

Werner Schroth\*), Gerhard W. Fischer<sup>1)</sup> und Jochen Rottmann<sup>2)</sup>

Pyryliumverbindungen, X<sup>3)</sup>

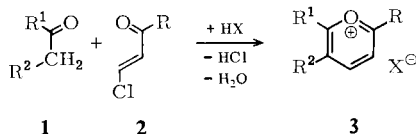
## Über die Umsetzung von $\beta$ -Chlor-vinylketonen mit Ketonen zu Pyryliumsalzen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

(Eingegangen am 2. September 1968)

In Gegenwart saurer Katalysatoren reagieren  $\beta$ -Chlor-vinylketone mit geeigneten  $\alpha$ -methylenaktiven Ketonen über eine vinyloge *Friedel-Crafts*-Acylierung zu Pyryliumsalzen mit freier C-4-Position. Ausgehend von Tetralon-(2) sind tri-, tetra- und pentacyclische Pyrylium- und Pyridinsysteme zugänglich. Phenylacetylen reagiert als „potentielles“ Acetophenon mit  $\beta$ -Chlor-vinylketonen zu 2,6-disubstituierten Pyryliumsalzen.

Die von uns kürzlich mitgeteilte Synthese von Pyryliumsalzen aus Enaminen und  $\beta$ -Chlor-vinylketonen via Ketovinyl-enamine<sup>3-5)</sup> legte die Frage nahe, ob Carbonylverbindungen in ähnlicher Weise zur Reaktion mit  $\beta$ -Chlor-vinylketonen<sup>6)</sup> befähigt sind. Die gegenüber Enaminen wesentlich geringere  $\alpha$ -C-Nucleophilie der ihnen zugrunde liegenden Carbonylverbindungen sollte hier zusätzliche Aktivierungsmaßnahmen erfordern. Erwartungsgemäß konnten daher unter den milden Bedingungen einer Enamin-Acylierung (vgl. l.c.<sup>3-5,7,8)</sup>  $\beta$ -Chlor-vinylketone **2** mit methylenaktiven Ketonen **1** nicht zur Umsetzung gebracht werden. Dagegen ist es bei Anwesenheit komplexbildender Proton- oder Lewis-Säuren möglich, in einem Zuge zu Pyryliumsalzen **3** zu gelangen:



\*) Jetzige Adresse: Institut für Organische Chemie der Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale), Weinbergweg.

1) Teil der Dissertat. G. W. Fischer, Univ. Leipzig 1965.

2) J. Rottmann, Diplomarb., Univ. Leipzig 1964.

3) IX. Mitteil.: G. W. Fischer und W. Schroth, Chem. Ber. 102, 590 (1969).

4) W. Schroth und G. Fischer, Angew. Chem. 75, 574 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 394 (1963).

5) VIII. Mitteil.: W. Schroth und G. W. Fischer, Chem. Ber. 102, 575 (1969).

6) Vgl. Übersichtsartikel über  $\beta$ -Chlor-vinylketone: 6a) N. K. Kotschetkow, Chem. Techn. 7, 518 (1955); 6b) A. E. Pohland und W. R. Benson, Chem. Reviews 66, 161 (1966).

7) 7a) S. Hünig, E. Benzing und E. Lücke, Chem. Ber. 90, 2833 (1957); S. Hünig und W. Lendle, ebenda 93, 909 (1960); 7b) G. Stork, A. Brizzolara, H. K. Landesmann, J. Szmuszkovicz und R. Terrell, J. Amer. chem. Soc. 85, 207 (1963).

8)  $\beta$ -Chlor-vinylketone können als vinyloge Säurechloride angesehen werden, so daß ein Vergleich mit Acylierungsreaktionen berechtigt ist; vgl. auch Lit.<sup>5,6)</sup>

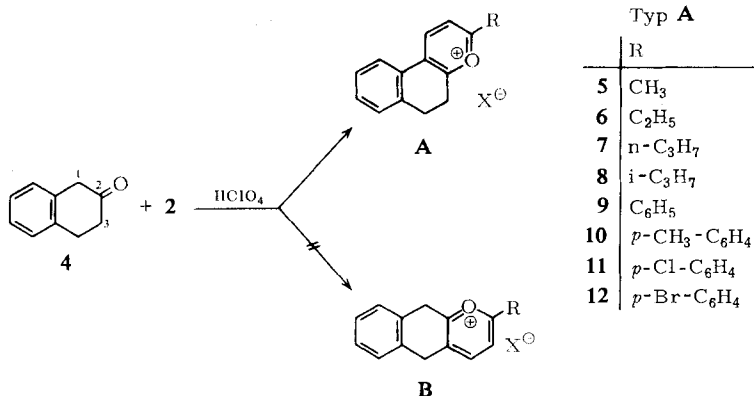
Für diese, von uns schon früher kurz skizzierte<sup>9,10</sup> Synthese C-4-unsubstituierter Pryliumsalze eignen sich vorteilhaft solche  $\alpha$ -methylenaktiven Ketone, die unter den relativ drastischen Reaktionsbedingungen hinreichende Stabilität und hohe Reaktionsfähigkeit miteinander vereinen. Bei weniger reaktionsfreudigen Ketonen können Nebenreaktionen (Selbstkondensation des  $\beta$ -Chlor-vinylketons u.a.) stärker hervortreten. Als Reaktionspartner der Wahl erwies sich das Tetralon-(2).

### I. Umsetzungen von Tetralon-(2) mit $\beta$ -Chlor-vinylketonen

Tetralon-(2) (**4**) reagiert mit **2**, R = Alkyl oder Aryl, unter „Standardbedingungen“ (Erhitzen der Komponenten in essigsaurer Lösung mit 70proz. Perchlorsäure) zu gut kristallisierenden und in maximal 85proz. Ausbeute anfallenden Pryliumperchloraten.

Erfolgt C–C-Verknüpfung am C-1 des Tetralons-(2) (**4**) zur angularen Struktur **A** oder am C-3 zum linearen Typ **B**?

Für die Angriffsstelle an C-1 wie C-3 sprechen verschiedene Literaturangaben; z.B. verlaufen Alkylierungsreaktionen an **4** bevorzugt an Position C-1<sup>11</sup>), Oxalylierung<sup>12</sup>), Carboxylierung<sup>13</sup>) und Formylierung<sup>14</sup>) dagegen an C-3.



Die erhaltenen Pryliumperchlorate **5–12**, X<sup>⊖</sup> = ClO<sub>4</sub><sup>⊖</sup>, erwiesen sich als identisch mit den nach der Enamin/ $\beta$ -Chlor-vinylketon-Methode<sup>3–5</sup>) gewonnenen Verbindungen, so daß die tricyclischen Pryliumsalze die angular Struktur **A**, entsprechend einem Primärangriff an C-1 von **4**, besitzen. Bei letztgenannter Methode kann der elektrophile Angriff des  $\beta$ -Chlor-vinylketons auf Grund der in C-1-C-2-Stellung

<sup>9</sup>) G. Fischer und W. Schroth, Z. Chem. **3**, 266 (1963).

<sup>10</sup>) W. Schroth und G. Fischer, Z. Chem. **3**, 277 (1963).

<sup>11</sup>) Vgl. z. B.: J. W. Cornforth und R. Robinson, J. chem. Soc. [London] **1946**, 676; C. A. Grob und W. Jundt, Helv. chim. Acta **35**, 2111 (1952); J. W. Cornforth, O. Kauder, J. E. Pike und R. Robinson, J. chem. Soc. [London] **1955**, 3348; W. S. Johnson, W. A. Vredenburg und J. E. Pike, J. Amer. chem. Soc. **82**, 3409 (1960).

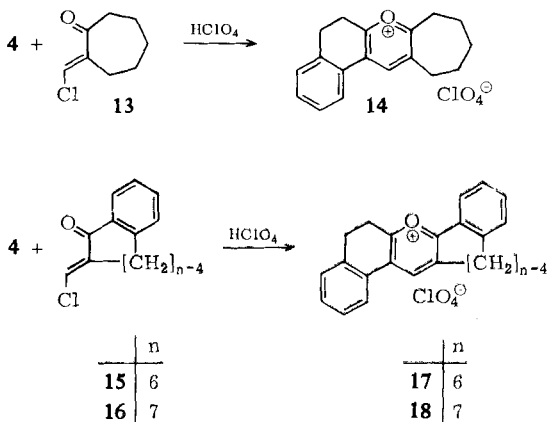
<sup>12</sup>) M. D. Soffer, R. A. Stewart und G. L. Smith, J. Amer. chem. Soc. **74**, 1556 (1952).

<sup>13</sup>) S. W. Pelletier und P. C. Parthasarathy, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 103.

<sup>14</sup>) S. W. Pelletier, R. L. Chappell und P. C. Parthasarathy, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 41.

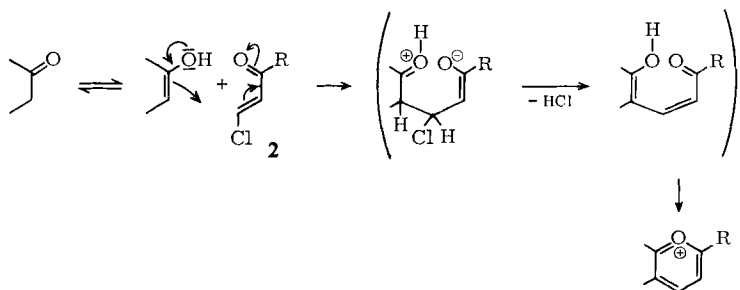
fixierten Enamin-Doppelbindung<sup>7b, 13)</sup> nur in Position C-1 erfolgen. Einen zusätzlichen Identitätsbeweis konnten wir über die Pyridinderivate (Abschnitt III) erbringen.

Cyclische  $\beta$ -Chlor-vinylketone reagieren unter gleichen Bedingungen in analoger Weise: 2-Chlormethylen-cycloheptanon-(1) (**13**) bildet mit **4** das 2,3-Pentamethylen-5,6-dihydro-naphtho[2.1-b]pyryliumperchlorat (**14**), die Chlormethylenverbindungen **15** und **16**<sup>5)</sup> ergeben die pentacyclischen Systeme **17** und **18**:



Auch bei Gegenwart von  $\text{FeCl}_3$  in Eisessig und schließlich unter typischen *Friedel-Crafts*-Bedingungen mit  $\text{SnCl}_4$  in Tetrachlorkohlenstoff gelang die Cyclokondensation von Tetralon-(2) mit  $\beta$ -Chlor-vinylketonen (**2**,  $\text{R} = n\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), hierbei zu den Pyrylium-chloroferraten bzw. -chlorostannaten **7** und **9**,  $\text{X}^\ominus = \text{FeCl}_4^\ominus$  bzw.  $1/2 \text{SnCl}_6^\ominus$ , die sich leicht in die jeweiligen Perchlorate überführen ließen. Beide Fälle verdeutlichen eine „vinyloge *Friedel-Crafts*-Acylierung“<sup>6, 15)</sup> mit nachfolgender Cyclisierung zum Pyryliumkation<sup>16)</sup>. Hierbei darf das durch die Proton- oder Lewis-Säure aktivierte  $\beta$ -Chlor-vinylketon<sup>17)</sup> als elektrophiler Partner des in seiner Enolforn reagierenden Ketons angesehen werden<sup>18)</sup>:

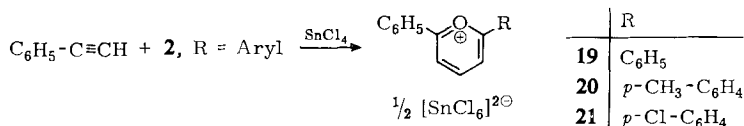
- <sup>15)</sup> Der Verlauf einer „vinylogen *Friedel-Crafts*-Acylierung“ als einleitende C–C-Verknüpfung erscheint verständlich, da  $\beta$ -Chlor-vinylketone auch mit Olefinen und (aktivierten) Aromaten unter typischen *Friedel-Crafts*-Bedingungen ( $\text{SnCl}_4$  oder  $\text{AlCl}_3$ /aprotisches Milieu) reagieren (vgl. l. c.<sup>6b)</sup>, dort S. 180).
- <sup>16)</sup> Vgl. dazu Zusammenfassungen über Pyryliumsalz-Synthesen: <sup>16a)</sup> *W. Schroth* und *G. Fischer*, *Z. Chem.* **4**, 281 (1964); <sup>16b)</sup> *A. T. Balaban*, *W. Schroth* und *G. Fischer* in *Advances in Heterocyclic Chemistry* (*A. R. Katritzky*), Academic Press, New York-London (im Druck).
- <sup>17)</sup> Bei Zugabe des  $\beta$ -Chlor-vinylketons zur Lösung der Lewis-Säure ( $\text{SnCl}_4$  oder  $\text{AlCl}_3$ ) im aprotischen Lösungsmittel ( $0^\circ$ ) scheidet sich zunächst ein Teil des Aktivierungskomplexes kristallin ab. – In Analogie zur *Friedel-Crafts*-Acylierung kann die Aktivierung des  $\beta$ -Chlor-vinylketons auf der Inanspruchnahme eines freien Elektronenpaares am Carbonylsauerstoff- und (oder) Chloratom durch Koordination mit der Lewis- oder Proton-Säure, schließlich auf der Bildung eines „vinylogen Acyliumkations“  $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}^\oplus$  als elektrophiles Agens<sup>16)</sup> beruhen. Vgl. Mechanismen der *Friedel-Crafts*-Acylierung: *F. R. Jensen* und *G. Goldman*, ferner *C. Nenitzescu* und *A. T. Balaban* in *G. A. Olah* (Herausgeber), *Friedel-Crafts and Related Reactions*, Bd. III, Tl. 2, S. 1003 und S. 1033, Interscience Publishers, a Division of John Wiley and Sons Inc., New York-London-Sydney 1964.



## II. 2.6-Disubstituierte Pyryliumsalze aus Phenylacetylen und $\beta$ -Chlor-vinylketonen

Eine dem dargelegten Ablauf analoge Reaktionsweise ist auch bei Einsatz von Acetylenen (als „potentielle Carbonylverbindungen“<sup>19)</sup> anstelle von Ketonen zu erwarten, indem durch elektrophilen Angriff des aktivierten  $\beta$ -Chlor-vinylketons auf die  $C\equiv C$ -Dreifachbindung die Reaktion eingeleitet wird<sup>20)</sup>. Bekanntlich können Säurechloride unter *Friedel-Crafts*-Bedingungen an Acetylene zu  $\beta$ -Chlor-vinylketonen addiert werden<sup>6)</sup>, so daß auch letztere, als „vinyloge Säurechloride“, an Acetylene zu cyclisierungsfähigen 4-Acyl-butadien-(1.3)-yl-chloriden der Formel  $R-CO-CH=CH-CH=CH-Cl$  addieren sollten<sup>21)</sup>.

Die anfänglich stark exotherme Reaktion von Phenylacetylen mit [ $\beta$ -Chlor-vinyl]-aryl-ketonen in Eisessig bei Anwesenheit von  $SnCl_4$  ergibt nach einigen Stunden kristalline Abscheidungen der Hexachlorostannate **19–21**:



Die in 30- bis 40proz. Ausbeuten anfallenden Verbindungen konnten mittels Perchlorsäure in Aceton leicht in ihre Perchlorate übergeführt und als solche charakterisiert werden. Die Struktur wurde am Beispiel **19** durch Vergleich mit authentischem 2.6-Diphenyl-pyryliumperchlorat<sup>19a,b,20)</sup> sowie durch Abwandlung zum 2.6-Diphenyl-pyridin sichergestellt.

<sup>18)</sup> Formal beginnt die Pyryliumsalz-Synthese mit einer „Ketovinylierung“ am  $\alpha$ -C-Atom der Keton-Komponente. Vgl. auch den Ablauf der  $FeCl_3$ -katalysierten Umsetzung von Phenolen und Naphtholen mit  $\beta$ -Chlor-vinylketonen zu Chromylium- bzw. Benzochromyliumsalzen: *A. N. Nesmejanow, N. K. Kotschetkow und M. J. Rybinskaja*, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **93**, 71 (1953), C. A. **49**, 3953 (1955); *Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. Chem. Wiss.* **1953**, 479, C. A. **48**, 10015 (1954); *N. K. Kotschetkow, A. I. Chorlin, B. P. Gottich und A. N. Nesmejanow*, ebenda **1956**, 1053, C. A. **51**, 5065 (1957); *N. K. Kotschetkow, E. E. Nifantiew und L. W. Nifantiewa*, J. allg. Chem. (russ.) **30**, 241 (1960), C. A. **54**, 22606 (1960).

<sup>19)</sup> Die Bildung von Pyryliumsalzen aus Acetylen-Bausteinen wurde wiederholt beobachtet: <sup>19a)</sup> *H. Stetter und A. Reischl*, Chem. Ber. **93**, 1253 (1960); <sup>19b)</sup> *M. Siemiatycki*, Ann. Chimie **2**, 189 (1957); <sup>19c)</sup> *H. J. T. Bos und J. F. Arens*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **82**, 845 (1963).

<sup>20)</sup> Der elektrophile Angriff eines „vinylogen Acyliumkations“  $R-CO-CH=CH^{\oplus}$  würde primär das 4-Acyl-butadien-(1.3)-yl-Kation  $R-CO-CH=CH-CH=CH^{\oplus}$  liefern, das bei verschiedenen Pyryliumsalz-Synthesen als unmittelbare Vorstufe diskutiert wurde: Vgl. *M. Siemiatycki und R. Fugnitto*, Bull. Soc. chim. France **1961**, 538.

<sup>21)</sup> Tatsächlich ist dieser Additionstyp kurz beschrieben worden: Lit.<sup>6b)</sup>, dort S. 181.

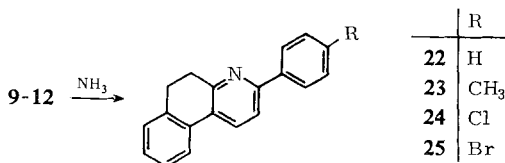
Bezüglich einer von *R. R. Schmidt*<sup>22)</sup> angegebenen Synthese von 2.4.6-Triaryl-pyrylium-salzen aus aromatischen Säurechloriden und Phenylacetylen hatten wir 1964 auf den möglichen Ablauf über ein intermediäres  $\beta$ -Chlor-vinylketon hingewiesen und die oben dargelegte Pyryliumsalz-Synthese aus Phenylacetylen und  $\beta$ -Chlor-vinylketonen kurz mitgeteilt<sup>23)</sup>. Inzwischen berichtete auch *R. R. Schmidt*<sup>24)</sup> über die (in Chloroform  $\text{SnCl}_4$ -katalysierte) Umsetzung von Phenylacetylen mit  $[\beta\text{-Chlor-vinyl}]$ -phenyl-keton zum 2.6-Diphenyl-pyrylium-chlorostannat.

Die sowohl nach diesem Verfahren als auch nach den in Abschnitt I und in I.c.<sup>3)</sup> beschriebenen Synthesemethoden mit Hilfe von  $\beta$ -Chlor-vinylketonen liefern Pyryliumsalze mit unbesetzter C-4-Stellung. Solche Verbindungen finden präparatives Interesse, da in C-4 frei verfügbare Reste durch nucleophile Substitution leicht einzuführen sind<sup>25)</sup>.

### III. Überführung der aus Tetralon-(2) gewonnenen Pyryliumsalze in Pyridin-verbindungen und deren Dehydrierung zu benzcondensierten Chinolinen

Auf Grund ihrer großen Reaktionsbereitschaft sind Pyryliumsalze in zahlreiche andere Systeme (meist über einen Austausch des Sauerstoffatoms) überführbar<sup>25)</sup>. Unter diesen Reaktionen hat die Abwandlung zu Pyridinderivaten besondere synthetische wie auch strukturdiagnostische Bedeutung erlangt. Ein Beispiel hierfür bieten die aus Tetralon-(2) und  $\beta$ -Chlor-vinylketonen gewonnenen Pyryliumsalze. Sie lassen sich mit Ammoniak glatt in polycyclische Pyridinverbindungen und diese durch Dehydrierung in Benzo[*f*]chinoline überführen, während sich die nach *Nesmejanow* et al.<sup>18)</sup> aus Naphthol-(2) und  $\beta$ -Chlor-vinylketonen erhältlichen Benzo[*f*]chromyliumsalze einer direkten Abwandlung zu Benzo[*f*]chinolinen widersetzen.

Unsere aus Tetralon-(2) und  $\beta$ -Chlor-vinylketonen dargestellten Pyryliumperchlorate wurden zweckmäßig nach den von *Dimroth* angegebenen Überführungsbedingungen<sup>25)</sup>, in siedendem tert.-Butylalkohol unter Einleiten von gasförmigem Ammoniak, zu Pyridinderivaten abgewandelt. Aus den Perchloraten **9–12** ließen sich die 3-aryl-substituierten 5.6-Dihydro-benzo[*f*]chinoline **22–25** gewinnen.



Dabei bilden die über Ketovinyl-enamine<sup>3–5)</sup> und die durch Direktkondensation (vgl. Abschnitt I) erhältlichen Pyryliumperchlorate jeweils identische 5.6-Dihydro-benzo[*f*]chinoline. Dies beweist noch einmal, daß im Falle des Tetralons-(2) die „Enamin/ $\beta$ -Chlor-vinylketon-Methode“<sup>3–5)</sup> und die Direktkondensation zu gleichen Endprodukten führen.

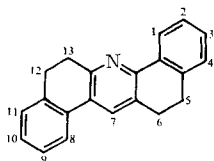
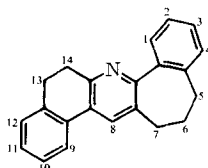
<sup>22)</sup> *R. R. Schmidt*, *Angew. Chem.* **76**, 437 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 387 (1964).

<sup>23)</sup> Vgl. I.c.<sup>16a)</sup>, Anmerkung S. 290.

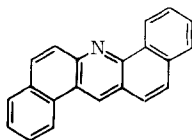
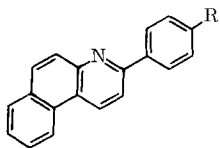
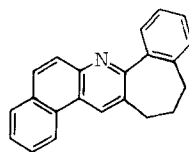
<sup>24)</sup> *R. R. Schmidt*, *Chem. Ber.* **98**, 334 (1965).

<sup>25)</sup> *K. Dimroth*, *Angew. Chem.* **72**, 331 (1960); *K. Dimroth* in *W. Foerst* (Herausgeber), *Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie*, Bd. III, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1960.

Analog resultieren aus den pentacyclischen Pyryliumsalzen **17** und **18** das 5.6.12.13-Tetrahydro-dibenz[*a,h*]acridin (**26**) und das 6.7.13.14-Tetrahydro-5*H*-benzo[6.7]-cyclohepta[1.2-*b*]benzo[*f*]chinolin (**27**).

**26****27**

Die Dehydrierung von **22** in siedendem Cetan mit Pd/Tierkohle führte zu einer Verbindung, die nach Schmelzpunkt, Mischprobe und IR-Spektrum identisch war mit authentischem 3-Phenyl-benzo[*f*]chinolin (**28**)<sup>26)</sup>. Damit wird nicht nur die Struktur der 5.6-Dihydro-benzo[*f*]chinoline (**22**–**25**), sondern auch die der ihnen zugrunde liegenden 5.6-Dihydro-naphtho[2.1-*b*]pyryliumsalze (**5**–**12**, Abschnitt I) sichergestellt.

**30****31**

Während sich 3-*p*-Tolyl-5.6-dihydro-benzo[*f*]chinolin (**23**) glatt zu **29** dehydrieren läßt, verlieren die entsprechenden *p*-halogen-substituierten Derivate **24** und **25** unter gleichen Bedingungen (siedendes Cetan, Pd/Tierkohle) ihr Halogen, so daß als Dehydrierungsprodukt in beiden Fällen nur **28** entsteht.

Die Struktur **26** wird durch die Dehydrierung zum bekannten Dibenz[*a,h*]acridin (**30**) bewiesen. Neben den Misch-Schmelzpunkten des Dehydrierungsproduktes sowie seines Pikrates mit authentischen Proben<sup>27)</sup> läßt auch die Übereinstimmung des UV-Spektrums von **30** mit dem von Zanker und Schmid<sup>28)</sup> für Dibenz[*a,h*]acridin angegebenen Spektrum keinen Zweifel an der Identität.

Dehydrierung von **27** führt zum 6.7-Dihydro-5*H*-benzo[6.7]cyclohepta[1.2-*b*]benzo[*f*]chinolin (**31**). Anhaltspunkte für das zusätzliche Eintreten einer Doppelbindung in 5.6- oder 6.7-Stellung sind, wie auch die nachfolgende Spektrendiskussion lehrt, nicht vorhanden.

<sup>26)</sup> N. S. Koslow und O. K. Kosminych, J. allg. Chem. (russ.) **27**, 1628 (1957), C. A. **52**, 3814 (1958).

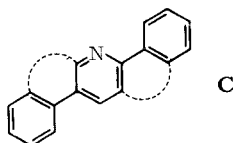
<sup>27)</sup> F. Ullmann und A. Fetvadjan, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 1027 (1903).

<sup>28)</sup> V. Zanker und P. Schmid, Chem. Ber. **92**, 615 (1959).

Dibenz[*a,h*]acridin (30) wird seit langem hinsichtlich seiner krebserregenden Eigenschaften studiert<sup>29)</sup>. Da auch die 1.2.3.4-Tetrahydro-Form noch eine deutliche, wenn auch verminderte cancerogene Aktivität aufweist<sup>30)</sup>, muß bei dem isomeren 5.6.12.13-Tetrahydro-dibenz[*a,h*]acridin (26) mit einer ähnlichen Wirkung gerechnet werden.

### Spektrendiskussion

Die Verbindungen 22–27 lassen sich als überbrückte 2,5-Diphenyl-pyridin-Abkömmlinge des allgemeinen Typs C betrachten, was auch die in der Abbild. wiedergegebene UV-Absorption erkennen läßt.



Die (offenbar einem N-V<sub>1</sub>-Übergang entstammende) längstwellige Bande im UV-Spektrum von 2,5-Diphenyl-pyridin<sup>31)</sup> wird durch die Dimethylenbrücke in 22 (wie auch in den *p*-substituierten Verbindungen 23–25; Angaben in Tab. 2) um ca. 40 nm, durch die zweite Dimethylenbrücke in 26 um weitere ca. 15 nm *bathochrom* verschoben, während bei Einbau einer Trimethylenbrücke in 22 zu 27 die längstwellige Bande um einen vergleichbaren Betrag *hypsochrom* verschoben wird.

Diese Befunde deuten darauf, daß durch die Dimethylenbrücken in 22 und 26 eine (annähernd) koplanare Lage von Benzol- und Pyridinkern fixiert und damit eine maximal mögliche Konjugation ermöglicht wird. Dagegen sind in 27 durch die Trimethylenbrücke Benzol- und Pyridinkern zueinander verdrillt, was einen Konjugationsabfall zur Folge hat. In Übereinstimmung damit steht auch die Struktur der Absorptionsspektren. Die Abbild. läßt erkennen, daß die Schwingungsstruktur von 2,5-Diphenyl-pyridin über 22 (mit einer Dimethylenbrücke) zu 26 (mit zwei Dimethylenbrücken) stark zunimmt, während sie in 27 (mit der flexibleren Trimethylenbrücke) entsprechend einer Lockerung der Torsionsbehinderung gegenüber 26 wieder etwas verflacht. Diese Erscheinung findet im sogenannten „loose bolt“-Effekt („Effekt des lockeren Bolzens“)<sup>32)</sup> eine befriedigende Erklärung.

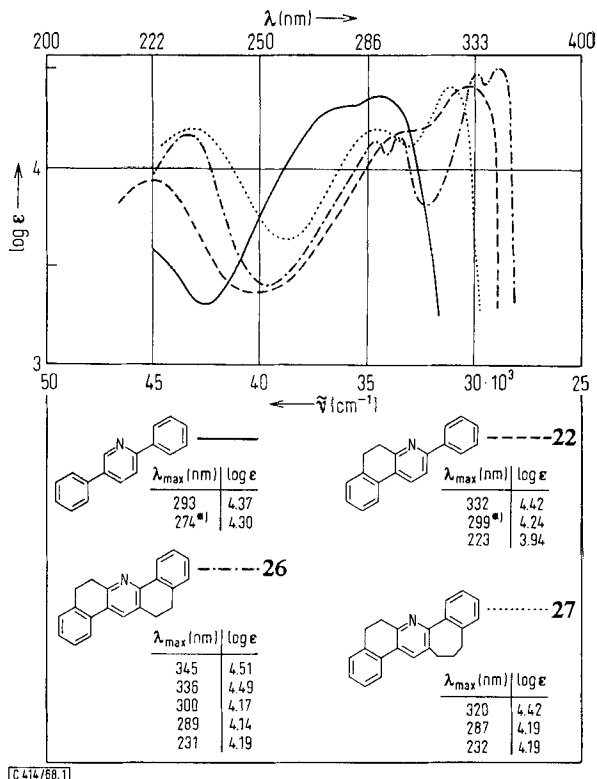
Der Übergang von 22, 23 und 27 zu den Benzo[*f*]chinolin-Derivaten 28, 29 und 31, sowie von 26 zu 30 ist infolge unterschiedlicher Konjugationssysteme mit einer weitgehenden Änderung der UV-Spektren (Angaben im Versuchsteil) verbunden. 28, 29 und 31 zeigen, entsprechend ihrer zugewiesenen Struktur, ein relativ einheitliches Absorptionsbild, das sich sehr deutlich von dem des Dibenz[*a,h*]acridins (30) unterscheidet.

<sup>29)</sup> Z. B.: A. Müller, P. Görlich und L. Kahofler, Mh. Chem. **85**, 906 (1954); R. Mason, Naturwissenschaften **43**, 252 (1956), dort jeweils referierte Literatur.

<sup>30)</sup> A. Lacassagne, N. P. Buu-Hoi, F. Zajdela und P. Jacquignon, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **251**, 1322 (1960).

<sup>31)</sup> R. H. Wiley, P. X. Callahan, C. H. Jarboe jr., J. T. Nielsen und B. J. Wakefield, J. org. Chemistry **25**, 366 (1960); D. Münzner, H. Lettau und H. Schubert, Z. Chem. **7**, 278 (1967).

<sup>32)</sup> Vgl. hierzu die Ausführungen in H. A. Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, 3. Aufl., ab S. 304 und S. 406, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1962.



UV-Absorption von 2.5-Diphenyl-pyridin (—) und den Verbindungen **22** (---), **26** (- · - ·) sowie **27** (····) in Dioxan.

\*) bedeutet Schulterstellen

Herrn Prof. Dr. M. Mühlstädt sei für gewährte Unterstützung herzlich gedankt. Herrn Dr. R. Borsdorf gilt unser Dank für Aufnahme und Diskussion der UV-Spektren, Herrn R. Martin für Besorgung der Mikroanalysen.

## Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte der Perylum-salze wurden im Aluminiumblock bestimmt und sind unkorrigiert. Alle anderen Schmelzpunktangaben stellen korrigierte Werte dar. Die UV-Spektren wurden mit dem Gerät USP 2<sup>33)</sup> vermessen.

### A) Perchlorsäure als komplexbildendes Kondensationsmittel

*Allgemeine Arbeitsvorschrift:* Eine Lösung von 4.4 g (0.03 Mol) *Tetralon*-(2) und 0.03 Mol  $\beta$ -Chlor-vinylketon in 10 cm Eisessig wird mit 5 cm 70proz. *Perchlorsäure* versetzt und langsam auf 60–70° erwärmt, wobei die Reaktion unter starker HCl-Entwicklung und Selbsterwärmung (ca. 80°) in Gang kommt. Nach Abklingen der Selbsterwärmung hält man zur Vervollständigung der Umsetzung noch 20–30 Min. bei 90–100°. Die Reaktionsprodukte aromatisch substituierter  $\beta$ -Chlor-vinylketone scheiden sich dabei schon während der Reaktion ab, die der aliphatisch substituierten erst beim Erkalten und nach Anreiben. In beiden

<sup>33)</sup> G. Geppert, Exp. Techn. Physik 6, 79 (1958).



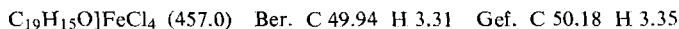
Fällen wird die Abscheidung durch Zugabe von Äther vervollständigt. Die *Pyryliumperchlorate* werden abgesaugt, mit Eisessig und Äther gewaschen und aus perchlorsäurehaltigem Eisessig umkristallisiert. Von den nach dieser Methode dargestellten Verbindungen sind die Perchlorate 5—12 identisch mit den aus Ketovinyl-enaminen<sup>3)</sup> gewonnenen Salzen. Analytische Daten in Tab. 1.

Tab. 1. Durch Umsetzung von Tetralon-(2) mit  $\beta$ -Chlor-vinylketonen mittels Perchlorsäure erhaltene Pyryliumperchlorate

Verbindung (mit jeweils $X^{\ominus} = ClO_4^{\ominus}$ )	Eigenschaften (Lösungsmittel für Umkristallisation)	Schmp.	% Ausb.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse	
					C	H
3-Methyl-5.6-dihydro-naphtho[2.1-b]pyryliumperchlorat (5)	Farblose Kristalle (Eisessig)	158—159°	68	$C_{14}H_{13}O]ClO_4$ (296.7)	Ber. 56.63 Gef. 56.77	4.76 4.52
3-Äthyl-5.6-dihydro-naphtho[2.1-b]pyryliumperchlorat (6)	Farblose Kristalle (Eisessig)	138—139°	80	$C_{15}H_{15}O]ClO_4$ (310.7)	Ber. 57.97 Gef. 58.02	4.87 5.06
3-n-Propyl-5.6-dihydro-naphtho[2.1-b]pyryliumperchlorat (7)	Farblose Kristalle (Eisessig)	125—126°	76	$C_{16}H_{17}O]ClO_4$ (324.7)	Ber. 59.17 Gef. 58.89	5.22 5.17
3-Isopropyl-5.6-dihydro-naphtho[2.1-b]pyryliumperchlorat (8)	Farblose Kristalle (Eisessig)	170—171°	78	$C_{16}H_{17}O]ClO_4$ (324.7)	Ber. 59.17 Gef. 58.95	5.22 5.39
3-Phenyl-5.6-dihydro-naphtho[2.1-b]pyryliumperchlorat (9)	Gelbe Kristalle (Eisessig)	210° (Zers.)	75	$C_{19}H_{15}O]ClO_4$ (358.8)	Ber. 63.61 Gef. 63.90	4.21 4.08
3-p-Tolyl-5.6-dihydro-naphtho[2.1-b]pyryliumperchlorat (10)	Hellgelbe Kristalle (Eisessig/70proz. Perchlorsäure 3:1)	207°	81	$C_{20}H_{17}O]ClO_4$ (372.8)	Ber. 64.43 Gef. 64.58	4.60 4.65
3-[p-Chlor-phenyl]-5.6-dihydro-naphtho[2.1-b]pyryliumperchlorat (11)	Gelbe Kristalle (Eisessig/70proz. Perchlorsäure 3:1)	258—259° (Zers., vorher Sintern)	73	$C_{19}H_{14}ClO]ClO_4$ (393.3)	Ber. 58.04 Gef. 58.41	3.59 3.68
3-[p-Brom-phenyl]-5.6-dihydro-naphtho[2.1-b]pyryliumperchlorat (12)	Gelbe Blättchen (Eisessig/70proz. Perchlorsäure 3:1)	291—292°	78	$C_{19}H_{14}BrO]ClO_4$ (437.7)	Ber. 52.14 Gef. 52.21	3.22 3.19
2.3-Pentamethylen-5.6-dihydro-naphtho[2.1-b]pyryliumperchlorat (14)	Blaßgelbe Kristalle (Eisessig)	199—200° (Zers.)	65	$C_{18}H_{16}O]ClO_4$ (350.8)	Ber. 61.63 Gef. 61.82	5.46 5.42
5.6.12.13-Tetrahydro-dibenzo[a,h]xanthylumperchlorat (17)	Hellbraune Nadeln (Eisessig/70proz. Perchlorsäure 3:1)	220—222° (Zers.)	64	$C_{21}H_{17}O]ClO_4$ (384.8)	Ber. 65.55 Gef. 65.61	4.45 4.27
6.7.13.14-Tetrahydro-5H-naphtho[2.1-b]benzo-[6.7]cyclohepta[2.1-e]-pyryliumperchlorat (18)	Gelbe Kristalle (Eisessig)	195—196°	82	$C_{22}H_{19}O]ClO_4$ (398.8)	Ber. 66.37 Gef. 66.28	4.80 4.67

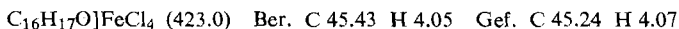
### B) Eisen(III)-chlorid als komplexbildendes Kondensationsmittel

3-Phenyl-5.6-dihydro-naphtho[2.1-b]pyrylium-tetrachloroferrat (9,  $X^{\ominus} = FeCl_4^{\ominus}$ ): Zu 1.4 g Tetralon-(2) und 1.7 g  $[\beta$ -Chlor-vinyl]-phenyl-ke-ton (2, R =  $C_6H_5$ ) in 40 ccm Eisessig gibt man eine Lösung von 15 g wasserfreiem  $FeCl_3$  in 20 ccm konz. Salzsäure. Das über Nacht abgeschiedene Tetrachloroferrat wird abgesaugt und mit Eisessig und Äther gewaschen; 3.9 g (87%) dunkelbraune Nadeln; Schmp. 160—162°.



Aus der heißen salzsauren Lösung des Tetrachloroferrats fällt mit 70proz. Perchlorsäure das Perchlorat, Schmp. 210° (Eisessig).

3-n-Propyl-5.6-dihydro-naphtho[2.1-b]pyrylium-tetrachloroferrat (7,  $X^{\ominus} = FeCl_4^{\ominus}$ ): Aus Tetralon-(2) und n-Propyl- $[\beta$ -chlor-vinyl]-keton analog dem 3-Phenyl-Derivat. Ausb. 69%; braune Nadeln; Schmp. 108—109° (Eisessig).



Überführung in das Perchlorat wie oben, Schmp. 125—126°.

### C) Umsetzung mittels Zinn(IV)-chlorid

Zu einer Lösung von 2.6 g  $\text{SnCl}_4$  in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff werden unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 1.4 g *Tetralon-(2)* und 1.7 g  $[\beta\text{-Chlor-vinyl}]\text{-phenyl-keton}$  in 10 ccm des gleichen Lösungsmittels getropft. Über Nacht scheidet sich das *Bis-[3-phenyl-5.6-dihydro-naphtho[2.1-b]pyrylium]-hexachlorostannat (9,  $\text{X}^\ominus = 1/2\text{SnCl}_6^{2\ominus}$ )* als grünlichgelbe Kristalle in 38proz. Ausb. ab. Zur Identifizierung wird aus acetonischer Lösung mittels 70proz. *Perchlorsäure* das *Perchlorat 9,  $\text{X}^\ominus = \text{ClO}_4^\ominus$* , gefällt.

### D) Umsetzung von Phenylacetylen mit $\beta$ -Chlor-vinylketonen zu 2.6-disubstituierten Pyryliumsalzen

*Allgemeine Arbeitsvorschrift:* Zu einer eisgekühlten Lösung von 2.1 g (0.02 Mol) *Phenylacetylen* und 0.02 Mol  $\beta\text{-Chlor-vinylketon}$  in 10 ccm Eisessig wird eine unter Kühlung bereitete Mischung aus 2 ccm  $\text{SnCl}_4$  und 5 ccm Eisessig gegeben. Nach 20–30 Min. setzt die Reaktion unter Gelbbraunfärbung und Selbsterwärmen und nach 2–3 Stdn. die Abscheidung des *Hexachlorostannats* ein, die, nach Stehenlassen über Nacht, durch Ätherzugabe vervollständigt wird. Zur Überführung in Pyryliumperchlorate werden die erhaltenen Chlorostannate in Aceton suspendiert, mit 70proz. *Perchlorsäure* erhitzt und aus dem erkalteten Filtrat die *Perchlorate* mit Äther zur Abscheidung gebracht.

*Bis-[2.6-diphenyl-pyrylium]-hexachlorostannat (19):* Aus  $[\beta\text{-Chlor-vinyl}]\text{-phenyl-keton}$  in 40proz. Ausb.; hellgelbe Nadeln (aus Eisessig); Schmp. 280–282° (Zers.).

*Perchlorat:* Lange glänzende Nadeln (Eisessig); Schmp. 230–231° (Lit. <sup>19a,b,22</sup>): 230°, mit authent. Material keine Schmp.-Depression.

*Bis-[2-phenyl-6-p-tolyl-pyrylium]-hexachlorostannat (20):* Aus  $[\beta\text{-Chlor-vinyl}]\text{-p-tolyl-keton}$  in 32proz. Ausb. Gelbe Nadeln. Überführung in *2-Phenyl-6-p-tolyl-pyryliumperchlorat:* Gelbe Nadeln (Eisessig); Schmp. 257–258°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}]\text{ClO}_4$  (346.8) Ber. C 62.35 H 4.36 Gef. C 62.67 H 4.24

*Bis-[2-phenyl-6-(p-chlor-phenyl)-pyrylium]-hexachlorostannat (21):* Aus  $[\beta\text{-Chlor-vinyl}]\text{-[p-chlor-phenyl]}\text{-keton}$  in 38proz. Ausb. Gelbe Kristalle. Überführung in *2-Phenyl-6-[p-chlor-phenyl]-pyryliumperchlorat:* Gelbe Kristalle (Eisessig); Schmp. 248–249° (Zers.).

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{ClO}]\text{ClO}_4$  (367.2) Ber. C 55.61 H 3.29 Gef. C 55.25 H 2.97

### E) Überführung der aus Tetralon-(2) gewonnenen Pyryliumsalze in Hydrochinolin-Derivate

*Allgemeine Arbeitsvorschrift:* 5.0 g *Pyryliumperchlorat* werden in 50 ccm absol. tert.-Butylalkohol suspendiert und zum Sieden erhitzt. Man leitet 15 Min. lang einen raschen Strom *Ammoniak* ein, wobei sich das Pyryliumsalz löst und nach kurzer Zeit die Abscheidung des kristallinen *Pyridinderivates* beginnt, die nach dem Erkalten durch Ausfällen mit Wasser vervollständig werden kann. — Dargestellte Verbindungen sind in Tab. 2 aufgeführt.

### F) Dehydrierung der Verbindungen 22–27 zu benzcondensierten Chinolinen

*Allgemeine Arbeitsvorschrift:* 1.5 g *Hydrochinolin-Derivat* werden mit 150 mg Pd/Tierkohle (10proz.) 3 Stdn. in 10 ccm siedendem Cetan gehalten. Die heiße Lösung wird filtriert und scheidet beim Erkalten die *Dehydrierungsprodukte* in farblosen Kristallen ab. Die erhaltenen Verbindungen sind in Tab. 3 angegeben.

Tab. 2. Dargestellte Hydrochinolin-Derivate

Verbindung	Ein- gesetztes Pyrylium- salz	Eigen- schaften (Lösungs- mittel)	UV-Absorptions- spektrum in nm (log ε) [Lösungsmittel]	% Ausb.	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse	Eigenschaften (Lösungs- mittel)	Pikrate Schmp.
3-Phenyl-5,6-dihydro- benzo[f]chinolin (22)	9	Blaß rosa- farbene Kristalle (Benzol)	332, 299, 223 (4.42, 4.24, 3.94) [in Dioxan]	83	130—131°	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> N (257.3)	Ber. N 5.44 Gef. N 5.63	Hellgelbe Nadeln (Benzol)	201—202°
3- <i>p</i> -Tolyl-5,6-dihydro- benzo[f]chinolin (23)	10	Farblose Nadeln (Benzol)	327, 304, 296, 232 (4.51, 4.33, 4.31, 4.02) [in Dioxan]	91	144°	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> N (271.3)	Ber. C 88.52 H 6.32 Gef. C 88.61 H 6.50	Gelbe Nadeln (Äthanol)	208°
3-[ <i>p</i> -Chlor-phenyl]- 5,6-dihydro-benzo- [f]chinolin (24)	11	Farblose Kristalle (Benzol)	326, 295, 287 (4.42, 4.33, 4.31) [in Dioxan]	89	147—148°	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> ClN (291.8)	Ber. C 78.21 H 4.84 Gef. C 78.57 H 4.43	Gelbe Nadeln (Benzol)	205—206°
3-[ <i>p</i> -Brom-phenyl]- 5,6-dihydro-benzo- [f]chinolin (25)	12	Farblose Kristalle (Benzol)	327, 306, 295, 233 (4.42, 4.32, 4.29, 3.94) [in Dioxan]	52	152°	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> BrN (336.2)	Ber. C 67.85 H 4.20 Gef. C 68.21 H 4.50	Gelbe Nadeln (Benzol)	194°
5,6,12,13-Tetrahydro- dibenz[ <i>a,h</i> ]acridin (26)	17	Farblose Kristalle (Benzol)	345, 336, 300, 289, 231 (4.51, 4.49, 4.17, 4.14, 4.19) [in Dioxan]	91	196—197°	C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> N (283.3)	Ber. C 89.01 H 6.06 Gef. C 89.11 H 5.96	Gelbe Nadeln (Äthanol)	239—240° (Zers.)
6,7,13,14-Tetrahydro- 5 <i>H</i> -benzo[6,7]cyclo- hepta[1,2- <i>b</i> ]benzo- [f]chinolin (27)	18	Farblose Kristalle (Benzol/ Cyclohexan)	320, 287, 232 (4.42, 4.19, 4.19) [in Dioxan]	78	127°	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> N (297.4)	Ber. C 88.85 H 6.44 Gef. C 88.60 H 6.18	Gelbe Kristalle (Äthanol)	223—224°

Tab. 3. Durch Dehydrierung der Verbindungen 22–27 gewonnene Chinolin-Derivate

Verbindung	Eingesetztes Hydrochinolin-Derivat	Eigenschaften (Lösungsmittel)	Schmp.	UV-Absorptionsspektrum in nm (log ε) [Lösungsmittel]	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		Pikrat
						C	H	
3-Phenyl-benzof[ <i>h</i> ]chinolin (28)	22, 24 oder 25	Farblose glänzende Blättchen (Benzol)	190 <sup>a)</sup>	361, 347, 329, 312, 283, 282, 262 (3.87, 3.85, 3.63, 3.83, 4.09, 4.20, 4.16) [Dioxan]	C <sub>19</sub> H <sub>13</sub> N (255.3)	Ber. 89.39 Gef. 89.26	5.13 5.20	Gelbe Kristalle (Äthanol); Schmp. 253 <sup>b)</sup>
3- <i>p</i> -Tolyl-benzof[ <i>h</i> ]chinolin (29)	23	Farblose Nadeln (Benzol)	162 <sup>c)</sup>	361, 346, 330, 312, 290, 282, 262, 233 (3.99, 3.96, 3.78, 4.31, 4.58, 4.64, 4.61, 4.29) [Dioxan]	C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> N (269.3)	Ber. 89.18 Gef. 89.32	5.61 5.44	Gelbe Nadeln (Äthanol) Schmp. 227 <sup>c)</sup>
Dibenz[ <i>a,h</i> ]acridin (30)	26	Blaßgelbe Nadeln (Benzol)	227 <sup>c)</sup>	395, 383, 370, 354, 348, 333, 318, 297, 289, 270, 262, 250 (4.29, 3.63, 4.10, 3.76, 3.76, 4.06, 4.16, 4.99, 4.93, 4.41, 4.28, 4.29) [Dioxan]	C <sub>21</sub> H <sub>13</sub> N (279.3)	Ber. 90.29 Gef. 89.98	4.69 4.41	Gelbe Nadeln (Benzol) Schmp. 275 <sup>c)</sup>
6,7-Dihydro-5 <i>H</i> -benzo[6,7]-cyclohepta[1,2- <i>b</i> ]benzof[ <i>h</i> ]chinolin (31)	27	Farblose Kristalle (Cyclohexan)	133 <sup>c)</sup>	355, 339, 324, 293, 282, 259 (3.91, 3.83, 3.61, 4.49, 4.62, 4.64) [Dioxan]	C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> N (295.4)	Ber. 89.46 Gef. 89.71	5.80 5.85	Gelbe Nadeln (Äthanol) Schmp. 274 <sup>c)</sup>

a) Lit.<sup>26)</sup>; Schmp. 188–189<sup>c)</sup>. b) Lit.<sup>26)</sup>; Schmp. 250<sup>c)</sup>.c) Lit.<sup>27)</sup>; Schmp. 228<sup>c)</sup>.

[41:4/68]