

Werner Schroth\*) und Gerhard W. Fischer<sup>1)</sup>

Pyryliumverbindungen, XI<sup>2)</sup>

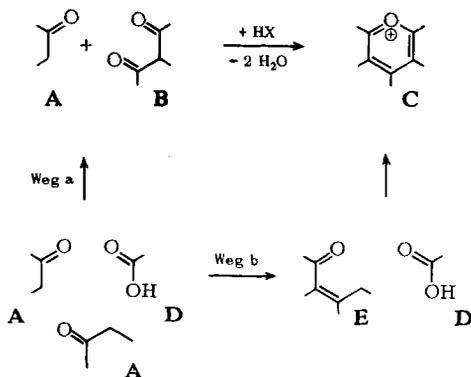
## Die Kondensation von Ketonen mit $\beta$ -Diketonen zu Pyryliumsalzen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

(Eingegangen am 2. September 1968)

Enolisierbare  $\beta$ -Diketone reagieren in Gegenwart starker Säuren mit  $\alpha$ -methylenaktiven Ketonen zu mehrfach substituierten, mono- und polycyclischen Pyryliumsalzen. Dieses Syntheseprinzip wurde bezüglich seiner Leistungsfähigkeit und Grenzen untersucht. Es eignet sich mit besonderem Vorteil zur Darstellung von Indeno[2.1-*b*]pyryliumsalzen.

In der X. Mitteilung<sup>2)</sup> berichteten wir über eine Pyryliumsalz-Synthese aus  $\alpha$ -methylenaktiven Ketonen und  $\beta$ -Chlor-vinylketonen. Letztere kann man auch als Chloride enolisierter  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen auffassen. Die analoge Kombination von  $\alpha$ -methylenaktiven Ketonen **A** mit  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen **B** sollte daher eine weitere Synthesemöglichkeit für das Pyryliumsystem **C** bieten:



Die skizzierte Reaktion von **A** mit **B** zu **C** wurde schon 1924 von *Dilthey* und *Fischer*<sup>3)</sup> formuliert, und zwar als Teilschritt der klassischen Pyryliumsynthese aus zwei Mol Methyl-

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

<sup>1)</sup> Teil der Dissertat. *G. W. Fischer*, Univ. Leipzig 1965.

<sup>2)</sup> X. Mittel.: *W. Schroth* und *G. W. Fischer*, *Chem. Ber.* **102**, 1202 (1969), vorstehend.

<sup>3)</sup> *W. Dilthey* und *J. Fischer*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **57**, 1653 (1924), besonders S. 1654, letzter Absatz.

keton **A** und einem Mol Säurederivat **D**<sup>4,5)</sup>. Hierbei sollten **A** und **D** primär zum  $\beta$ -Diketon **B** kondensieren, das dann mit dem zweiten Mol **A** zum Perylumsalz **C** weiterreagiert (Weg a). Nach *Schneider* und *Ross*<sup>6)</sup> sowie *Diels* und *Alder*<sup>7)</sup> ist es aber wahrscheinlicher, daß zwei Moleküle **A** zunächst zu einem  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Methylketon **E** kondensieren, das nachher in bekannter Weise zu **C** acyliert wird<sup>5)</sup>.

Zur Beantwortung der Frage, ob dem Weg a reale Bedeutung zukommt, setzten *Dilthey* und *Fischer*<sup>3)</sup> Acetophenon mit Dibenzoylmethan und mit Benzoylacetone in Acetanhydrid/konz. Schwefelsäure um. Die dabei beobachtete Bildung von 2.4.6-Triphenyl- bzw. Methyl-diphenylpyriliumsalz veranlaßte sie, in Anlehnung an die *Bilowsche* Chromyliumsynthese aus Phenolen und  $\beta$ -Diketonen<sup>8)</sup>, die Kondensation von Ketonen mit enolisierbaren  $\beta$ -Diketonen als allgemeine Bildungsweise des Perylumkations zu postulieren.

Im Rahmen unserer Arbeiten über Perylumverbindungen untersuchten wir, inwieweit das von *Dilthey* und *Fischer*<sup>3)</sup> formulierte Bildungsprinzip generelle Anwendbarkeit und als präparativ nutzbares Syntheseverfahren Bedeutung besitzt, worüber wir erstmals 1963<sup>9,10)</sup> kurz berichteten. Unabhängig von uns beschäftigten sich in neuerer Zeit auch *Dorofeenko* und Mitarbb.<sup>11,12)</sup> mit der Perylumsalzbildung aus Ketonen und  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen. Außer je einem von *Sastry* und *Ghosh*<sup>13)</sup> sowie *Le Fèvre* und *Pearson*<sup>14)</sup> beschriebenen Beispiel hatte dieser Synthesetyp *Dilthey*s bislang keine Beachtung gefunden.

## I. Kondensationen von Acetophenonen, Propiophenon, Indanon-(1) und Tetralon-(2) mit $\beta$ -Diketonen

Die von *Dilthey* und *Fischer*<sup>3)</sup> beschriebene Umsetzung von Acetophenon mit Dibenzoylmethan bzw. Benzoylacetone in Acetanhydrid/Schwefelsäure erlaubt noch keine bindende Aussage darüber, ob und inwieweit die isolierten Triphenyl- und Methyl-diphenylpyriliumsalze auch *ausschließlich* der Ringschlußkondensation des Acetophenons mit den  $\beta$ -Diketonen

4) *W. Dilthey*, J. prakt. Chem. [2], **94**, 53 (1916).

5) Zusammenfassungen über Synthesen von Perylumsalzen: 5a) *A. T. Balaban*, *W. Schroth* und *G. Fischer* in *A. R. Katritzky*, *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Academic Press, New York, London, im Druck; 5b) *W. Schroth* und *G. Fischer*, *Z. Chem.* **4**, 281 (1964); 5c) *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. 1961; 5d) *H. Meerwein* in *Methoden der organ. Chemie* (Houben-Weyl), Bd. 6/3 (Sauerstoffverbindungen I), S. 352–358, 363–365, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1965.

6) *W. Schneider* und *A. Ross*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **55**, 2775 (1922).

7) *O. Diels* und *K. Alder*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **60**, 716 (1927).

8) *C. Bilow* und *H. Wagner*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **34**, 1189 (1901).

9) *W. Schroth* und *G. Fischer*, *Z. Chem.* **3**, 147 (1963).

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

11) *S. W. Kriwun*, *S. W. Schijan* und *G. N. Dorofeenko*, *J. allg. Chem. (russ.)* **34**, 167 (1964), *C. A.* **60**, 10641 (1964).

12) *G. N. Dorofeenko*, *J. A. Shdanow*, *G. J. Shungijetu* und *S. W. Kriwun*, *Tetrahedron* [London] **22**, 1821 (1966).

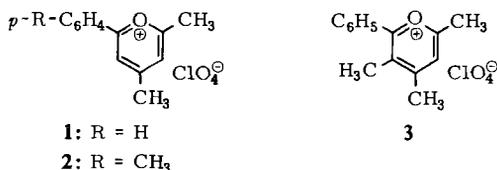
13) *S. G. Sastry* und *B. N. Ghosh*, *J. chem. Soc. [London]* **107**, 1442 (1915); **109**, 175 (1916) und zwar S. 178.

14) *R. J. W. Le Fèvre* und *J. Pearson*, *J. chem. Soc. [London]* **1933**, 1197.

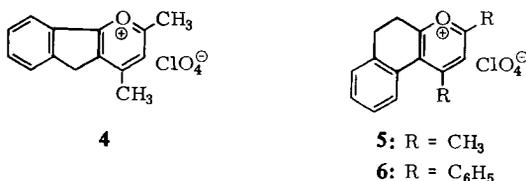
entstammen. Unter den angegebenen Reaktionsbedingungen ist die Bildung der genannten Pyryliumverbindungen bereits ohne Beteiligung des  $\beta$ -Diketons, lediglich über intermediäre Selbstkondensation des Acetophenons möglich<sup>5a,b,6,7,15</sup>.

Zu eindeutiger Aussage berechtigt die Kondensation von Acetophenon mit Acetylaceton in Gegenwart 70proz. Perchlorsäure zum 2,4-Dimethyl-6-phenyl-pyryliumperchlorat (1). Zur Umsetzung der Komponenten ist mehrstündiges Erhitzen auf 120–130° notwendig; die um 10% liegende Ausbeute an Pyryliumsalz läßt sich bei zusätzlicher Anwesenheit von Acetanhydrid als Kondensationsmittel und bei 90° Reaktionstemperatur auf maximal 20% steigern. Eine unter diesen Bedingungen mögliche konkurrierende Dreikomponenten-Synthese aus einem Mol Essigsäure und zwei Mol Acetophenon zum 2-Methyl-4,6-diphenyl-pyryliumperchlorat<sup>7)</sup> konnte hierbei nicht beobachtet werden. Die Struktur von 1 wurde durch Vergleich mit authentischem Material<sup>16)</sup> gesichert.

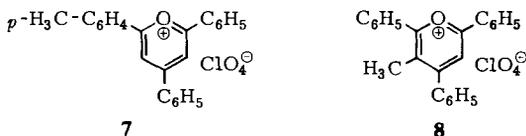
Unter gleichen Bedingungen sind durch Kondensation von Acetylaceton mit *p*-Methyl-acetophenon bzw. Propiophenon die isomeren Verbindungen 2 und 3 erhältlich:



Die Umsetzung von Acetylaceton mit Indanon-(1) führt zum 2,4-Dimethyl-5*H*-indeno[1.2-*b*]pyryliumperchlorat (4), mit Tetralon-(2) zum 1,3-Dimethyl-5,6-dihydro-naphtho[2.1-*b*]pyryliumperchlorat (5):



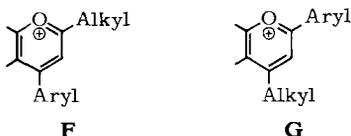
Analog, wenn auch träger, reagiert Dibenzoylmethan: mit Tetralon-(2) entsteht 6, und aus den isomeren Ketonen *p*-Methyl-acetophenon und Propiophenon resultieren die entsprechend isomeren Salze 7 und 8.



<sup>15)</sup> W. C. Dovey und R. Robinson, J. chem. Soc. [London] **1935**, 1389; T. L. Davis und C. B. Armstrong, J. Amer. chem. Soc. **57**, 1583 (1935); R. J. W. Le Fèvre, J. chem. Soc. [London] **1938**, 1467; R. Lombard und J. P. Stephan, Bull. Soc. chim. France **1957**, 1369; H. Hopff und A. Heer, Chimia [Aarau/Schweiz] **13**, 105 (1959); R. C. Elderfield und T. P. King, J. Amer. chem. Soc. **76**, 5437 (1954).

<sup>16)</sup> A. T. Balaban und C. D. Nenitzescu, Liebigs Ann. Chem. **625**, 74 (1959).

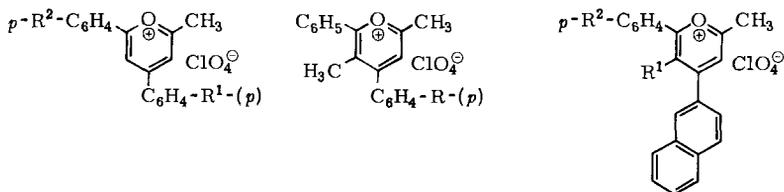
Der Einsatz unsymmetrischer, aryl-alkyl-substituierter  $\beta$ -Diketone läßt theoretisch Isomere der Struktur **F** und **G** erwarten:



Sowohl *Dilthey* und *Fischer*<sup>3)</sup> als auch *Le Fèvre* und *Pearson*<sup>14)</sup> erhielten bei der Umsetzung von Acetophenon mit Benzoylacetone ein einheitliches Reaktionsprodukt. Während erstere die Frage, welches der beiden möglichen Isomeren vorlag, offenließen, formulierten letztere aufgrund eines Identitätsnachweises ihr Reaktionsprodukt als 2-Methyl-4.6-diphenyl-pyryliumsalz **9** (gemäß Struktur **F**).

Auch unter den von uns gewählten Reaktionsbedingungen (Erhitzen der Komponenten in 70proz. Perchlorsäure) führt die Kondensation von Acetophenon mit Benzoylacetone zu **9**, wie durch Vergleich mit einem auf eindeutigem Wege dargestellten Präparat<sup>17)</sup> sowie durch Überführung in das 2-Methyl-4.6-diphenyl-pyridin bewiesen wurde.

In Analogie erteilen wir den durch gleichartige Umsetzung von Acetophenon, *p*-Methyl-acetophenon und Propiophenon mit Benzoylacetone, *p*-Toluoylacetone und  $\beta$ -Naphthoylacetone resultierenden Pyryliumperchloraten die Strukturen **10–16** (entsprechend Typ **F**):



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
<b>9</b>	H	H
<b>10</b>	CH <sub>3</sub>	H
<b>11</b>	H	CH <sub>3</sub>

	R
<b>12</b>	H
<b>13</b>	CH <sub>3</sub>

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
<b>14</b>	H	H
<b>15</b>	H	CH <sub>3</sub>
<b>16</b>	CH <sub>3</sub>	H

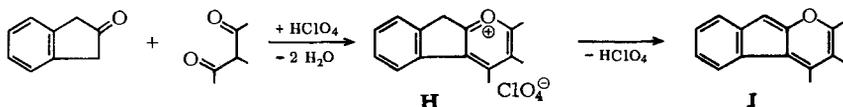
Bei den meisten der bisher genannten Umsetzungen erreichen die Ausbeuten, auch bei Variation der Versuchsbedingungen, selten 20%. Lediglich Verbindung **5** fällt in 45proz. Ausbeute an. Rein aliphatische (Aceton, Methyläthylketone u. a.) oder alicyclische (Cyclopentanone, -hexanone, -heptanone) Ketonkomponenten reagieren nur in Spuren (maximal 1–2%) zu Pyryliumsalzen.

Die hier dargelegten Ergebnisse lassen erkennen, daß das von *Dilthey* und *Fischer*<sup>3)</sup> postulierte Bildungsprinzip nur dann präparativ sinnvoll zu nutzen ist, wenn Ketone mit einer notwendigen Mindestaktivität, d. h. solche Komponenten, die mildere Reaktionsbedingungen anzuwenden und damit höhere Ausbeuten zu erzielen gestatten, Verwendung finden. Geeignet sind vor allem aromatisch aktivierte Ketone und ganz besonders, wie der folgende Abschnitt II. verdeutlicht, das Indanon-(2).

<sup>17)</sup> K. Dimroth, G. Arnoldy, S. von Eicken und G. Schiffler, Liebigs Ann. Chem. **604**, 221 (1957).

## II. 9*H*-Indeno[2.1-*b*]pyryliumsalze aus Indanon-(2) und $\beta$ -Diketonen

Trotz seiner hohen Neigung zur Selbstkondensation<sup>18)</sup> erweist sich das Indanon-(2) als die am besten geeignete Ketonkomponente. Es reagiert schon unter denkbar milden Bedingungen mit enolisierbaren  $\beta$ -Diketonen, so bei Einwirkung 70proz. Perchlorsäure in Acetanhydrid/Äther bei  $-10^\circ$ <sup>9,19)</sup>. Aus den bis zu 50% d. Th. anfallenden Indeno[2.1-*b*]pyryliumsalzen **H** lassen sich die Farbbasen vom 1.2-Benzoxalen-Typ **J** freilegen<sup>20)</sup>:



Die Umsetzung von Indanon-(2) mit Acetylaceton liefert Verbindung **17**, mit *meso*-substituierten Acetylacetonen die Perchlorate **18**–**22**, mit Dibenzoylmethan das Pyryliumsalz **23**:



	R		R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
<b>17</b>	H	<b>23</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>18</b>	CH <sub>3</sub>	<b>24</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>19</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<b>25</b>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>20</b>	<i>i</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	<b>26</b>	Thienyl-(2)	CH <sub>3</sub>
<b>21</b>	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>27</b>	$\beta$ -Naphthyl	CH <sub>3</sub>
<b>22</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>			

Unsymmetrische, aryl-alkyl-1.3-disubstituierte  $\beta$ -Diketone setzen sich mit Indanon-(2), entgegen den in Abschnitt I. beschriebenen Reaktionen, zu  $\alpha$ -aryl- $\gamma$ -alkyl-substituierten Pyryliumsalzen (gemäß Struktur **G**) um, wie wir an den aus Benzoyl-, Toluoyl-, Thenoyl- und  $\beta$ -Naphthoyl-aceton resultierenden Verbindungen **24**–**27** fanden. Der Strukturbeweis wurde durch eindeutige Alternativsynthese, und zwar über die Umsetzung der nach dem Enamin/ $\beta$ -Chlor-vinylketon-Verfahren<sup>21)</sup> erhältlichen monosubstituierten 1.2-Benzoxalene **J**<sup>20)</sup> mit lithiorganischen Verbindungen erbracht<sup>22)</sup>.

Ein analoges Verhalten aryl-alkyl-disubstituierter  $\beta$ -Diketone beobachteten schon *Bülow* und *Wagner*<sup>23)</sup> bei der Reaktion mit aktivierten Phenolen zu Chromyliumsalzen. Als Beweis

<sup>18)</sup> Vgl. *W. Treibs* und *W. Schroth*, *Liebigs Ann. Chem.* **639**, 204 (1961).

<sup>19)</sup> Anstelle von wäßriger Perchlorsäure kann auch im wasserfreien Medium, mit ätherischer HBF<sub>4</sub>-Lösung, die Umsetzung von Indanon-(2) mit  $\beta$ -Diketonen zu jeweiligen Pyryliumsalzen erreicht werden.

<sup>20)</sup> Vgl. *G. Fischer* und *W. Schroth*, *Z. Chem.* **3**, 191 (1963); XII. Mitteil. dieser Reihe: *W. Schroth* und *G. W. Fischer*, *Tetrahedron* [London], in Vorbereitung.

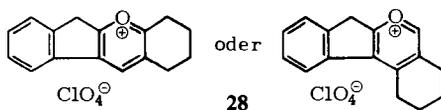
<sup>21)</sup> *W. Schroth* und *G. Fischer*, *Angew. Chem.* **75**, 574 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 394 (1963); *W. Schroth* und *G. W. Fischer*, *Chem. Ber.* **102**, 575 (1969); *G. W. Fischer* und *W. Schroth*, *Chem. Ber.* **102**, 590 (1969).

<sup>22)</sup> *W. Schroth* und *G. Fischer*, *Z. Chem.* **4**, 28 (1964); XIII. Mitteil. dieser Reihe: *W. Schroth* und *G. W. Fischer*, *Tetrahedron* [London], in Vorbereitung.

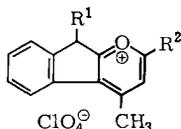
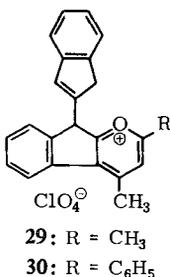
<sup>23)</sup> *C. Bülow* und *H. Wagner*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **34**, 1782 (1901).

für den  $\alpha$ -ständigen Phenylrest, z. B. im 7-Hydroxy-4-methyl-2-phenyl-chromyliumchlorid, wurde das bei der alkalischen Spaltung entstehende Acetophenon und 2.4-Dihydroxy-acetophenon gewertet.

$\beta$ -Ketosäureester sowie *meso*-Methyl-benzoylacetone und *meso*-Methyl-dibenzoylmethan reagierten nicht in gewünschter Weise mit Indanon-(2). Dagegen ist 2-Hydroxymethylen-cyclohexanon-(1) zur Umsetzung glatt befähigt, wenn auch die Entscheidung, welche der beiden möglichen Strukturen dem Reaktionsprodukt **28** zukommt, vorerst noch nicht gefällt werden kann:



Nimmt man die Kondensation von Acetylacetone oder Benzoylacetone mit Indanon-(2) nicht nach den oben angegebenen Bedingungen sondern in siedendem Äther bei Gegenwart 70proz. Perchlorsäure vor, so entstehen, möglicherweise über intermediäre Selbstkondensation des Indanons-(2) (zu 1-[2-Hydroxy-indanyl-(2)]- oder 1-[Indanylidene-(2)]-indanon-(2)<sup>18</sup>), die [9-Indenyl-(2)]-9*H*-indeno[2.1-*b*]pyryliumperchlorate **29** und **30**, deren Konstitution durch unabhängige Synthesen gesichert werden konnte<sup>20</sup>.



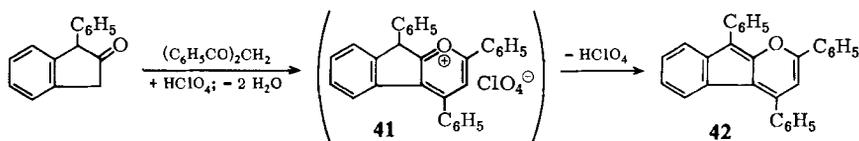
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
<b>31</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>32</b>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>33</b>	CH <sub>3</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>34</b>	CH <sub>3</sub>	Thienyl-(2)
<b>35</b>	CH <sub>3</sub>	$\beta$ -Naphthyl
<b>36</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>37</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>38</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>39</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Thienyl-(2)
<b>40</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	$\beta$ -Naphthyl

C-1-substituierte Indanone-(2) sind erst unter schärferen Reaktionsbedingungen (Erhitzen in 70proz. Perchlorsäure) mit  $\beta$ -Diketonen umzusetzen. So entstehen aus 1-Methyl-indanon-(2) die 9-Methyl-9*H*-indeno[2.1-*b*]pyryliumperchlorate **31**–**35**, und aus 1-Phenyl-indanon-(2) die entsprechenden Phenyl-Analoga **36**–**40**.

Bei Umsetzung von 1-Methyl- und 1-Phenyl-indanon-(2) mit *meso*-substituierten Acetylacetonen konnten keine Pyryliumsalze isoliert werden.

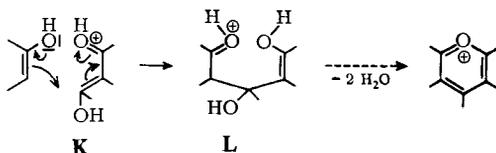
Eine steigende Deprotonierungstendenz zum 1.2-Benzoxalen-System (**J**)<sup>20</sup> mit zunehmender Substitution, vor allem bei Einführung von Phenylresten, veranschaulicht die Kondensation von 1-Phenyl-indanon-(2) mit Dibenzoylmethan: Das sich

bildende 2.4.9-Triphenyl-9*H*-indeno[2.1-*b*]pyryliumperchlorat (**41**) läßt sich nicht wie üblich durch Abscheiden mit Äther isolieren, es wird bei dieser Operation sofort zum 3.5.7-Triphenyl-1.2-benzoxalen (**42**)<sup>20</sup> zerlegt:



### III. Zum Reaktionsablauf

Als einleitender Reaktionsschritt wird die C--C-Verknüpfung von Keton und  $\beta$ -Diketon angesehen<sup>24</sup>. Wir haben zwei Grenzfälle des Reaktionsablaufs zu unterscheiden: Entweder wird die Keton- oder die Diketon-Komponente durch Protonierung am Carbonyl-Sauerstoffatom als elektrophiler Reaktionspartner fungieren. Die aktivierte Diketon-Komponente **K**, d. h. die konjugierte Säure des enolisierten  $\beta$ -Diketons, dürfte infolge größerer Resonanzstabilisierung bildungsbegünstigt sein und mithin als elektrophiler Partner C--C-Verknüpfung mit dem (evtl. als Enol reagierenden) Keton eingehen. Das Primärprodukt **L** sollte dann in bekannter Weise in das Pyryliumkation übergehen<sup>5a,b</sup>.



Diese Deutung hat verschiedene Parallelen; sie fügt sich zwanglos in das Bild, das uns die Reaktionen von Enaminen<sup>21</sup>) und von Ketonen mit  $\beta$ -Chlor-vinylketonen<sup>2)</sup> bieten<sup>5b,10)</sup>: Während die  $\beta$ -Chlor-vinylketone bei Umsetzung mit Ketonen noch der Säureaktivierung bedürfen<sup>2)</sup>, reagieren sie mit den wesentlich nucleophileren Enaminen ohne jegliche Aktivierung<sup>21)</sup>. Unter vergleichbaren Bedingungen konnte keine Reaktion von Enaminen mit  $\beta$ -Diketonen festgestellt werden.

Die oben skizzierte C--C-Verknüpfung zum Primärprodukt **L** befindet sich in Übereinstimmung mit einem von *Henecka*<sup>25)</sup> angegebenen Reaktionsmechanismus der *Bilowschen* Chromyliumsynthese. Dagegen formulieren *Dorofeenko* et al.<sup>11,12)</sup> die konjugierte Säure der Keton-Komponente als (elektrophilen) Kondensationspartner.

Für reges Interesse und Förderung unserer Arbeiten sei Herrn Prof. Dr. *M. Mühlstädt* herzlich gedankt. Die Mikroanalysen besorgte in dankenswerter Weise Herr *R. Martin* vom Leipziger Institut.

<sup>24)</sup> Vgl. I. c.<sup>5a)</sup>, und zwar Abschnitt II. C.; I. c.<sup>5b)</sup>, und zwar Abschnitt 2.4. — Eine primäre Bindungsknüpfung zwischen Heteroatom und Kohlenstoffatom scheint dagegen bei der Synthese von Thiochromyliumsalzen aus Thiophenolen und  $\beta$ -Diketonen in Gegenwart von Perchlorsäure zu bestehen: *N. Engelhard* und *A. Kolb*, Liebigs Ann. Chem. **673**, 136 (1964).

<sup>25)</sup> *H. Henecka*, Chemie der  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen, S. 388, Springer-Verlag, Heidelberg 1950.

## Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte der Pyryliumperchlorate wurden im Aluminiumblock bestimmt und stellen unkorrigierte Werte dar.

### A. Pyryliumsalze 1—16 aus Ketonen und $\beta$ -Diketonen

*Allgemeine Arbeitsvorschrift:* Die Lösung von 0.05 Mol *Keton* und 0.05 Mol  $\beta$ -*Diketon* in 10 ccm Acetanhydrid wird vorsichtig (unter Kühlung) mit 7 ccm 70proz. *Perchlorsäure* versetzt und anschließend 4—5 Stdn. bei 90° gehalten. Nach Stehenlassen über Nacht wird aus dem dunklen Reaktionsgemisch das gebildete *Pyryliumperchlorat* mit Äther gefällt, wobei die Abscheidung meist durch Anreiben eingeleitet werden muß. Die abgesaugten Perchlorate werden mit Eisessig und darauf mit Äther gewaschen. Nähere Angaben s. Tab.

### B. 9*H*-Indeno[2.1-*b*]pyryliumperchlorate 17—30 aus Indanon-(2) und $\beta$ -Diketon

*Allgemeine Arbeitsvorschrift:* Zu einer Lösung von 6.6 g (0.05 Mol) *Indanon-(2)* und 0.05 Mol  $\beta$ -*Diketon* in 30 ccm Acetanhydrid/10 ccm Äther wird unter Rühren bei -10° (Innentemp.) eine unter Kühlung bereitete Mischung aus 8 ccm 70proz. *Perchlorsäure* und 8 ccm Acetanhydrid langsam zugetropft, wobei sich das Reaktionsgemisch gelbbraun bis rot färbt und sich die Pyryliumperchlorate abzuschneiden beginnen (mitunter muß die Kristallisation durch Anreiben eingeleitet werden). Nach beendeter Säurezugabe rührt man noch eine Stunde bei Raumtemperatur und vervollständigt dabei die Salzabscheidung durch Ätherzugabe. Die abgesaugten Perchlorate werden zuerst mit wenig Eisessig, dann mehrmals mit Äther gewaschen. Die Reinigung kann durch Umkristallisation aus perchlorsäurehaltigem Eisessig oder schonender über die in der folgenden Mitteilung dieser Reihe<sup>20)</sup> beschriebenen Farbbasen (durch Rückfällung mit HClO<sub>4</sub> in acetonischer Lösung) erfolgen. Nähere Angaben s. Tab.

Für die Verbindungen 29 und 30 gilt folgende *abgeänderte Vorschrift:* 6.6 g *Indanon-(2)* und 0.05 Mol  $\beta$ -*Diketon* in 50 ccm Äther werden vorsichtig mit 15 ccm 70proz. *Perchlorsäure* versetzt und 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt (Schutzgitter!), nach Stehenlassen über Nacht wird das Pyryliumsalz abgesaugt und zur Entfernung von Selbstkondensationsprodukten des *Indanons-(2)* nochmals mit heißem Chloroform gewaschen. Weitere Reinigung wie oben angegeben.

### C. C-9-Substituierte 9*H*-Indeno[2.1-*b*]pyryliumperchlorate 31—40 aus C-1-substituiertem *Indanon-(2)* und $\beta$ -Diketon

*Allgemeine Arbeitsvorschrift:* Je 0.05 Mol C-1-substituiertes *Indanon-(2)* und  $\beta$ -*Diketon* werden in 10 ccm 70proz. *Perchlorsäure* unter Rühren 15—20 Min. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Aus dem dunklen Reaktionsgemisch werden sodann die *Perchlorate* mit Äther gefällt, abgesaugt und mehrmals mit Äther gewaschen. Reinigung analog Vorschrift B.; nähere Angaben s. Tab.

*Kondensation von 1-Phenyl-indanon-(2) mit Dibenzoylmethan zu 3.5.7-Triphenyl-1.2-benzoxalen (42):* 2.1 g 1-Phenyl-indanon-(2) und 2.3 g Dibenzoylmethan werden mit 10 ccm 70proz. *Perchlorsäure* 15 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten trennt sich das Reaktionsgemisch in zwei Phasen, von denen die obere (überschüss. HClO<sub>4</sub>) abgossen und die untere mit Äther aufgenommen wird. Die Ätherphase wird neutral gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand gibt nach zweimaliger Umkristallisation aus Benzol schwarzbraune Nadeln; Schmp. 216°.

C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>O (396.5) Ber. C 90.88 H 5.09 Gef. C 90.65 H 4.92

Absorptionsspektrum (Dioxan):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 553, 350, 291, 270 nm (3.46, 4.24, 4.42, 4.51).

Durch Umsetzung von Ketonen mit  $\beta$ -Diketonen erhaltene Pyryliumperchlorate

-pyryliumperchlorat	Ausgangskomponenten a) Keton b) $\beta$ -Diketon	% Ausb.	Eigenschaften (Lösungsmittel f. Umkristallis.)	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H	Arbeits- weise
2.4-Dimethyl-6-phenyl- pyryliumperchlorat	a) Acetophenon b) Acetylaceton	18	gelbe Nadeln (Äthanol)	194 — 195° *	$C_{13}H_{13}O_2ClO_4$ (284.7)	Ber. 54.89 4.60 Gef. 55.08 4.86	A
2.4-Dimethyl-6- <i>p</i> -tolyl- pyryliumperchlorat	a) <i>p</i> -Methyl-acetophenon b) Acetylaceton	6	gelbe Nadeln (Äthanol)	215 — 216°	$C_{12}H_{13}O_2ClO_4$ (298.7)	Ber. 56.29 5.06 Gef. 56.47 5.36	A
2.4.5-Trimethyl-6-phenyl- pyryliumperchlorat	a) Propiophenon b) Acetylaceton	7	farblose Nadeln (Äthanol)	151°	$C_{14}H_{15}O_2ClO_4$ (298.7)	Ber. 56.29 5.06 Gef. 56.38 5.17	A
2.4-Dimethyl-5 <i>H</i> -indeno[1.2- <i>b</i> ]- pyryliumperchlorat	a) Indanon-(1) b) Acetylaceton	14	farblose Kristalle (Eisessig)	176° (Zers.)	$C_{14}H_{13}O_2ClO_4$ (296.7)	Ber. 56.68 4.42 Gef. 56.37 4.43	A
1.3-Dimethyl-5,6-dihydro- naphtho[2.1- <i>b</i> ]- pyryliumperchlorat	a) Tetralon-(2) b) Acetylaceton	45	gelbe Kristalle (Eisessig)	172 — 174° (Zers.) (310.7)	$C_{15}H_{15}O_2ClO_4$ (310.7)	Ber. 57.98 4.87 Gef. 58.29 4.97	A
1.3-Diphenyl-5,6-dihydro- naphtho[2.1- <i>b</i> ]- pyryliumperchlorat	a) Tetralon-(2) b) Dibenzoylmethan	12	rotbraune Kristalle (Eisessig)	246 — 248° (Zers.) (434.9)	$C_{23}H_{19}O_2ClO_4$ (434.9)	Ber. 69.05 4.40 Gef. 68.76 4.52	A
2.4-Diphenyl-6- <i>p</i> -tolyl- pyryliumperchlorat	a) <i>p</i> -Methyl-acetophenon b) Dibenzoylmethan	13	gelbe Nadeln (Äthanol)	218 — 219°	$C_{22}H_{19}O_2ClO_4$ (422.9)	Ber. 68.17 4.53 Gef. 68.10 4.61	A
3-Methyl-2.4.6-triphenyl- pyryliumperchlorat	a) Propiophenon b) Dibenzoylmethan	7	gelbe Nadeln (Eisessig)	255 — 256° (Zers.)	$C_{24}H_{19}O_2ClO_4$ (422.9)	Ber. 68.17 4.53 Gef. 67.91 4.38	A
2-Methyl-4.6-diphenyl- pyryliumperchlorat	a) Acetophenon b) Benzoylaceton	16	gelbe Kristalle (Eisessig)	258 — 260° **	$C_{19}H_{15}O_2ClO_4$ (346.8)	Ber. 62.35 4.36 Gef. 62.47 4.38	A
2-Methyl-6-phenyl-4- <i>p</i> -tolyl- pyryliumperchlorat	a) Acetophenon b) <i>p</i> -Toluylaceton	14	hellgelbe Nadeln (Eisessig)	233 — 234° (Zers.) (360.8)	$C_{19}H_{17}O_2ClO_4$ (360.8)	Ber. 63.25 4.75 Gef. 63.42 4.55	A
2-Methyl-4-phenyl-6- <i>p</i> -tolyl- pyryliumperchlorat	a) <i>p</i> -Methyl-acetophenon b) Benzoylaceton	16	gelbe Nadeln (Eisessig)	245 — 246° (Zers.) (360.8)	$C_{19}H_{17}O_2ClO_4$ (360.8)	Ber. 63.25 4.75 Gef. 62.97 4.77	A
2.5-Dimethyl-4.6-diphenyl- pyryliumperchlorat	a) Propiophenon b) Benzoylaceton	5	gelbe Nadeln (Eisessig)	226 — 227° (Zers.) (360.8)	$C_{19}H_{17}O_2ClO_4$ (360.8)	Ber. 63.25 4.75 Gef. 63.10 4.70	A
2.5-Dimethyl-6-phenyl-4- <i>p</i> -tolyl- pyryliumperchlorat	a) Propiophenon b) <i>p</i> -Toluylaceton	5	goldgelbe Nadeln (Eisessig)	263 — 265° (Zers.) (374.8)	$C_{20}H_{19}O_2ClO_4$ (374.8)	Ber. 64.09 5.11 Gef. 63.83 4.96	A
2-Methyl-6-phenyl-4- $\beta$ -naphthyl- pyryliumperchlorat	a) Acetophenon b) $\beta$ -Naphthoylaceton	17	orangefarbene Kristalle (Eisessig)	228 — 229° (Zers.) (396.8)	$C_{22}H_{17}O_2ClO_4$ (396.8)	Ber. 66.59 4.32 Gef. 66.28 4.59	A
2-Methyl-6- <i>p</i> -tolyl-4- $\beta$ -naphthyl- pyryliumperchlorat	a) <i>p</i> -Methyl-acetophenon b) $\beta$ -Naphthoylaceton	16	orangefarbene Kristalle (Eisessig)	234 — 235° (Zers.) (410.8)	$C_{23}H_{19}O_2ClO_4$ (410.8)	Ber. 67.24 4.66 Gef. 66.96 4.89	A
2.5-Dimethyl-6-phenyl-4- $\beta$ -naphthyl- pyryliumperchlorat	a) Propiophenon b) $\beta$ -Naphthoylaceton	5	orangegelbe Kristalle (Eisessig)	201 — 202°	$C_{23}H_{19}O_2ClO_4$ (410.8)	Ber. 67.24 4.66 Gef. 66.93 4.47	A
2.4-Dimethyl-9 <i>H</i> -indeno[2.1- <i>b</i> ]- pyryliumperchlorat	a) Indanon-(2) b) Acetylaceton	36	bläugelbe Nadeln (Eisessig)	197 — 198° (Zers.) (296.7)	$C_{14}H_{13}O_2ClO_4$ (296.7)	Ber. 57.99 4.52 Gef. 58.21 4.41	B
2.3.4-Trimethyl-9 <i>H</i> -indeno[2.1- <i>b</i> ]- pyryliumperchlorat	a) Indanon-(2) b) <i>meso</i> -Methyl-acetylaceton	32	gelbe Kristalle (Eisessig)	183 — 184° (Zers.) (310.7)	$C_{15}H_{15}O_2ClO_4$ (310.7)	Ber. 57.98 4.87 Gef. 58.17 5.02	B
2.4-Dimethyl-3-äthyl-9 <i>H</i> - indeno[2.1- <i>b</i> ]- pyryliumperchlorat	a) Indanon-(2) b) <i>meso</i> -Äthyl-acetylaceton	44	gelbe Nadeln (Eisessig)	181 — 182.5° (Zers.)	$C_{16}H_{17}O_2ClO_4$ (324.8)	Ber. 59.17 5.28 Gef. 59.34 5.43	B

\*\*Lit. 10); Schmp. 260°.

\*) Lit. 10); Schmp. 194 — 195°.

2,4-Dimethyl-3-isopentyl-9H-indeno[2,1-b]-	(20)	a) Indanon-(2) b) <i>meso</i> -Isopentyl-acetyl-aceton	34	bläßgelbe Kristalle	201 – 202° (Zers.)	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> O <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> (366.8)	Ber. 62.21 6.32 Gef. 61.97 6.49
2,4-Dimethyl-3-benzyl-9H-indeno[2,1-b]-	(21)	a) Indanon-(2) b) <i>meso</i> -Benzyl-acetyl-aceton	40	gelbe Kristalle	224 – 225° (Zers.)	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> (386.8)	Ber. 65.21 4.95 Gef. 65.37 5.13
2,4-Dimethyl-3-phenyl-9H-indeno[2,1-b]-	(22)	a) Indanon-(2) b) <i>meso</i> -Phenyl-acetyl-aceton	21	gelbe Nadeln	253 – 254° (Zers.)	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> (372.8)	Ber. 64.43 4.60 Gef. 64.63 4.78
2,4-Diphenyl-9H-indeno[2,1-b]-	(23)	a) Indanon-(2) b) Dibenzoylmethan	28	orangegelbe Nadeln	203 – 204° (Zers.)	C <sub>24</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> (420.8)	Ber. 68.50 4.18 Gef. 68.28 3.97
4-Methyl-2-phenyl-9H-indeno[2,1-b]-	(24)	a) Indanon-(2) b) Benzoylacetone	41	gelbe Nadeln	238 – 240° (Zers.)	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> (358.8)	Ber. 63.61 4.21 Gef. 63.37 4.19
4-Methyl-2- <i>p</i> -tolyl-9H-indeno[2,1-b]-	(25)	a) Indanon-(2) b) <i>p</i> -Toluylacetone	47	gelbe Nadeln	245 – 247° (Zers.)	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> (372.8)	Ber. 64.43 4.60 Gef. 64.28 4.53
4-Methyl-2-[thienyl-(2)]-9H-indeno[2,1-b]-	(26)	a) Indanon-(2) b) Thienoylacetone	23	orangegelbe Nadeln	237 – 238° (Zers.)	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> OS <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> (364.8)	Ber. 55.97 3.59 Gef. 56.21 3.55
4-Methyl-2-β-naphthyl-9H-indeno[2,1-b]-	(27)	a) Indanon-(2) b) β-Naphthoylacetone	43	gelbe Nadeln	293 – 295° (Zers.)	C <sub>23</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> (408.8)	Ber. 67.57 4.19 Gef. 67.41 3.97
2,3-(oder 3,4)-Tetramethylen-9H-indeno[2,1-b]-	(28)	a) Indanon-(2) b) 2-Hydroxymethylencyclohexanon-(1)	47	gelbe Kristalle	267 – 268° (Zers.)	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> O <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> (322.8)	Ber. 59.49 4.69 Gef. 59.36 4.72
2,4-Dimethyl-9-[indenylo-(2)]-9H-indeno[2,1-b]-	(29)	a) Indanon-(2) b) Acetylacetone	39	gelbe Kristalle	267 – 269° (Zers.)	C <sub>23</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> (410.9)	Ber. 67.24 4.66 Gef. 66.96 4.79
4-Methyl-2-phenyl-9-[indenylo-(2)]-9H-indeno[2,1-b]-	(30)	a) Indanon-(2) b) Benzoylacetone	40	gelbe Kristalle	295 – 297° (Zers.)	C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> (472.9)	Ber. 71.11 4.48 Gef. 70.94 4.46
2,4,9-Trimethyl-9H-indeno[2,1-b]-	(31)	a) 1-Methyl-indanon-(2) b) Acetylacetone	47	bläßgelbe Kristalle	167 – 168° (Zers.)	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> (310.7)	Ber. 57.98 4.87 Gef. 57.62 4.70
4,9-Dimethyl-2-phenyl-9H-indeno[2,1-b]-	(32)	a) 1-Methyl-indanon-(2) b) Benzoylacetone	42	gelbe Kristalle	237 – 238° (Zers.)	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> (372.8)	Ber. 64.43 4.60 Gef. 64.77 4.62
4,9-Dimethyl-2- <i>p</i> -tolyl-9H-indeno[2,1-b]-	(33)	a) 1-Methyl-indanon-(2) b) <i>p</i> -Toluylacetone	39	gelbe Kristalle	253 – 255° (Zers.)	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> (386.8)	Ber. 65.27 4.96 Gef. 64.98 4.92
4,9-Dimethyl-2-[thienyl-(2)]-9H-indeno[2,1-b]-	(34)	a) 1-Methyl-indanon-(2) b) Thienoylacetone	35	orangegelbe Krist.	228 – 229° (Zers.)	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> OS <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> (378.8)	Ber. 57.07 3.99 Gef. 56.85 4.10
4,9-Dimethyl-2-β-naphthyl-9H-indeno[2,1-b]-	(35)	a) 1-Methyl-indanon-(2) b) β-Naphthoylacetone	44	gelbbraune Nadeln	272 – 274° (Zers.)	C <sub>24</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> (422.9)	Ber. 68.17 4.53 Gef. 67.94 4.38
2,4-Dimethyl-9-phenyl-9H-indeno[2,1-b]-	(36)	a) 1-Phenyl-indanon-(2) b) Acetylacetone	31	gelbe Kristalle	217 – 218° (Zers.)	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> (372.8)	Ber. 64.43 4.60 Gef. 64.62 4.35
4-Methyl-2,9-diphenyl-9H-indeno[2,1-b]-	(37)	a) 1-Phenyl-indanon-(2) b) Benzoylacetone	28	orangegelbe Krist.	252 – 255° (Zers.)	C <sub>23</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> (434.9)	Ber. 69.05 4.40 Gef. 68.76 4.54
4-Methyl-9-phenyl-2- <i>p</i> -tolyl-9H-indeno[2,1-b]-	(38)	a) 1-Phenyl-indanon-(2) b) <i>p</i> -Toluylacetone	37	gelbe Kristalle	258 – 260° (Zers.)	C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> O <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> (448.9)	Ber. 69.56 4.72 Gef. 69.31 4.65
4-Methyl-9-phenyl-2-[thienyl-(2)]-9H-indeno[2,1-b]-	(39)	a) 1-Phenyl-indanon-(2) b) Thienoylacetone	40	orangegelbe Krist.	232 – 234° (Zers.)	C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> OS <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> (440.9)	Ber. 63.65 4.12 Gef. 62.39 4.02
4-Methyl-9-phenyl-2-β-naphthyl-9H-indeno[2,1-b]-	(40)	a) 1-Phenyl-indanon-(2) b) β-Naphthoylacetone	36	gelbe Nadeln	285° (Zers.)	C <sub>29</sub> H <sub>21</sub> O <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> (484.9)	Ber. 71.67 4.37 Gef. 71.36 4.28