NMR (CDCl₃): τ 1.83 (m, 2 H), 2.2–2.8 (m, 6 H), 3.28 (s, 4 H, Pyran-Protonen).

C₁₉H₁₂O₂ (272.3) Ber. C 83.80 H 4.44 Gef. C 83.86 H 4.58

10-[2,6-Dimethyl-4H-pyranylidene-(4)]-anthron (**18b**): 5.04 g (40 mMol) 2,6-Dimethylpyron-(4)¹⁹ wurden in Methylenchlorid mit *Phosgen* umgesetzt und das Chlorid mit 7.70 g (40 mMol) *Anthron* in 30 ccm Methylenchlorid 30 Min. auf 40–50° erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde in 50 ccm heißem Eisessig aufgenommen und 2 ccm *Perchlorsäure* zugegeben. Beim Abkühlen schieden sich rotbraune, glänzende Kristalle aus, welche durch Zugabe von Äther vermehrt wurden. Ausb. nach Umfällen aus Acetonitril/Äther 6.20 g (62%) *Perchlorat 16b* vom Zers.-P. 225°. — 2.00 g (5 mMol) *Perchlorat* wurden in 50 ccm Acetonitril heiß gelöst und 1.5 ccm *Triäthylamin* zugefügt. Aus der gelben Lösung schied sich nach Zugabe von wenig Wasser 1.10 g (74%) **18b** ab. Aus Äthanol gelbe Kristalle mit dunklem Oberflächenglanz vom Schmp. 169–170°.

Elektronenspektrum (Methylenchlorid): λ_{\max} 248 m μ (log ϵ 4.61), 346 (4.16), 456 (4.24).

NMR (CDCl₃): τ 1.82 (m, 2 H), 2.15–2.85 (m, 6 H), 3.43 (s, 2 H), 1.99 (s, 6 H).

C₂₁H₁₆O₂ (300.3) Ber. C 83.99 H 5.37 Gef. C 83.94 H 5.39

10-[2,6-Diphenyl-4H-pyranylidene-(4)]-anthron (**18c**): Das aus 2.50 g (10 mMol) 2,6-Diphenylpyron-(4) und *Phosgen* dargestellte Chlorid wurde mit 1.95 g (10 mMol) *Anthron* in 50 ccm Eisessig 1 Stde. gekocht. Nach Zugabe von 2 ccm 70proz. *Perchlorsäure* und Äther erhielt man 4.40 g (83%) gelbgrün glänzende Kristalle (**16c**), die sich mit blauer Farbe lösten. — Zur Darstellung des Chinopyrans wurden 2.60 g (3.1 mMol) *Perchlorat* in 30 ccm heißem Acetonitril gelöst und 1.5 ccm *Triäthylamin* zugefügt. Nach Abkühlen erhielt man 1.20 g (93%) orangefarbene Kristalle, aus Eisessig Schmp. 259–260°.

Elektronenspektrum (Methylenchlorid): λ_{\max} 255 m μ (log ϵ 4.77), 300 (4.23), 363 (4.16), 468 (4.44).

C₃₁H₂₀O₂ (424.5) Ber. C 87.70 H 4.74 Gef. C 87.82 H 4.70

10-[4H-Thiopyranylidene-(4)]-anthron (**18d**): Das aus 560 mg (5 mMol) 1-Thio-pyron-(4) und *Phosgen* bereitete Dichlorid wurde mit 970 mg (5 mMol) *Anthron* in 50 ccm Acetonitril 90 Min. bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 2 ccm *Perchlorsäure* und Äther isolierte, man 1.90 g (98%) *Perchlorat 16d* in blauen Kristallen vom Zers.-P. 230–233°. Aus 1.00 g (2.5 mMol) *Perchlorat* in 20 ccm Acetonitril und 1 ccm *Triäthylamin* erhielt man nach Zugabe von Wasser 600 mg (81%) **18d** in grünglänzenden Nadeln vom Schmp. 163–164°.

Elektronenspektrum (Methylenchlorid): λ_{\max} 252 m μ (log ϵ 4.54), 353 (4.08), 454 (4.28).

C₁₉H₁₂OS (288.4) Ber. C 79.12 H 4.20 S 11.12 Gef. C 79.22 H 4.30 S 11.21

10-[2,6-Diphenyl-4H-thiopyranylidene-(4)]-anthron (**18e**): Das aus 600 mg (2.2 mMol) 2,6-Diphenyl-1-thio-pyron-(4) und *Phosgen* erhaltene Dichlorid wurde mit 500 mg (2.2 mMol) *Anthron* in 30 ccm Acetonitril 15 Min. bei 40–50° gerührt. Man destillierte einen Teil des Lösungsmittels i. Vak. ab und fügte 1.5 ccm *Triäthylamin* zu, worauf Kristallisation erfolgte. Nach Zugabe von etwas Wasser wurde abgesaugt und je einmal aus Eisessig und Butanol umkristallisiert. Ausb. 500 mg (50%) orangefarbenes **18e** vom Schmp. 235–236° (Zers.).

¹⁹ F. Arndt, B. Eistert, H. Scholz und E. Aron, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 2373 (1936); L. C. King, F. J. Ozog und J. Moffat, J. Amer. chem. Soc. **73**, 300 (1951).

Elektronenspektrum (Methylenchlorid): λ_{\max} 255 m μ (log ϵ 4.73), 300 (4.08), 370 (4.01), 480 (4.42).

C₃₁H₂₀OS (440.5) Ber. C 84.52 H 4.58 S 7.28 Gef. C 84.48 H 4.47 S 7.34

4-Phenoxy-pyryliumperchlorat (17a): Das aus 1.10 g (13 mMol) *Pyron-(4)* und *Phosgen* bereitete Chlorid wurde mit 1.22 g (13 mMol) *Phenol* in 20 ccm Acetonitril 40 Min. bei 30–40° gerührt. Nach Zugabe von 2 ccm *Perchlorsäure* und Fällern mit Äther unter Eiskühlung erhielt man 1.30 g (36%) farbloses **17a** vom Schmp. 116°. Aus Acetonitril/Äther Schmp. 120–121°.

C₁₁H₉O₂]ClO₄ (272.6) Ber. C 48.46 H 3.33 Cl 13.01 Gef. C 48.21 H 3.57 Cl 13.10

Hydrolyse von 17a: In einer Destillationsapparatur wurden 400 mg (1.5 mMol) *Perchlorat 17a* mit 25 ccm *Wasser* gekocht. Das nach *Phenol* riechende Destillat wurde mit *Bromwasser* versetzt, worauf 450 mg (92%) *Tribromphenol* vom Schmp. 94° (Lit.²⁰): 95°) ausfielen.

4-Phenoxy-2.6-diphenyl-pyryliumperchlorat (17c): Das aus 1.90 g (7.6 mMol) *2.6-Diphenylpyron-(4)* und *Phosgen* bereitete Chlorid wurde mit 0.90 g (9.6 mMol) *Phenol* in 20 ccm Acetonitril 1 Stde. bei 50° gerührt. Nach Zugabe von 2 ccm 70proz. *Perchlorsäure* fällte man mit Äther 2.4 g (74%) **17c** vom Zers.-P. 238–239°. Zur Analyse wurde zweimal aus Eisessig mit einer Spur *Perchlorsäure* umkristallisiert. Zers.-P. 253–257°.

C₂₃H₁₇O₂]ClO₄ (424.8) Ber. Cl 8.34 Gef. Cl 8.17

Hydrolyse von 17c: 50 mg *Perchlorat 17c* wurden mit 0.2 ccm *Aceton* und 1 ccm *Wasser* 2 Min. gekocht, mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert und mit 5 ccm *Wasser* verdünnt, worauf feine Nadeln ausfielen. Nach Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff Schmp. 139–140°, identisch mit *2.6-Diphenylpyron-(4)* (Misch-Schmp., Dünnschichtchromatogramm). *Phenol* wurde durch Reaktion mit *Bromwasser* nachgewiesen²⁰.

2.6-Di-tert.-butyl-4-[2.6-diphenyl-4H-pyryliden-(4)]-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (19a): Das aus 1.00 g (4.0 mMol) *2.6-Diphenylpyron* bereitete Chlorid wurde mit 0.85 g (4.1 mMol) *2.6-Di-tert.-butylphenol* in 20 ccm Acetonitril 1 Stde. bei 40–50° gerührt. Nach Versetzen mit 3 ccm *Triäthylamin* und wenig *Wasser* fielen 490 mg eines dunklen Niederschlags aus. Dieser wurde mehrmals mit je 1 ccm *Aceton* digeriert. Das in *Aceton* lösliche Gemisch zweier Substanzen wurde durch präparative Schichtchromatographie an Aluminiumoxid G (Merck) mit *Benzol* in eine rote und eine blaue Fraktion aufgetrennt. Elution der roten Fraktion mit *Aceton* und Umkristallisieren aus Dimethylformamid lieferte 10 mg (0.6%) feine rote Nadeln vom Schmp. 270–271°.

Elektronenspektrum (Acetonitril): λ_{\max} 253 m μ (log ϵ 4.23), 325 (4.28), 483 (4.58), 510 (4.61), 546 (4.40) (Schulter).

C₃₁H₃₂O₂ (436.6) Ber. C 85.28 H 7.39 Gef. C 85.62 H 7.45

Der beim Digerieren mit *Aceton* unlösliche Rückstand wurde in 5 ccm Acetonitril suspendiert und mit 0.2 ccm 70proz. *Perchlorsäure* versetzt. Zur grünen Lösung gab man 0.5 ccm *Triäthylamin*, worauf messingfarbene glänzende Blättchen ausfielen, welche aus *Dioxan* umkristallisiert wurden. Ausb. 40 mg vom Schmp. 238°. Die Substanz war identisch mit der blauen chromatographischen Fraktion.

Elektronenspektrum (Acetonitril, 0.248 mg in 22.75 ccm): λ_{\max} 254 m μ (Extinktion 0.450), 329 (0.437), 380 (0.198) (Schulter), 548 (0.760).

IR (KBr): starke Bande bei 2133/cm.

Analyse: Gef. C 86.85 H 6.43

²⁰ Organikum, S. 283, 4. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1962.

2.6-Di-tert.-butyl-4-[2.6-diphenyl-4H-thiopyranylidene(4)]-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (**19b**): Das aus 530 mg (2 mMol) 2.6-Diphenyl-1-thio-pyron-(4) erhaltene Chlorid wurde mit 450 mg (2 mMol) 2.6-Di-tert.-butyl-phenol in 20 ccm Acetonitril 1 Stde. bei 60° gerührt. Die gelbgrüne Lösung färbte sich mit 2 ccm Triäthylamin rotviolett; mit etwas Wasser fiel **19b** in dunklen Nadeln mit metallischem Oberflächenglanz aus. Aus Acetonitril Ausb. 250 mg (27%), Schmp. 260–261°.

Elektronenspektrum (Cyclohexan): λ_{\max} 244 m μ (log ϵ 4.37), 310 (4.06), 345 (3.80) (Schulter), 490 (4.59).

$C_{31}H_{32}OS$ (452.6) Ber. C 82.26 H 7.13 S 7.08 Gef. C 82.40 H 6.78 S 7.32

2.6-Di-tert.-butyl-4-[4H-flavenyliden-(4)]-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (**21a**): Das aus 1.00 g (4.5 mMol) Flavon²¹⁾ mit Phosgen dargestellte Chlorid wurde in Acetonitril mit 0.93 g (4.5 mMol) 2.6-Di-tert.-butyl-phenol 1 Stde. bei 40° gerührt. Nach Zugabe von 1 ccm Triäthylamin und etwas Wasser fielen dunkle Kristalle mit grünem Oberflächenglanz aus. Aus Acetonitril Ausb. 200 mg (11%), Schmp. 208°.

Elektronenspektrum (Cyclohexan): λ_{\max} 246 m μ (log ϵ 4.25), 308 (4.17), 473 (4.49).

$C_{29}H_{30}O_2$ (410.5) Ber. C 84.84 H 7.37 Gef. C 84.68 H 7.11

2.6-Di-tert.-butyl-4-[4H-thioflavenyliden-(4)]-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (**21b**): Aus 0.80 g (5 mMol) Thioflavon²²⁾ und 1.02 g (5 mMol) 2.6-Di-tert.-butyl-phenol in 20 ccm Acetonitril bei 60° in 1 Stde. wie vorstehend. Ausb. 200 mg (14%) dunkle Kristalle mit metallisch grünem Oberflächenglanz vom Schmp. 208°.

Elektronenspektrum (Cyclohexan): λ_{\max} 268 m μ (log ϵ 4.32), 307 (4.05), 325 (3.98) (Schulter), 466 (4.51).

$C_{29}H_{30}OS$ (426.6) Ber. C 81.65 H 7.09 S 7.52 Gef. C 81.69 H 7.06 S 7.67

10-[4H-Thioflavenyliden-(4)]-anthron (**22b**): Das aus 2.30 g (9.7 mMol) Thioflavon dargestellte Chlorid wurde mit 1.90 g (10 mMol) Anthron in 100 ccm Methylenchlorid 1 Stde. gekocht. Das ausgefallene grüne Hydroxy-anthrylchlorid (3.70 g, 85%) wurde in 100 ccm Eisessig mit 1.5 ccm Triäthylamin versetzt. Nach Abkühlen 2.00 g (59%) gelbe Kristalle vom Zers.-P. 214–218°. Zur Analyse wurde mehrmals aus Eisessig umkristallisiert, Zers.-P. 216–218°.

Elektronenspektrum (Cyclohexan): λ_{\max} 245 m μ (log ϵ 4.73), 297 (4.13), 420 (4.30).

$C_{29}H_{18}OS$ (414.5) Ber. C 84.03 H 4.37 S 7.74 Gef. C 83.86 H 4.36 S 8.02

10-[4H-Chromenyliden-(4)]-anthron (**22c**): 1.00 g (6.7 mMol) Chromon²³⁾ wurden mit 1.30 g (6.7 mMol) Anthron und 25 ccm Phosphoroxchlorid 2 Stdn. gekocht, noch heiß in 250 ccm Wasser gegossen, die ausgefallene gelbgrüne Substanz in 30 ccm Acetonitril gelöst und mit 1 ccm Triäthylamin versetzt. Nach Zugabe von Wasser fielen 1.00 g eines orange-farbenen Pulvers aus, welches aus Eisessig zweimal umkristallisiert wurde: 480 mg (22%), Schmp. 282–283°.

Elektronenspektrum (Methylenchlorid): λ_{\max} 251 m μ (log ϵ 4.50), 273 (4.19) (Schulter), 439 (4.29).

$C_{23}H_{14}O_2$ (322.3) Ber. C 85.71 H 4.38 Gef. C 85.64 H 4.61

10-[4H-Thiochromenyliden-(4)]-anthron (**22d**): Aus 800 mg (5 mMol) Thiochromon²²⁾, 970 mg (5 mMol) Anthron und 30 ccm Phosphoroxchlorid nach 1 stdg. Erwärmen auf 50–60°

²¹⁾ T. S. Wheeler, Org. Syntheses, Coll. Vol. 4, 478 (1963).

²²⁾ F. Arndt, Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 1612 (1925).

²³⁾ A. Schönberg und A. Sina, J. Amer. chem. Soc. 72, 3396 (1950).

wie vorstehend. Das rohe **22d** (200 mg) wurde an Kieselgel mit Chloroform chromatographiert und aus Eisessig umkristallisiert. Ausb. 30 mg (2%) gelborangefarbene Kristalle vom Schmp. 251°.

Elektronenspektrum (Methylenchlorid): λ_{\max} 252 m μ (log ϵ 4.81), 274 (4.38), 326 (3.89), 440 (3.75).

$C_{23}H_{14}OS$ (338.4) Ber. C 81.62 H 4.17 Gef. C 81.61 H 4.19

2.6-Di-tert.-butyl-4-xanthyliiden-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (**23a**): Das aus 1.50 g (7.7 mMol) *Xanthon*²⁴) mit *Oxalylchlorid* dargestellte Dichlorid^{5a)} wurde mit 1.70 g (8.2 mMol) *2.6-Di-tert.-butyl-phenol* in 30 ccm Acetonitril 90 Min. bei 80° gerührt. Das mit Wasser gefällte *Chinonmethid 23a* wurde aus Acetonitril umkristallisiert: 700 mg (24%) orangegelbe Blättchen vom Schmp. 222°.

Elektronenspektrum (Cyclohexan): λ_{\max} 230 m μ (log ϵ 4.31) (Schulter), 253 (3.73), 297 (3.89), 315 (3.84), 402 (4.50).

$C_{27}H_{28}O_2$ (384.5) Ber. C 84.34 H 7.34 Gef. C 83.84 H 7.48

2.6-Di-tert.-butyl-4-thioxanthyliiden-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (**23b**): Aus 2.00 g (9.5 mMol) *Thioxanthon*²⁵) und 2.10 g (10 mMol) *2.6-Di-tert.-butyl-phenol* in 30 ccm Acetonitril wie vorstehend. Das rohe **23b** (3.50 g, 92%) wurde aus Eisessig umkristallisiert. Ausb. 1.5 g (40%) gelbe Kristalle vom Schmp. 241–242°.

Elektronenspektrum (Cyclohexan): λ_{\max} 252 m μ (log ϵ 4.37), 338 (4.31), 404 (4.28).

$C_{27}H_{28}OS$ (400.6) Ber. C 80.95 H 7.05 Gef. C 80.68 H 6.84

2.6-Di-tert.-butyl-4-[4-chlor-2H-chromenyliden-(2)]-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (**26a**): 1.50 g (10 mMol) *Chromon* wurden mit 5 ccm *Oxalylchlorid* 1 Stde. gekocht. Nach Abziehen des Oxalylchlorids i. Vak. wurde der Rückstand mit 2.10 g *2.6-Di-tert.-butyl-phenol* in 30 ccm Acetonitril 1 Stde. bei 60–70° gerührt. Die heiße Lösung wurde mit konz. Ammoniak alkalisch gemacht und die ausgefallenen rotbraunen Kristalle aus Acetonitril umkristallisiert: 250 mg (6%) **26a** vom Schmp. 245–246°.

Elektronenspektrum (Acetonitril): λ_{\max} 232 m μ (log ϵ 4.24), 340 (3.98) (Schulter), 354 (4.27), 373 (4.44), 437 (4.18) (Schulter), 461 (4.37), 489 (4.44), 524 (4.34).

$C_{23}H_{25}ClO_2$ (368.9) Ber. C 74.88 H 6.83 Cl 9.61 Gef. C 74.68 H 6.88 Cl 10.13

2.6-Di-tert.-butyl-4-[4-chlor-2H-thiochromenyliden-(2)]-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (**26b**): 1.60 g (10 mMol) *Thiochromon* in 20 ccm absol. Benzol wurden mit 5 ccm *Oxalylchlorid* 1 Stde. gekocht und nach Abziehen des Lösungsmittels mit 2.50 g (12 mMol) *2.6-Di-tert.-butyl-phenol* in absol. Acetonitril 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 2 ccm *Triäthylamin* und Abkühlen erhielt man 850 mg dunkle Kristalle. Aus Acetonitril 350 mg (9%) vom Schmp. 240–241°.

Elektronenspektrum (Acetonitril): λ_{\max} 242 m μ (log ϵ 4.25), 274 (4.01), 311 (3.89), 338 (3.99), 353 (4.05), 386 (4.18), 401 (4.25), 517 (4.34).

$C_{23}H_{25}ClOS$ (384.9) Ber. C 71.77 H 6.55 Cl 9.21 S 8.33
Gef. C 71.96 H 6.55 Cl 9.19 S 8.60

2.6-Di-tert.-butyl-4-[2H-chromenyliden-(2)]-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (**28**): 2.20 g (10 mMol) *Cumarin-diäthylacetal*¹⁴⁾ wurden mit 2.00 g (10 mMol) *2.6-Di-tert.-butyl-phenol* 4 Stdn. auf 140° erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. wurde der dunkelrote Rückstand an 85 g

²⁴⁾ Präparat der Dr. Th. Schuchardt GmbH, München.

²⁵⁾ E. G. Davis und S. Smiles, J. chem. Soc. [London] **97**, 1290 (1910).

Aluminiumoxid (Merck, basisch, Akt.-St. 2–3) mit Benzol chromatographiert. Die tiefrote Fraktion gab aus Acetonitril 110 mg (3%) rotbraune Kristalle vom Schmp. 190–191°.

Elektronenspektrum (Acetonitril): λ_{\max} 231 m μ (log ϵ 4.21), 334 (3.88) (Schulter), 349 (4.14), 368 (4.33), 454 (4.38), 478 (4.46), 511 (4.37).

C₂₃H₂₆O₂ (334.4) Ber. C 82.60 H 7.84 Gef. C 82.65 H 7.82

10-[2H-Chromenyliden-(2)]-anthron (**29**): Eine Suspension von 2.60 g (10 mMol) 2-Äthoxy-chromylium-tetrafluorborat¹⁴⁾ in 20 ccm Eisessig wurde mit 1.90 g (10 mMol) Anthron 15 Min. unter gelegentlichem Umschütteln auf 30° erwärmt. Nach 2 Stdn. bei Raumtemp. wurde mit Äther das blaue, zerfließliche Tetrafluorborat gefällt, in 15 ccm Acetonitril gelöst, mit 2 ccm Triäthylamin versetzt und **29** mit einigen Tropfen Wasser gefällt. Aus Acetonitril 150 mg (3%) orangefarbene Nadeln vom Schmp. 183.5°.

Elektronenspektrum (Acetonitril): λ_{\max} 254 m μ (log ϵ 4.59), 305 (4.08), 456 (4.35).

C₂₃H₁₄O₂ (322.3) Ber. C 85.71 H 4.38 Gef. C 85.78 H 4.46

[239/68]