

Karl Dimroth und Heinrich Odenwalder¹⁾

Reaktionen mit Benzo- und Naphthopyryliumsalzen

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

(Eingegangen am 24. Februar 1971)

Während Isochromyliumsalze leicht mit Ammoniak oder primären Aminen zu Derivaten des Isochinolins reagieren, versagen analoge, aus der Pyryliumchemie bekannte Ringumwandlungen mit anderen Nucleophilen. Chromyliumsalze lassen sich selbst mit Ammoniak oder primären Aminen nicht mehr in die entsprechenden Chinolin-Derivate überführen. Naphtho[b]pyryliumsalze (**21** und **23**) dagegen reagieren wieder zu Pyridin-Derivaten (**22** bzw. **24**). In einem Fall wurde mit $P(CH_2OH)_3$ auch ein Phosphorin-Derivat, der erste Vertreter eines 4-Phospha-phenanthrens (**22b**, $Y = P$), dargestellt. Es wird eine einfache Synthese für Naphtho[b]pyryliumsalze aus α - bzw. β -Naphthol und α,β -ungesättigten Ketonen in Gegenwart von Triphenylmethyl-tetrafluoroborat angegeben. Die Solvatochromie-Eigenschaften einiger Phenolbetaine der Isochinolinium- und der Benzoquinoliniumreihe werden beschrieben.

Reactions with Benzo- and Naphthopyrylium Salts

Isochromylium salts are easily transformed into derivatives of isoquinoline by ammonia or primary amines, but all analogous reactions known from pyrylium chemistry which involve other nucleophiles fail. Chromylium salts do not react even with ammonia or primary amines to give the corresponding quinoline derivatives. On the other hand, naphtho[b]pyrylium salts (**21** and **23**) are easily converted to the corresponding pyridine derivatives (**22** and **24**, respectively). In one case reaction with $P(CH_2OH)_3$ in pyridine afforded the first example of a 4-phosphaphenanthrene (**22b**, $Y = P$). A simple synthesis of naphtho[b]pyrylium salts involving the reaction of α - or β -naphthol with α,β -unsaturated ketones in the presence of triphenylmethyl tetrafluoroborate is described. Some solvatochromic properties of the isoquinolinium- and benzoquinolinium-phenolbetains are reported.

2.4.6- oder höher substituierte Pyryliumsalze eignen sich vorzüglich zur Synthese sechsgliedriger hetero- oder isocyclischer Aromaten mit einem N-, S-, P- oder C-Atom anstelle des Pyrylium-O-Atoms²⁾. Bei benzokondensierten Pyryliumsalzen sind analoge Reaktionen nur in der Reihe der Isochromyliumsalze (**1**) bekannt³⁾, aber auch hier nur die mit Ammoniak oder mit primären Aminen. Schon früher fanden wir⁴⁾, daß mit Nitromethan oder Acetessigester in basischem Medium keine Kondensationen zu

¹⁾ H. Odenwälder, Dissertation, Univ. Marburg 1970.

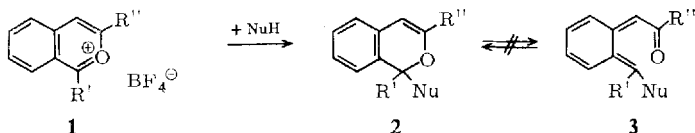
²⁾ K. Dimroth und K. Wolf, *Newer Methods of Preparative Organic Chemistry*, Vol. III, S. 357, Acad. Press Inc., New York 1964; A. T. Balaban, W. Schroth und G. Fischer, *Advances heterocycl. Chem.* **10**, 241 (1969).

³⁾ B. K. Blount und R. Robinson, *J. chem. Soc.* [London] **1933**, 555; R. L. Shriner, H. W. Johnson und C. E. Kaslow, *J. org. Chemistry* **14**, 204 (1949); K. Potts und R. Robinson, *J. chem. Soc.* [London] **1955**, 2675.

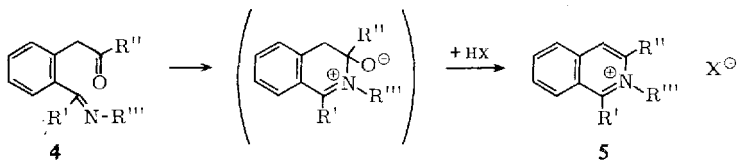
⁴⁾ G. Mutz, Diplomarbeit, Univ. Marburg 1958.

Naphthalin-Derivaten eintreten. Alle unsere jetzigen Versuche, 1,3-Diphenyl-isochromylum-tetrafluorborat mit Natriumsulfid in wäßrig-acetonischer Lösung⁵⁾ in das entsprechende Benzo[*c*]thiopyryliumsalz oder mit Tris-hydroxymethyl-phosphin in Pyridin⁶⁾ in das Benzo[*c*]phosphorin-Derivat überzuführen, blieben ohne Erfolg.

Als Grund hierfür nehmen wir an, daß nach der Addition des Nucleophils (Nu) an C-1 des Isochromylum-Ions zum 1*H*-Isochromen **2** die für den iso- oder heterocyclischen Ringschluß notwendige Valenzisomerisierung zu **3** ausbleibt wegen der relativ hohen Energie, die für die Aufhebung des aromatischen Zustandes des anelierten Benzolrings aufzuwenden ist.



Bei der Reaktion mit Ammoniak oder primären Aminen liegen die Verhältnisse insofern anders, als hier nicht notwendigerweise die valenzisomere Struktur **3** durchlaufen werden muß. Anstelle des Enamins **3** kann das Imin **4** als Zwischenstufe angenommen werden, in der der Iminstickstoff als Nucleophil den Ring zum Isochinolin bzw. Isochinoliniumsalz **5** schließt.



Ein Hinweis für einen derartigen Verlauf ergibt sich daraus, daß auch 3,4-Dihydroisochinoline, bei denen eine valenzisomere Zwischenstufe **3** nicht mehr auftreten kann, leicht nach einem analogen Mechanismus entstehen⁷⁾.

Während die Darstellung des Isochinolinio-phenol-betains durch Umsetzen von **1** mit *p*-Amino-phenol zu **5** ($R'' = C_6H_4-OH(p)$, $X = BF_4$, $R' = R'' = C_6H_5$) und nachträgliche Behandlung mit Basen sehr glatt verläuft und es ähnlich wie die Pyridinio-phenol-betaine⁸⁾ starke Solvatochromie zeigt, führte die Umsetzung von **1** mit Phenylhydrazin nicht zu einem *N*-Isochinolinio-anilin-betain⁹⁾ oder andersartigen, aus der Pyryliumchemie bekannten Stoffen¹⁰⁾. Statt dessen entstand das Indol **7**, dessen Bildung aus dem Bis-phenylhydrazon **6** nach einer Fischerschen Indolsynthese verständlich ist.

⁵⁾ R. Wizinger und P. Ulrich, *Helv. chim. Acta* **39**, 207 (1956).

⁶⁾ G. Märkl, *Angew. Chem.* **78**, 907 (1966), *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 846 (1966); K. Dimroth, N. Greif, W. Städe und F. W. Steuber, *Angew. Chem.* **79**, 725 (1967), *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 711 (1967).

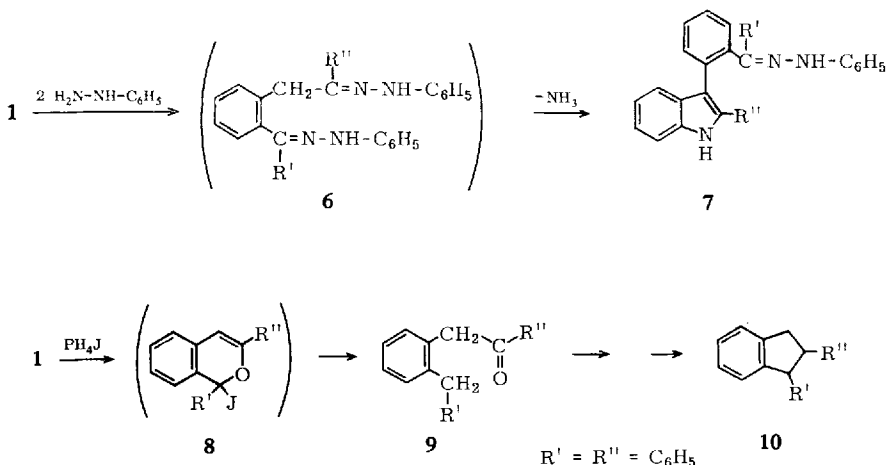
⁷⁾ E. Schmitz, *Chem. Ber.* **91**, 1495 (1958).

⁸⁾ K. Dimroth, C. Reichardt, Th. Siepmann und F. Bohlmann, *Liebigs Ann. Chem.* **661**, 1 (1963); K. Dimroth und C. Reichardt, *Liebigs Ann. Chem.* **727**, 93 (1969).

⁹⁾ W. Schneider und K. Weiss, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **61**, 2445 (1928); K. Dimroth, G. Arnoldy, S. v. Eicken und G. Schiffler, *Liebigs Ann. Chem.* **604**, 221 (1957).

¹⁰⁾ A. T. Balaban, *Tetrahedron [London]* **26**, 739 (1970); V. Snieckus und G. Kan, *Chem. Commun.* **1970**, 1208, dort weitere Literatur.

Mit Tris-hydroxymethyl-phosphin konnte keine Umsetzung erreicht werden. Phosphoniumjodid in Eisessig lieferte das Indan **10**, wobei das Keton **9**, das auch direkt aus **1** mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor entsteht, Zwischenprodukt ist. Ein analoges Keton ließ sich auch aus 1.3.4-Triphenyl-isochromylium-tetrafluorborat mit PH_4J erhalten. Die Addition des Jod-Ions in Konkurrenz zum PH_3 als Nucleophil an C-1 zu **8** und die weitere reduzierende Spaltung zu **9**, das eine intramolekulare Kondensation und weitere HJ-Reduktion erfährt, erklärt die Bildung des Indan-Derivates **10**.



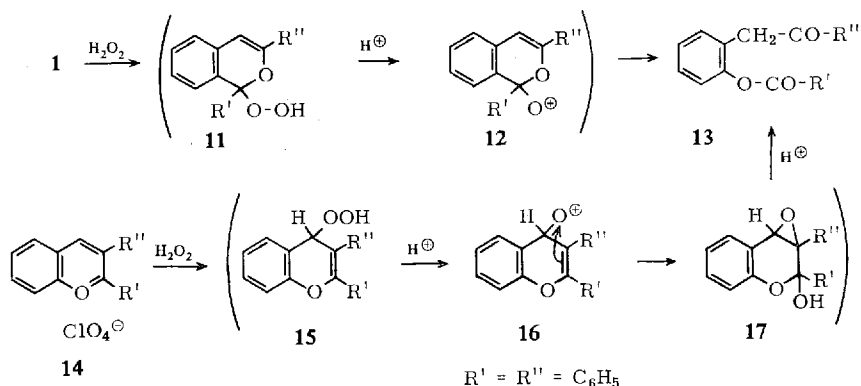
Bei Einwirkung von H_2O_2 auf **1** entsteht der Phenylester **13**, der nach primärer Addition des H_2O_2 an C-1 zu **11** durch *Criegee*-Umlagerung von **12** entsteht. Einen Hinweis für die Bildung eines Enolesters, wie ihn *Müller* und Mitarbb.¹¹⁾ an einem anderen Isochromyliumsalz beschrieben haben, fanden wir nicht. Der gleiche Phenylester **13** wurde bereits von *Dilthey* und *Quint*¹²⁾ aus 2.3-Diphenyl-chromylium-perchlorat (**14**) mit H_2O_2 erhalten, ohne daß damals diese Reaktion im einzelnen gedeutet werden konnte. Da H_2O_2 als Nucleophil sicher zuerst an C-4 zu **15** addiert wird, scheint uns die Bildung von **13** nach dem skizzierten Reaktionsverlauf über **16** und **17** wahrscheinlich*.)

Faßt man die Reaktionen der Isochromyliumsalze zusammen, so unterscheiden sie sich grundsätzlich von denen der Perylumsalze ohne anellierten Benzolring dadurch, daß sie für den Ringschluß keine valenzisomere Struktur **3** durchlaufen, bei der der benzoide Ring in einen *o*-chinoiden Ring übergeht. Der Alternativweg über eine Zwischenstufe **4** ist auf solche Ammoniak-Derivate beschränkt, die in ein Imin übergehen können.

*) *Anm. b. d. Korr.* (16. 7. 1971): Der Referent schlägt einen primären Angriff von HO-O^- an C-2 und einen **11**–**13** ähnlichen Umlagerungsmechanismus vor, während wir die Addition an das freie C-4 und die Umlagerung **15**–**17** bevorzugten, da sich **18** anders verhält.

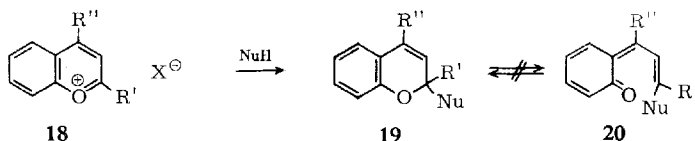
¹¹⁾ A. Müller, M. Meszaros und K. Krmendy, *J. org. Chemistry* **19**, 472 (1954).

¹²⁾ W. Dilthey und F. Quint, *J. prakt. Chem.* [2] **131**, 1 (1931).



Reaktionen mit Naphtho[b]pyryliumsalzen

Aus dem vorangegangenen wird verständlich, warum Chromyliumsalze keine der aus der Pyryliumchemie bekannten Ringumwandlungen eingehen. Daß hier auch die Reaktion mit Ammoniak oder primären Aminen versagt, liegt daran, daß selbst nach einer Öffnung des 2*H*-Chromens **19** die intramolekulare Addition des Nucleophils, sei es als Enamin **20** oder als Imin im Sinne von **4**, nur aus einer valenzisomeren *o*-chinoiden Struktur (z. B. **20**) erfolgen könnte.

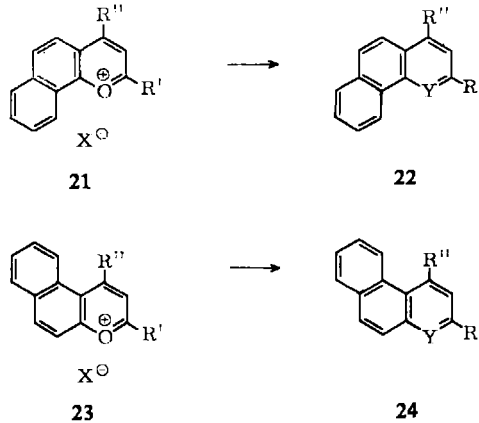


Günstigere Voraussetzungen für die Bildung einer valenzisomeren Struktur **20** sollten jedoch bestehen, wenn man zu Naphtho[b]pyryliumsalzen übergeht, da hier zur Überführung des aromatischen Systems in das *o*-chinoid weniger Energie benötigt wird. Tatsächlich gelang es uns ohne Schwierigkeiten, sowohl aus Naphtho[1.2-*b*] (**21**) als auch aus Naphtho[2.1-*b*]pyryliumsalzen (**23**) mit Ammoniak oder primären Aminen die entsprechenden Benzochinolin-Derivate herzustellen.

Die Ausbeuten sind bei der Reaktion mit Ammoniak bei **21a, b** mit 40 bzw. 64% deutlich höher als bei **23a, b** mit 24 bzw. 19%. Umgekehrt liegen die Relationen bei *p*-Amino-phenol; hier bildet sich **22a** ($\text{Y} = \overset{\oplus}{\text{N}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}(p) \text{BF}_4^\ominus$) zu 24%, **24a** ($\text{Y} = \overset{\oplus}{\text{N}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}(p) \text{BF}_4^\ominus$) dagegen zu 43%.

Mit dem Pyryliumsalz **21b** gelang uns — allerdings bisher nur mit etwa 4% Ausbeute — auch der Ersatz des Pyrylium-Sauerstoffatoms durch Phosphor bei der Umsetzung mit $\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ in Pyridin. Das 3-*tert*-Butyl-1-phenyl-4-phospha-phenanthren (**22b**, $\text{Y} = \text{P}$) ist eine kristallisierte, luftbeständige Verbindung, im Gegensatz zu dem von *de Koe* und *Bickelhaupt*¹³⁾ nur indirekt in Lösung nachgewiesenen 9-Phospha-phen-

¹³⁾ *P. de Koe* und *F. Bickelhaupt*, *Angew. Chem.* **79**, 553 (1967), *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 567 (1967); *P. de Koe*, *R. van Veen* und *F. Bickelhaupt*, *Angew. Chem.* **80**, 486 (1968), *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 465 (1968).



	R'	R''	X	Y		
21a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	BF ₄	N oder N-C ₆ H ₄ -(OH)-4	BF_4^\ominus	22a
21b	C(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅	BF ₄	N oder P		22b
23a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	BF ₄	N oder N-C ₆ H ₄ -(OH)-4	BF_4^\ominus	24a
23b	C(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅	BF ₄	N		24b

anthren. Die Substitution in α,γ -Stellung zum Phosphor dürfte ebenso entscheidend für die chemische Stabilität des Phosphorinsystems sein wie die in 10-Stellung beim 9-Phospha-anthracen¹⁴⁾. Versuche, diese oder ähnliche Phosphaphenanthrene durch Dehydrierung der relativ leicht zugänglichen 9.10-Dihydro-phosphaphenanthren-Derivate zu erhalten, blieben bisher erfolglos¹⁵⁾. Die schlechte Ausbeute bei der Phosphorinsynthese zu **22b** führen wir u. a. darauf zurück, daß das Tris-hydroxymethyl-phosphin, in Konkurrenz zur Addition an C-2 des Pyryliumsystems, auch an C-4 addiert wird, wobei durch nachfolgende Hydrolyse 2-tert.-Butyl-4-phenyl-4*H*-naphtho[1.2-*b*]pyran entsteht. Unter Abspaltung von Formaldehyd und Wasser durch intramolekularen Ringschluß aus den beiden CH₂OH-Gruppen läßt sich auch 2-tert.-Butyl-4-phenyl-4-[1.3-oxaphosphetanyl-(3)]-4*H*-naphtho[1.2-*b*]pyran isolieren.

Darstellung der Naphtho[*b*]pyryliumsalze

Die Naphthopyryliumsalze **21a, b** und **23a, b** können in Ausbeuten über 40% erhalten werden, wenn man α - bzw. β -Naphthol mit α,β -ungesättigten Ketonen in Gegenwart von Triphenylmethyl-tetrafluoroborat als Hydridakzeptor kondensiert, das erstmals für einfache Pyryliumsalz-Synthesen von *Siamiatycki* und *Fugnitto*¹⁶⁾ benutzt wurde. Diese Synthese ist einer ähnlichen Reaktion mit Chloranil oder anderen Dehydrierungsmitteln bzw. mehrstufigen Reaktionen weit uberlegen¹⁷⁾. Die Struktur von **21b** wird durch die Umsetzung zum Benzo[*h*]chinolin **27** bestätigt, das unab-

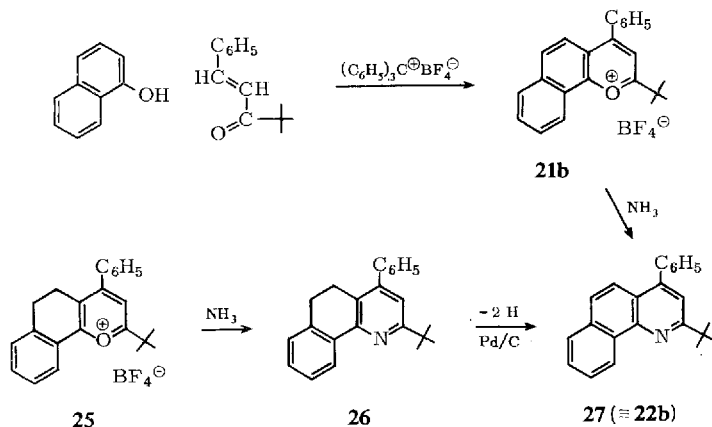
¹⁴⁾ *P. de Koe* und *F. Bickelhaupt*, *Angew. Chem.* **80**, 912 (1968), *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 889 (1968).

¹⁵⁾ *A. Chatzidakis*, Dissertation, Univ. Marburg 1969.

¹⁶⁾ *L. Siamiatycki* und *S. Fugnitto*, *Bull. Soc. chim. France* **32**, 1944 (1965).

¹⁷⁾ *A. Lowenbein*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **57**, 1517 (1924); *R. Robinson* und *J. Walker*, *J. chem. Soc. [London]* **1935**, 941.

hängig auch aus dem in seiner Konstitution gesicherten 5,6-Dihydro-naphthopyryliumsalz **25** nach Umwandlung zu **26** und nachfolgende Dehydrierung erhalten wird¹⁵⁾. Daraus läßt sich schließen, daß die Reaktion zwischen dem α -Naphthol und dem α,β -ungesättigten Keton ganz im Sinne einer Michael-Addition verläuft.



Für die Reaktion mit β -Naphthol nehmen wir einen gleichartigen Verlauf an.

Schließlich lassen sich auch Phenole mit besetzter 4-Stellung nach dem gleichen Verfahren mit α,β -ungesättigten Ketonen wie Chalkon in einer Stufe zu 2,4,6-substituierten Chromyliumsalzen kondensieren. α,β -Ungesättigte Methylketone reagieren schneller mit sich selbst als mit Phenolen oder Naphtholen, so daß hier die Synthese versagt.

Solvatochromie der Isochinolinio- und Benzochinolinio-phenol-betaïne

Grundsätzlich verhalten sich die (Iso)chinolinio-phenol-betaïne mit anellierten Ringen wie die von uns eingehend untersuchten 2,4,6-Triphenyl-pyridinio-phenol-betaïne⁸⁾. Sie zeigen stark negative Solvatochromie, die hier wegen der leichteren Polarisierbarkeit des kondensierten Pyridinsystems einen größeren Umfang besitzt. Die Tab. gibt einen Vergleich zu 2,4,6-Triphenyl-pyridinio-phenol-betaïn. Als Maß für die Beeinflussung der Energiedifferenz von Grund- und Anregungszustand durch das Lösungsmittel sei hier die Differenz der Wellenzahlen der Solvatochromiebande für Äthanol und tert.-Butylalkohol für die 3 verschiedenen Betaïne im Vergleich zu 2,4,6-Triphenyl-pyridinio-phenol-betaïn angeführt.

Maximum der Solvatochromiebande (cm⁻¹)

	4-[1,3-Diphenyl- isochinolinio-(2)- phenol-betaïn (aus 5)	4-[1,3-Diphenyl- benzo[<i>f</i>]chinolinio-(4)-phenol- betaïn (aus 24 a)	4-[2,4-Diphenyl- benzo[<i>h</i>]chinolinio-(1)-phenol- betaïn (aus 22 a)	4-[2,4,6-Triphenyl- pyridinio]-phenol- betaïn
H ₂ O	24600	Schulter um 23000	Schulter um 23000	—
C ₂ H ₅ OH	21230	20620	20000	21410
(CH ₃) ₃ COH	17300	16810	16450	17860
ν EtOH - vt.BuOH	3930	3810	3550	3550

Für die Messung von Losungsmittelpolaritaten sind die neuen Betaine nicht gut geeignet, da sie chemisch weniger beständig sind und bereits durch überschüssige Basen in reversibler Weise durch deren Addition zu Pseudobasen entfärbt werden.

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden mit dem Cary 14, die IR-Spektren mit dem Perkin-Elmer Infra-red oder 521 und dem Beckman IR 8, die Massenspektren mit dem Atlas CH 4, die NMR-Spektren mit dem Varian S 60A in CDCl_3 mit Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

1.3-Diphenyl-isochromylium-tetrafluoroborat (**1**; $\text{R}' = \text{R}'' = \text{C}_6\text{H}_5$) wird analog l. c.¹⁸⁾ aus *3-Phenyl-isocumarin* mit *Phenylmagnesiumbromid* unter nachheriger Fällung mit äther. HBF_4 in 60proz. Ausb. erhalten: Orangerote Kristalle, Schmp. 238–245°.

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}]\text{BF}_4$ (370.2) Ber. C 68.14 H 4.08 Gef. C 67.68 H 4.13

*1.3-Diphenyl-isochinolin*¹⁹⁾ entsteht hieraus mit *Ammoniumacetat* in *Eisessig*; Schmp. 78–79°, Ausb. 86%.

Analogue erhalten: *1-Methyl-3-phenyl-isochromylium-tetrafluoroborat* (**1**; $\text{R}' = \text{CH}_3$; $\text{R}'' = \text{C}_6\text{H}_5$) vom Schmp. 198°; *1-tert.-Butyl-3-phenyl-isochromylium-tetrafluoroborat* (**1**; $\text{R}' = \text{tert.-Butyl}$, $\text{R}'' = \text{C}_6\text{H}_5$) vom Schmp. 223–228° und *3-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-isochromylium-tetrafluoroborat* (**1**; $\text{R}' = 4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$, $\text{R}'' = \text{C}_6\text{H}_5$) vom Schmp. 205 bis 212°.

1.3.4-Triphenyl-isochromylium-tetrafluoroborat erhält man analog in 72proz. Ausb. aus *3.4-Diphenyl-isocumarin* (35 mMol) mit 105 mMol *Phenylmagnesiumbromid*, gelborange Kristalle vom Schmp. 212–217°.

$\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{O}]\text{BF}_4$ (446.3) Ber. C 72.67 H 4.29 Gef. C 72.01 H 4.65

1.3.4-Triphenyl-isochinolin entsteht hieraus in 60proz. Ausb. mit *Ammoniumacetat* in *Eisessig*, Schmp. 186–187°²⁰⁾.

2-Methyl-1.3-diphenyl-isochinolinium-tetrafluoroborat (**5**; $\text{R}' = \text{R}'' = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}''' = \text{CH}_3$, $\text{X} = \text{BF}_4$): 1.4 g **1** ($\text{R}' = \text{R}'' = \text{C}_6\text{H}_5$) in 15 ccm äthanol werden mit 3 ccm 33proz. wäßr. *Methylaminlösung* 2 Stdn. gekocht. Durch Ausfällen mit Äther erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 218–220° in 45proz. Ausb.

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}]\text{BF}_4$ (383.2) Ber. C 68.95 H 4.73 N 3.65 Gef. C 68.90 H 4.79 N 3.59

2-Äthyl-1.3-diphenyl-isochinolinium-tetrafluoroborat (**5**; $\text{R}' = \text{R}'' = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}''' = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{X} = \text{BF}_4$): Farblose Nadeln, Schmp. 219–221°, ebenso mit 70proz. *Äthylaminlosung* erhalten. Ausb. 38%.

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}]\text{BF}_4$ (397.2) Ber. C 69.90 H 5.09 N 3.54 Gef. C 69.59 H 5.15 N 3.39

1.2.3-Triphenyl-isochinolinium-tetrafluoroborat (**5**; $\text{R}' = \text{R}'' = \text{R}''' = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{X} = \text{BF}_4$): Durch 2stdg. Erhitzen von 0.93 g **1** ($\text{R}' = \text{R}'' = \text{C}_6\text{H}_5$) in 7 ccm *Eisessig* mit 0.95 g *Anilin*; in 45proz. Ausb. fast farblose Kristalle, Zers.-P. 240–270°.

$\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{N}]\text{BF}_4$ (445.3) Ber. C 72.83 H 4.53 N 3.15 Gef. C 72.68 H 4.71 N 3.13

¹⁸⁾ R. L. Shriner und W. R. Knox, J. org. Chemistry **16**, 1064 (1951).

¹⁹⁾ B. Bhattacharya, Indian J. Chem. **2**, 25 (1964), C. A. **60**, 11983 (1964).

²⁰⁾ W. Krabbe, H. H. Bohlk und K. H. Schmidt, Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 64 (1938).

1.3-Diphenyl-2-[4-hydroxy-phenyl]-isochinolinium-tetrafluoroborat (**5**; $R' = R'' = C_6H_5$, $R''' = C_6H_4-OH$ -(4), $X = BF_4$) in analoger Weise mit 4fach molarem Überschuß von *4-Amino-phenol*; durch Fällen mit Äther blaßgelbe Kristalle, die sich ab 250° zersetzen. Ausb. 52%.

$C_{27}H_{20}NO]BF_4$ (461.3) Ber. C 70.31 H 4.37 N 3.04 Gef. C 70.37 H 4.33 N 3.22

2-[2-Phenyl-indolyl-(3)]-benzophenon-phenylhydrazon (**7**): 1.85 g (5 mMol) **1** ($R' = R'' = C_6H_5$) und 2.16 g *Phenylhydrazin* (20 mMol) werden 1.5 Stdn. in *Eisessig* unter Rückfluß erhitzt. Noch heiß versetzt man mit Wasser bis zur Trübung und kristallisiert die ausfallenden Nadeln aus *Eisessig* oder Benzol/Methanol um. Schmp. 194–196°, Ausb. 30%.

$C_{33}H_{25}N_3$ (463.6) Ber. C 85.60 H 5.44 N 9.06

Gef. C 85.34 H 5.48 N 8.67 Mol.-Gew. 463 (Massenspektrum)

IR (KBr): 3400 (stark) und 3330/cm (schwach) für die NH-Schwingung.

NMR ($CDCl_3$): Das Indol-NH-Proton erscheint als breites Signal bei δ 9.0 (Intensitätsverhältnis zu übrigen Protonen 1 : 24), während N—NH im Bereich der aromatischen Protonen liegt.

1.2-Diphenyl-indan (**10**): 1.85 g (5 mMol) **1** ($R' = R'' = C_6H_5$) werden mit 2.8 g (17.3 mMol) *Phosphoniumjodid* in 12 ccm *Eisessig* langsam zum Sieden erhitzt und noch 10 Stdn. gekocht. Die beim Abkühlen ausfallenden Nadeln werden mit wenig Methanol gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Sie sind mit der authentischen Verbindung²¹⁾ vom Schmp. 121° identisch.

ω -[2-Benzyl-phenyl]-acetophenon (**9**): Man erhitzt 1.85 g **1** ($R' = R'' = C_6H_5$) mit 4 g 57proz. *Jodwasserstoffsäure* und 0.4 g *rotem Phosphor* in 12 ccm *Eisessig* 10 Stdn. unter Rückfluß. Durch Chromatographie an Silicagel in Benzol erhält man beim Anreiben mit Petroläther (60–80°) 0.58 g (40%) farblose Nadeln vom Schmp. 56–57°.

$C_{21}H_{18}O$ (286.4) Ber. C 88.08 H 6.34 Gef. C 87.96 H 6.44

IR (KBr): Carbonylbande bei 1680/cm (Desoxybenzoin-Typ).

NMR ($CDCl_3$): δ 3.88 (2H, s); 4.08 (2H, s); 7–8 (14H, m).

ω -Phenyl- ω -[2-benzyl-phenyl]-acetophenon: Aus 1.12 g *1.3.4-Triphenyl-isochromylium-tetrafluoroborat* durch 4stdg. Erhitzen mit 1.4 g *Phosphoniumjodid* in 6 ccm *Eisessig* und Chromatographie an Aluminiumoxid sowie Umkristallisieren aus Methanol; 36% Ausb., Schmp. 125–126°.

$C_{27}H_{22}O$ (362.5) Ber. C 89.47 H 6.12

Gef. C 89.19 H 6.01 Mol.-Gew. 362 (Massenspektrum)

IR: 1680/cm.

NMR ($CDCl_3$): δ 3.89 (2H, s); 6.06 (1H, s); 7.3 (19H, m).

ω -[2-Benzoyloxy-phenyl]-acetophenon (**13**): 1.85 g **1** ($R' = R'' = C_6H_5$) werden in 12 ccm *Eisessig* mit 30 ccm 30proz. *Wasserstoffperoxid-Lösung* 2 Stdn. gerührt. Man versetzt mit 100 ccm Wasser, nimmt in Benzol auf und chromatographiert an Kieselgel: farblose Kristalle (aus Äthanol) vom Schmp. 104–105°, Ausb. 25%, identisch mit bekannter¹²⁾ Verbindung.

IR (KBr): 1720 und 1680/cm.

NMR ($CDCl_3$): δ 4.2 (2H, s), 7.2–8.2 (14H, m).

²¹⁾ J. Nescoïn und C. D. Nenitzescu, Rev. Chim. Acad. Rep. Populaire Roumaine **6**, 259 (1961), C. A. **57**, 16508 (1962).

Naphtho[1.2-b]- und -[2.1-b]pyrylium-tetrafluoroborate

Allgemeine Vorschrift: 0.11 Mol α - bzw. β -Naphthol werden mit 0.1 Mol des α,β -ungesatigten Ketons und 0.1 Mol Triphenylmethyl-tetrafluoroborat in 100 ccm *Eisessig* 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach Erkalten gibt man langsam unter Rühren in 600 ccm Äther, saugt oder dekantiert nach einigen Stdn. ab und fällt aus Äthylenchlorid/Äther um. Das IR-Spektrum des [1.2-*b*]-Derivates **21b** zeigt die C—C-Schwingungsbande des Pyryliumringes bei 1625/cm und der benzoiden Ringe bei 1585/cm deutlich getrennt, während sie bei **23b** nahe zusammenliegen (1611 und 1598/cm). In gleicher Weise unterscheidet sich **21a** von **23a**.

2.4-Diphenyl-naphtho[1.2-*b*]pyrylium-tetrafluoroborat (**21a**) aus 15.8 g α -Naphthol und 20.8 g ω -Benzyliden-acetophenon. Schmp. 240—253°, Ausb. 43%.

$C_{25}H_{17}O]BF_4$ (420.2) Ber. C 71.46 H 4.08 Gef. C 71.60 H 4.16

2-*tert*-Butyl-4-phenyl-naphtho[1.2-*b*]pyrylium-tetrafluoroborat (**21b**) aus 15.8 g α -Naphthol und 18.7 g Benzylidenpinakolon. Schmp. 185—193°, Ausb. 40%.

$C_{23}H_{21}O]BF_4$ (400.2) Ber. C 69.03 H 5.29 Gef. C 68.71 H 5.33

NMR (CDCl₃): δ 1.65 (s, 9H); 7.7 (m, 11H); 8.54 (1H, m, 10-H).

1.3-Diphenyl-naphtho[2.1-*b*]pyrylium-tetrafluoroborat (**23a**) aus 15.8 g β -Naphthol und 20.8 g ω -Benzyliden-acetophenon. Schmp. 240—251°, Ausb. 42%.

$C_{25}H_{17}O]BF_4$ (420.2) Ber. C 71.46 H 4.08 Gef. C 71.90 H 4.12

3-*tert*-Butyl-1-phenyl-naphtho[2.1-*b*]pyrylium-tetrafluoroborat (**23b**) aus 15.8 g β -Naphthol und 18.7 g Benzylidenpinakolon. Schmp. 170—181°, Ausb. 40%.

$C_{23}H_{21}O]BF_4$ (400.2) Ber. C 69.03 H 5.29 Gef. C 69.93 H 5.26

NMR (CDCl₃): δ 1.58 (s, 9H). Die Signale von 6-H und 5-H erscheinen außerhalb des Multipletts um δ 7.5 bei 7.89 bzw. 8.39 als getrennte Dubletts. 10-H wird hier nicht bei niedrigem Feld gefunden, da durch den aus der komplanaren Anordnung herausgedrehten Phenylring an C-1 eine positive Abschirmung hervorgerufen wird.

6-*tert*-Butyl-2.4-diphenyl-chromylium-tetrafluoroborat aus 1.61 g 4-*tert*-Butyl-phenol, 2.08 g ω -Benzyliden-acetophenon und 3.3 g Triphenylmethyl-tetrafluoroborat in 10 ccm *Eisessig*. Schmp. 231—242°, Ausb. 25%.

$C_{25}H_{23}O]BF_4$ (426.3) Ber. C 70.46 H 5.44 Gef. C 70.31 H 5.44

6-Methoxy-2.4-diphenyl-chromylium-tetrafluoroborat aus 2.73 g 4-Methoxy-phenol, 4.16 g ω -Benzyliden-acetophenon und 6.6 g Triphenylmethyl-tetrafluoroborat in 20 ccm *Eisessig*. Schmp. 218—222°, Ausb. 28%.

$C_{22}H_{17}O_2]BF_4$ (400.2) Ber. C 66.03 H 4.28 Gef. C 65.93 H 4.34

Benzo[h]- und Benzo[f]chinoline und -chinoliniumsalze

2.4-Diphenyl-benzo[h]chinolin (**22a**, Y = N) wird aus 2.0 g **21a** durch 2stdg. Kochen mit 10 g Ammoniumacetat in *Eisessig* zu 40% erhalten, indem man schließlich mit 100 ccm Wasser versetzt und an Kieselgel in Benzol chromatographiert; Schmp. 164° (aus Essigester/Methanol).

$C_{25}H_{17}N$ (331.4) Ber. C 90.60 H 5.17 N 4.23 Gef. C 90.54 H 5.36 N 3.92

Die Substanz ist, auch auf Grund der spektralen Daten (IR, UV, NMR), identisch mit der aus 2.4-Diphenyl-5.6-dihydro-benzo[h]chinolin durch Dehydrierung mit Palladium hergestellten Verbindung¹⁵⁾.

2-tert.-Butyl-4-phenyl-benzo[h]chinolin (**22b**, Y = N) in gleicher Weise aus **21b**. Schmp. 94–95°, Ausb. 64%.

$C_{23}H_{21}N$ (311.4) Ber. C 88.70 H 6.80 N 4.50 Gef. C 88.59 H 6.51 N 4.24

Die Substanz ist identisch mit der aus 2-tert.-Butyl-4-phenyl-5.6-dihydro-benzo[h]chinolin (**26**) durch Dehydrierung erhaltenen Verbindung¹⁵⁾.

1.3-Diphenyl-benzo[f]chinolin (**24a**, Y = N) analog aus **23a**. Schmp. 145–146°, Ausb. 24%.

$C_{25}H_{17}N$ (331.4) Ber. C 90.60 H 5.17 N 4.23 Gef. C 90.85 H 5.08 N 3.87

3-tert.-Butyl-1-phenyl-benzo[f]chinolin (**24b**, Y = N) entsprechend aus **23b**. Schmp. 124.5–125.5°. Ausb. 19%.

$C_{23}H_{21}N$ (311.4) Ber. C 88.70 H 6.80 N 4.50 Gef. C 88.90 H 6.62 N 4.24

2.4-Diphenyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-benzo[h]chinolinium-tetrafluorborat (**22a**; Y = N[⊖]–C₆H₄–OH(4) BF₄[⊖]): 1.05 g (2.5 mMol) **21a** werden mit 2.18 g (20 mMol) 4-Aminophenol in 15 ccm Eisessig 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Gelbe Nadeln aus Eisessig, nach Durchlaufen eines Umwandlungspunktes bei 280°. Schmp. 330°, Ausb. 24%.

$C_{31}H_{22}NO|BF_4$ (511.3) Ber. C 72.82 H 4.34 N 2.74 Gef. C 72.02 H 4.37 N 2.52

1.3-Diphenyl-4-[4-hydroxy-phenyl]-benzo[f]chinolinium-tetrafluorborat (**24a**, Y = N[⊖]–C₆H₄–OH(4) BF₄[⊖]) in gleicher Weise aus **23a**. Blaßgelbe Nadeln aus Eisessig, die nach Durchlaufen eines Umwandlungspunktes bei 195° oberhalb 340° schmelzen. Ausb. 43%.

$C_{31}H_{22}NO|BF_4$ (511.3) Ber. C 72.82 H 4.34 N 2.74 Gef. C 71.41 H 4.45 N 2.85

3-tert.-Butyl-1-phenyl-4-phospha-phenanthren (**22b**, Y = P): 2.95 g **21b** (7.4 mMol) werden in 7.5 ccm Pyridin mit 1.24 g (10 mMol) Tris-hydroxymethyl-phosphin unter Stickstoff 2 Stdn. am Rückfluß gekocht. Man gießt das erkaltete Gemisch in 60 ccm Wasser, nimmt mit Benzol auf, trocknet mit CaCl₂ und chromatographiert an Aluminiumoxid-Woelm, Akt.-Stufe III. Das erste Eluat wird erneut am gleichen Adsorbens in Cyclohexan chromatographiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 135–136° aus Cyclohexan/Äthanol, ca. 4% Ausb.

$C_{23}H_{21}P$ (328.4) Ber. C 84.12 H 6.45 P 9.43

Gef. C 83.85 H 6.33 P 9.09 Mol.-Gew. 328 (Massenspektrum)

UV (Cyclohexan): λ_{max} 291 nm ($\epsilon = 35800$), 324 (10200) und 384 Sch (860).

NMR (CDCl₃): δ 1.54 (9H, d, $J = 2$ Hz); 7.5–7.8 (10H, m); 7.9 (1H, d, $J_{P,3-H} = 6.5$ Hz); 9.4 (1H, m, 5-H).

Massenspektrum: M⁺ m/e 328 (100%), 313 (–CH₃), 271 und 57 (den Verlust der tert.-Butylgruppe anzeigend). Eine Abspaltung des C₆H₅-Restes erfolgt offenbar nicht.

Bei der Oxydation mit HgCl₂ in Benzol/Methanol erhält man sofort eine für P.P-Dialkoxyphosphorine typische gelbgrün fluoreszierende Lösung²²⁾.

2-tert.-Butyl-4-phenyl-4H-naphtho[1.2-b]pyran: Aus den Mutterlaugen des vorstehenden Versuches wurden aus Propanol-(2) farblose Kristalle vom Schmp. 108–110° (Ausb. 3%) erhalten.

$C_{23}H_{22}O$ (314.5) Ber. C 87.85 H 7.05 Gef. C 87.42 H 7.03

IR (KBr): 1677 und 1114/cm.

UV (Cyclohexan): Entspricht dem Methyl-[naphthyl-(1)]-äther²³⁾ mit λ_{max} 327 nm ($\epsilon = 3320$).

²²⁾ K. Dimroth und W. Städe, Angew. Chem. **80**, 966 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 881 (1968).

²³⁾ W. Hüchel, E. Vevera und U. Wörfel, Chem. Ber. **90**, 901 (1957).

NMR (CDCl₃): δ 1.28 (9H, s); 4.64 und 4.83 (2H, je d, $J_{3,4} = 4$ Hz, AB-Spektrum); 6.8–7.5 (10H, m); 8.1 (1H, m, 10-H).

2-tert.-Butyl-4-phenyl-4-[1.3-oxaphosphetanyl-(3)]-4H-naphtho[1.2-b]pyran: Aus einer zweiten Fraktion der Chromatographie wurden in ebenfalls nur 3% Ausb. Kristalle vom Schmp. 196–198° isoliert.

C₂₅H₂₅O₂P (388.5) Ber. C 77.30 H 6.49

Gef. C 77.06 H 6.56 Mol.-Gew. 388 (Massenspektrum)

Für die Konstitution spricht das Massenspektrum, insbesondere der intensive Peak 313 aus der Abspaltung des Oxaphosphetanringes zum Pyrylium-Kation.

IR (KBr): 1645 sowie 1137, 1095 und 1080/cm (Atherbanden).

UV (Cyclohexan): λ_{\max} 328 m μ ($\epsilon = 2900$), Naphtholather.

NMR (CDCl₃): δ 1.1 (9H, s); 4.2–4.7 (4H aus 4-Ring, durch Kopplung mit P komplexes m); 5.0 (1H, d, $J_{P,3-H} = 5$ Hz); 6.9–7.4 (10H, arom.); 8.2 ppm (1H, m, 10-H).

[62/71]