

# PYRYLIUMVERBINDUNGEN—XII<sup>1</sup>

## SYNTHESEN UND EIGENSCHAFTEN VON 1,2-BENZOXALENEN (INDENO[2,1-b]PYRANEN)†

W. SCHROTH\*

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg, Halle/Saale, DDR

und

G. W. FISCHER<sup>2</sup>

Forschungsstelle für chemische Toxikologie der Akademie der Wissenschaften der DDR, Leipzig, DDR

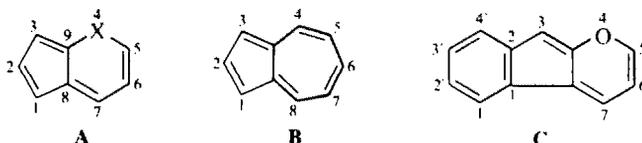
(Received in Germany 15 December 1975; Received in the UK for publication 25 March 1976)

**Zusammenfassung**—Pseudoazulene vom 1,2-Benzoxalen-Typ C (Indeno[2,1-b]pyrane) sind nach zwei neuen Methoden zugänglich: Die Verbindungen 1–10 wurden durch säurekatalysierte Cyclodesaminierung von ketovinylierten 2-Piperidinoindenen F, die Abkömmlinge 13–36 durch Deprotonierung des aus Indanon-(2) und  $\beta$ -Diketonen erhältlichen 9H-Indeno[2,1-b]pyryliumsalze L gewonnen. Verschiedene physikalische und theoretische Befunde (Elektronenspektren, Resonanzenergien, HMO-Berechnungen) kennzeichnen den aromatischen Charakter des Pseudoazulen-Systems.

**Abstract**—Pseudoazulenes of the 1,2-benzoxalene type C (indeno[2,1-b]pyranes) are accessible by two new ways: The title compounds 1–10 were synthesized by acid catalysed cyclodeamination of ketovinylated 2-piperidinoindenes F, the compounds 13–36 by deprotonation of 9H-indeno[2,1-b]pyrylium salts L obtained from indan-2-ones and  $\beta$ -diketones. The aromatic nature of the pseudoazulene system is described in terms of various physical and theoretical results (electronic spectra, resonance energies, HMO calculations).

Heterocyclen vom Typ A‡ enthalten das  $\pi$ -Elektronensystem des Azulens B und werden als Pseudoazulene, für X = O als Oxalene (Cyclopenta[b]pyran), für X = S als Thialen (Cyclopenta[b]thiapyran) und für X = NR als Azalen (NR-Cyclopenta[b]pyridin), bezeichnet.<sup>3</sup> In Fortführung früherer Arbeiten über 1,2;5,6-Dibenzoxalene<sup>4</sup> und 1,2;5,6-Dibenzazalene<sup>5</sup> berichten wir nunmehr ausführlich über Synthesen und Eigenschaften von 1,2-Benzoxalenen (Indeno[2,1-b]pyranen) der Struktur C.<sup>6</sup>

die Reaktion von Enaminen mit  $\beta$ -Chlorvinylketonen zu Ketovinylenaminen und deren Cyclodesaminierung zu Pyryliumsalzen.<sup>10,11</sup> Die ausgehend von 2-Piperidinoinden D und  $\beta$ -Chlorvinylketonen E zu erwartenden 9H-Indeno[2,1-b]pyryliumsalze G sollten sich mit Basen leicht zu den Benzoxalenen 1–10 deprotonieren lassen. Die direkte Überführung der aus D und E resultierenden 2-Piperidino-3-(2-acylvinyl)-indene F in die Pyryliumsalze G ist indes—wie auch bei anderen, von Fünfring-Enaminen abgeleiteten Ketovinyl-enaminen<sup>11</sup>—sehr er-



Oxalene (A, X = O) ist bisher nur in Form benzkondensierter oder arylsubstituierter Derivate bekannt. So sind aus phenylsubstituierten Cyclopentenonen mit Chalkonen mehrfach arylierte Oxalene,<sup>7</sup> mit Salizylaldehyd phenylsubstituierte 5,6-Benzoxalene<sup>7a,8</sup> zugänglich. Die Kondensation von Indanon-(2) mit Salizylaldehyd führt entsprechend zu 1,2;5,6-Dibenzoxalenen.<sup>4,9</sup>

### 1. 1,2-Benzoxalene aus ketovinylierten 2-Piperidinoindenen

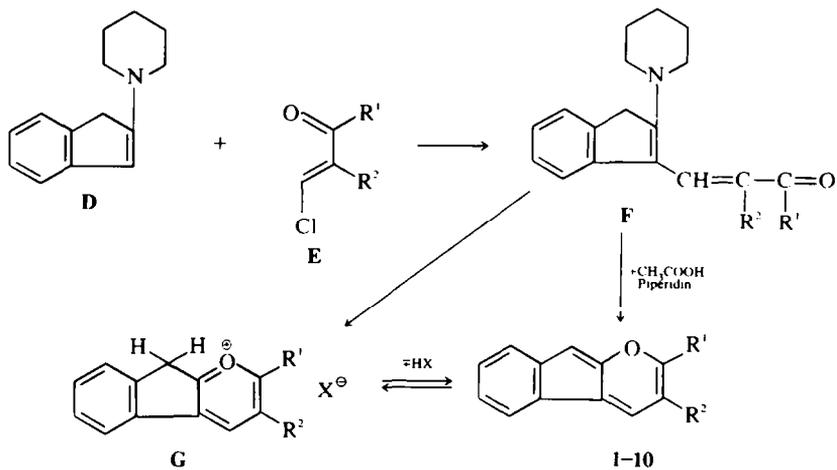
In vorangegangenen Mitteilungen informierten wir über

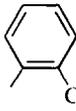
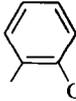
schwert. Lediglich im Falle F, R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup> = H, erhält man durch Einwirkung von Perchlorsäure unmittelbar das Perchlorat G, R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup> = H.<sup>10</sup> Behandelt man dagegen die Ketovinylenamine F in äthanolischer Lösung oder Suspension mit Essigsäure, so bilden sich unmittelbar und in guten Ausbeuten die 1,2-Benzoxalene 1–10. Das aus D und 2-Chlormethylenbenzsuberon-(1) entstehende Ketovinylenamin F geht schon bei der Aufarbeitung (Abdampfen des Lösungsmittels *i. Vak.*) unter Piperidinabspaltung in das 1,2-Benzoxalene 10 über, zweifellos ein Zeichen für die grosse Bildungstendenz des Pseudoazulen-Systems.

†Diese und die folgende Mitteilung sind Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Wilhelm Treibs zur 85. Wiederkehr seines Geburtstages in Verehrung und in Dankbarkeit für glückliche und lehrreiche Jahre in Leipzig gewidmet.

‡Die Bezifferung wird hier in Analogie zum Azulensystem vorgenommen.

Die dargestellten 1,2-Benzoxalene 1–10 fallen als intensiv farbige und mit Ausnahme von 2 gut kristallisierte Verbindungen an. Diese lassen sich mit halbkonzentrierten Mineralsäuren an C<sup>3</sup> reversibel zu den 9H-Indeno[2,1-b]pyryliumsalzen G protonieren; z.B. sind aus acetonischer Lösung der 1–10 die jeweiligen G-



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
1	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
2	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H
3	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H
4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H
5	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H
6	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H
7	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H
8	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	
9		CH <sub>2</sub> :CH <sub>2</sub>
10		CH <sub>2</sub> :CH <sub>2</sub> :CH <sub>2</sub>

Perchlorate in Form farbloser bis gelber Kristalle erhältlich.

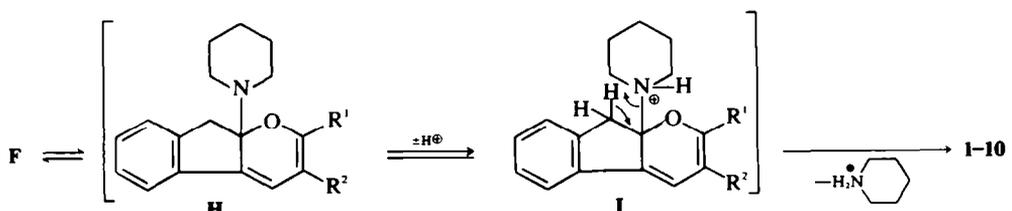
Mit der Cyclodesaminierung der Ketovinylenamine **F** konkurriert die O-Protonierung, die zu mesomeriestabilisierten, in einigen Fällen auch kristallin fassbaren Immoniumsalzen<sup>12</sup> führt und besonders bei Ketovinyl-Fünfringenaminen sowie im stärker sauren Medium zum Zuge kommt. Für die Bildung der 1,2-Benzoxalene **1-10** dürfte hingegen eine N-Protonierung, sei es am Ketovinylamin **F** oder am cycloisomeren  $\alpha$ -Aminopyran **H**, entscheidend sein;<sup>13</sup> wir nehmen an, dass hierbei die Amineliminierung vorrangig durch Elektronenlieferung von Seiten des Fünfringes (symbolisiert in **I**) und weniger, was einer Pyryliumsalzbildung entspräche, durch Elektronenschub vom Sauerstoffatom des Sechsrings unterstützt wird.

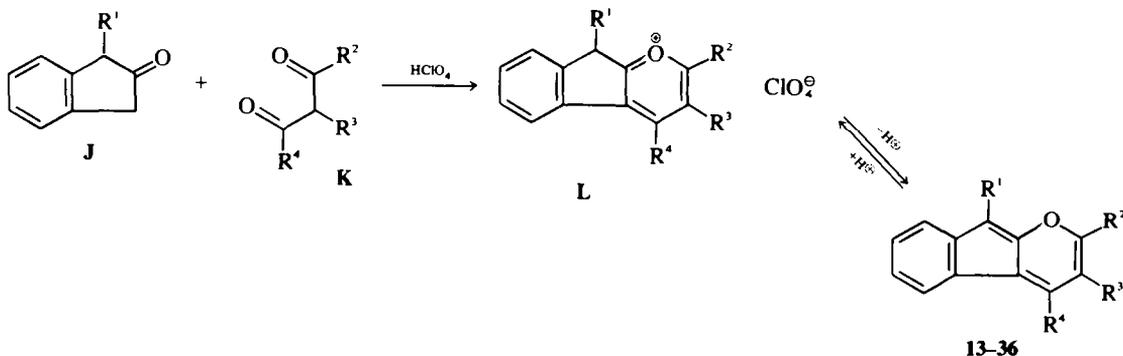
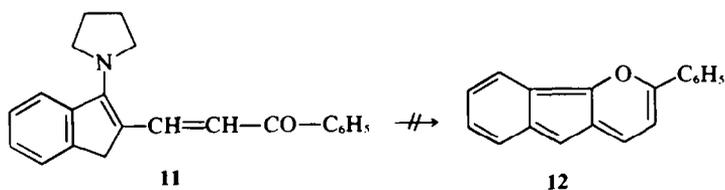
Das aus 3-Pyrrolidinoinden gewonnene Ketovinylen-

min **11**<sup>10</sup> widersteht der Überführung in das 2,3-benzkondensierte Oxalen **12**, was in Anbetracht des orthochinoid angegliederten Benzringes von **12** auch nicht verwundert.<sup>13,14</sup>

## 2. 1,2-Benzoxalene aus Indanon-(2) und $\beta$ -Diketonen via 9H-Indeno[2,1-b]pyryliumsalze

Wie in Mitteilung XI<sup>15</sup> dargelegt, fanden wir in der sauren Kondensation von Indanon-(2) **J** mit enolisierbaren  $\beta$ -Diketonen **K** eine vorteilhafte Synthese für mehrfach substituierte 9H-Indeno[2,1-b]pyryliumsalze **L**. Letztere<sup>1</sup> geben—im Gegensatz zu den strukturisomeren 5H-Indeno[1,2-b]pyryliumsalzen, die einer Deprotonierung zu Derivaten vom Typ **12** unter solvolytischer Ringöffnung ausweichen<sup>14</sup>—bereits mit milden Basen, zweckmässig mit Natriumacetat in Äthanol, die entsprechend substituierten 1,2-Benzoxalene **13-36** frei.<sup>16</sup>





	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
13	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
14	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
15	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
16	H	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>
17	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
18	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
19	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
20	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>
21	H	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	CH <sub>3</sub>
22	H	Thienyl-(2)	H	CH <sub>3</sub>
23	H	Naphthyl-(2)	H	CH <sub>3</sub>
24	Indenyl-(2)	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
25	Indenyl-(2)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>
26	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
27	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>
28	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	CH <sub>3</sub>
29	CH <sub>3</sub>	Thienyl-(2)	H	CH <sub>3</sub>
30	CH <sub>3</sub>	Naphthyl-(2)	H	CH <sub>3</sub>
31	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
32	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>
33	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	CH <sub>3</sub>
34	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Thienyl-(2)	H	CH <sub>3</sub>
35	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Naphthyl-(2)	H	CH <sub>3</sub>
36	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

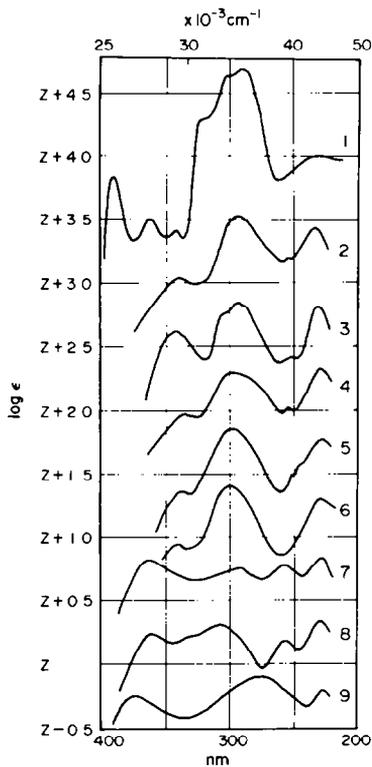
Die auf diesem Wege erhaltenen Verbindungen 13–36 stellen stabile und mit Ausnahme des ölig anfallenden 6-Isoamyl-5,7-dimethyl-1,2-benzoxalens (16) kristalline Substanzen dar, die sich in organischen Solventien mit intensiver, je nach Substituentenbesetzung gelbroter bis blauer Farbe lösen. Zu ihrer Charakterisierung sind wie bei den iso- $\pi$ -elektronischen Azulenen<sup>17</sup> Trinitrobenzol-Komplexe geeignet. Die Überführung der 9H-Indeno[2,1-b]pyryliumsalze L in die 1,2-Benzoxalene 13–36 ist reversibel (vgl. Abschn. 1). Die Rückbildung der Pyryliumsalze aus den (durch Umkristallisation oder Säulenchromatographie gereinigten) Oxalenen hat sich als schonende Reinigungsmethode für erstere bewährt.

Mit zunehmender Substitution, vor allem bei der Einführung von Phenylresten, sinkt die Basizität des 1,2-Benzoxalen-Systems. Beispielsweise ist L, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> =

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>3</sup> = H, so schwach basisch, dass es beim Versuch seiner Isolierung aus dem Kondensationsgemisch schon durch Ätherzugabe zum 1,2-Benzoxalen 36 deprotonierte.<sup>1</sup>

### 3. Elektronenspektren (unter Mitarbeit von R. Borsdorf)

In Abb. 1 sind die UV-Spektren einiger substituierter 1,2-Benzoxalene (Kurven 2–9) und vergleichsweise das UV-Spektrum des 1,2-Benzazulens<sup>18</sup> (Kurve 1) zusammengestellt. Entsprechend ihrer iso- $\pi$ -elektronischen Verwandtschaft besitzen beide Verbindungstypen eine ähnliche Bandenstruktur. Gegenüber den alkylierten 1,2-Benzoxalenen (Kurven 2–5) zeigen die arylierten Vertreter (Kurven 6–9) einen stärker ausgeglätteten Kurvenverlauf. Im Gegensatz zur Phenylsubstitution in C<sup>6</sup> (Kurve 6) bewirkt eine solche in C<sup>5</sup> (Kurven 7–9) eine



Kurve	Z	Verbindung
1	0	1,2-Benzazulen <sup>18</sup>
2	0,5	5-n-Propyl-1,2-benzoxalen (2)
3	1,5	5,6-Pentamethylen-1,2-benzoxalen (8)
4	2,0	5,6,7-Trimethyl-1,2-benzoxalen (14)
5	2,5	3,5,7-Trimethyl-1,2-benzoxalen (26)
6	3,0	5,7-Dimethyl-6-phenyl-1,2-benzoxalen (18)
7	3,5	5-Phenyl-1,2-benzoxalen (4)
8	4,0	7-Methyl-5-phenyl-1,2-benzoxalen (20)
9	4,5	5,7-Diphenyl-1,2-benzoxalen (19)

Abb. 1. UV-Spektren substituierter 1,2-Benzoxalene (in Dioxan) im Vergleich zur UV-Absorption des 1,2-Benzazulens (in Cyclohexan)

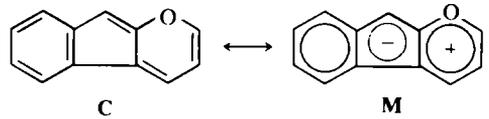
merkliche Änderung der Absorption, die sich vor allem in einer bathochromen Verschiebung der langwelligen UV-Bande äussert.

Die Lage der im sichtbaren Bereich liegenden Absorptionsbande ist in charakteristischer Weise vom Substituenten und Substitutionsort abhängig; die Verschiebungsbeträge offenbaren ein Spektralverhalten, das der für Azulene gültigen Plattnerschen Regel<sup>17</sup> weitgehend folgt.<sup>19</sup> Durch Ansäuern mit Mineralsäuren verschwindet die Bande im sichtbaren Bereich unter Ausbildung der für 9H-Indeno[2,1-b]pyryliumsalze

charakteristischen UV-Absorption. In Einklang hiermit stehen HMO-Berechnungen,<sup>20</sup> nach denen das durch C<sup>3</sup>-Protonierung entstehende 1,2-Benzoxaleniumkation gegenüber den durch Protonaddition an allen anderen Stellen des 1,2-Benzoxalens gebildeten Kationen (0.831–0.234 $\beta$ ) den energiereichsten N-V<sub>1</sub>-Übergang (1.072 $\beta$ ) aufweist, der selbst den des 1,2-Benzoxalens (0.800 $\beta$ ) übertrifft.<sup>21</sup>

#### 4. Resonanzenergien (unter Mitarbeit von G. Geiseler, H.-J. Rauh und R. Borsdorf)

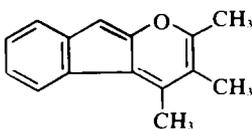
Die für 1,2-Benzoxalen HMO-theoretisch berechneten Bindungsordnungen und Ladungsdichten<sup>20,22</sup> deuten auf eine  $\pi$ -Elektronenverteilung im Sinne der Mesomerie  $C \leftrightarrow M$ . Aus der HMO-Rechnung folgt ein im Grundzustand delokalisiertes, aromatisches  $\pi$ -Bindungssystem mit relativ grosser Delokalisationsenergie. Diese Aussage wird durch die mit Hilfe der Verbrennungs- und Sublimationsenthalpien ermittelten hohen Resonanzenergien RE<sup>23</sup> von 5,6,7-Trimethyl-1,2-benzoxalen (14), 5-Phenyl-1,2-benzoxalen (4) und 1,2;5,6-Dibenzoxalen (37) bestätigt. Die gefundenen RE-Werte korrelieren mit den berechneten Delokalisationsenergien DE ( $\beta = 18$ –19 kcal/Mol<sup>23</sup>).



Zieht man im Rahmen einer Grobabschätzung für den Benzring von 14 40 kcal/Mol und für die zwei Benzolringe von 4 und 37 80 kcal/Mol ab, so verbleibt für das noch unbekannte Grundoxalen A, X = O, eine RE in der Grössenordnung um 37–59 kcal/Mol (berechnete DE = 2.66 $\beta$ <sup>22</sup>). Dieser Betrag ist vergleichbar mit der beim Azulen ermittelten RE von ca. 46 kcal/Mol.<sup>17</sup> In Analogie zu dort<sup>25</sup> kann auch hier angenommen werden, dass das volle Ausmass der Resonanzstabilisierung nicht allein vom Anteil der dipolaren Grenzstruktur (gemäss Typ M),<sup>26</sup> sondern auch von der Wirksamkeit des sich über die Ringperipherie des Oxalengerüsts erstreckenden 10- $\pi$ -Elektronensystems ( $4n + 2$ ,  $n = 2$ ) herrührt. Demnach übt die transannuläre 8,9-Bindung in A, X = O, die Funktion einer die Koplanarität erzwingenden Brücke aus; A, X = O, erscheint dann als 2,6-überbrücktes Oxonin (Oxacyclonona-2,4,6,8-tetraen).<sup>27</sup>

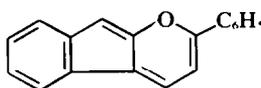
#### BESCHREIBUNG DER VERSÜCHE

Die Schmelzpunkte der 1,2-Benzoxalene und Trinitrobenzolate wurden auf dem Mikroheiztisch Boetius bestimmt und sind korrigiert; alle anderen Schmelzpunkte stellen unkorrigierte Werte dar. Die Aufnahme der UV/VIS-Spektren erfolgte in



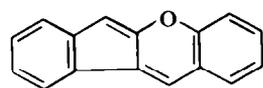
14

RE = 99 kcal/mol  
DE = 5.26 $\beta$ <sup>24</sup>



4

RE = 120 kcal/mol  
DE = 6.74 $\beta$ <sup>24</sup>



37

RE = 117 kcal/mol  
DE = 6.29 $\beta$ <sup>20</sup>

Dioxan mit einem Gerät vom Typ USP 2.<sup>38</sup> Die Darstellung der als Ausgangsverbindungen eingesetzten Ketovinylamine F ist—soweit nicht anders vermerkt—in Mittel. VIII,<sup>10</sup> die der Pyrylium-perchlorate L in Mittel. XI<sup>1</sup> dieser Reihe beschrieben. Synthese und Eigenschaften des 3,5,7-Triphenyl-1,2-benzoxalens (36) wurden bereits in *loc. cit.*<sup>1</sup> mitgeteilt.

**5-Äthyl-1,2-benzoxalen (1).** 3.5 g Ketovinylamin F, R<sup>1</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup> = H, werden in 20 ml Äthanol suspendiert und unter Schütteln teilweise mit 10 ml Eisessig versetzt. Danach wird noch 30 Min. bei 40–50° geschüttelt, nach dem Abkühlen mit Äther aufgenommen, mehrmals mit Wasser, dann mit 2n Sodalösung und zum Schluss wieder mit Wasser gewaschen und die rote Ätherphase nach dem Trocknen mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, *i. Vak.* eingeeengt. Der verbleibende ölige Rückstand wird in wenig Benzol gelöst und durch Säulenchromatographie an neutralem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aktivität II) mit Cyclohexan:Benzol 3:1 als Eluans gereinigt. Rotbraune Kristalle, Schmp. 118–119° (Cyclohexan), Ausb. 31%. UV/VIS: λ<sub>max</sub> (log ε) 228, 263, 270, 290, 339, 360, 492 nm (4.04, 3.90, 4.00, 4.09, 3.61, 3.29, 2.99). C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O (196.3) Ber. C, 85.68; H, 6.16; Gef. C, 85.39; H, 6.27%. Perchlorat: Schmp. 227–229°.

Analog werden dargestellt und gereinigt:

**5-n-Propyl-1,2-benzoxalen (2).** Rotbraunes Öl, Ausb. 63%. UV/VIS: λ<sub>max</sub> (log ε) 230, 254, 292, 338, 489 nm (3.93, 3.69, 4.03, 3.53, 2.92). C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O (210.3) Ber. C, 85.68; H, 6.71; Gef. C, 85.96; H, 6.68%. Perchlorat: Schmp. 192–194° (Zers.).

**5-i-Propyl-1,2-benzoxalen (3).** Rotbraune Kristalle, Schmp. 123–124° (Dimethylformamid), Ausb. 37%. UV/VIS: λ<sub>max</sub> (log ε) 228, 287, 356, 492 nm (4.10, 4.17, 3.37, 3.03). C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O (210.3) Ber. C, 85.68; H, 6.71; Gef. C, 86.02; H, 6.91%. Perchlorat: Schmp. 236–238°. Trinitrobenzolat: Schmp. 138–139° (Äthanol).

**5-Phenyl-1,2-benzoxalen (4).** 5 g Ketovinylamin F, R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup> = H, werden in 20 ml Äthanol suspendiert und im verschlossenen Kolben mit 10 ml Eisessig 15 Min. bei 40–50° geschüttelt. Das gebildete braune Kristallisat wird nach dem Absaugen mehrmals mit wenig Äthanol gewaschen. Ausb. 99%. Glänzende braune Blättchen, Schmp. 197–198° (Dimethylformamid). UV/VIS: λ<sub>max</sub> (log ε) 227, 258, 291, 367, 512 nm (4.34, 4.28, 4.26, 4.32, 3.49). C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O (244.3) Ber. C, 88.50; H, 4.95; Gef. C, 88.48; H, 5.08%. Perchlorat: Schmp. 215°.

Analog werden dargestellt:

**5-(4-Tolyl)-1,2-benzoxalen (5).** Braune Blättchen, Schmp. 195° (Dimethylformamid), Ausb. 98%. UV/VIS: λ<sub>max</sub> (log ε) 225, 259, 292, 310, 364, 518 nm (4.33, 4.17, 4.18, 4.13, 4.32, 3.55). C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O (258.3) Ber. C, 88.35; H, 5.46; Gef. C, 87.96; H, 5.38%. Perchlorat: Schmp. 218–219° (Zers.).

**5-(4-Chlorphenyl)-1,2-benzoxalen (6).** Glänzende braune Blättchen, Schmp. 176–177° (Dimethylformamid), Ausb. 95%. UV/VIS: λ<sub>max</sub> (log ε) 226, 268, 282, 291, 344, 360, 529 nm (4.26, 4.19, 4.21, 4.23, 4.25, 4.32, 3.47). C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>ClO (278.7) Ber. C, 77.56; H, 3.98; Gef. C, 77.47; H, 4.19%. Perchlorat: Schmp. 243° (Zers.).

**5-(4-Bromphenyl)-1,2-benzoxalen (7).** Dunkelbraune Blättchen, Schmp. 209–210° (Dimethylformamid), Ausb. 97%. UV/VIS: λ<sub>max</sub> (log ε) 226, 267, 281, 293, 313, 327, 344, 365, 520 nm (4.35, 4.26, 4.25, 4.30, 4.19, 4.20, 4.29, 4.37, 3.54). C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>BrO (323.2) Ber. C, 66.89; H, 3.43; Gef. C, 66.84; H, 3.65%. Perchlorat: Schmp. 286–288° (Zers.).

**5,6-Pentamethylen-1,2-benzoxalen (8).** Glänzende rotbraune Kristalle, Schmp. 146–147° (Äthanol), Ausb. 88%. UV/VIS: λ<sub>max</sub> (log ε) 228, 257, 287, 292, 302, 342, 499 nm (4.32, 3.91, 4.33, 4.35, 4.27, 4.12, 3.40). C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O (236.3) Ber. C, 86.40; H, 6.82; Gef. C, 86.61; H, 6.58%. Perchlorat: Schmp. 148–149° (Zers.). Trinitrobenzolat: Schmp. 124° (Äthanol).

**5,6-Dihydro-indeno[2,1-b]naphtho[2,1-e]pyran (9).** Nach Säulenchromatographie des Rohproduktes an neutralem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aktivität II) mit Benzol:Cyclohexan 1:1 rotbraune Kristalle, Schmp. 196–197° (Cyclohexan: Benzol 2:1). UV/VIS: λ<sub>max</sub> (log ε) 234, 271, 291, 370, 536 nm (4.23, 4.25, 3.99, 3.98, 3.28). C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O (270.3) Ber. C, 88.86; H, 5.22; Gef. C, 89.17; H, 5.54%. Perchlorat: Schmp. 276–278°.

**5,6-Dihydro-7H-indeno[2,1-b]benzo[6,7]cyclohepta[2,1-e]pyran (10).** Die Lösung von 6.0 g 2-Piperidino-inden (D)<sup>10</sup> und 3.0 g Triäthylamin in 100 ml abs. Äther wird mit 6.0 g 2-Chlormethylenbenzuberone-(1)<sup>10</sup> versetzt, 12 h unter Rühren und Feuchtigkeitsschluss am Rückfluss erhitzt und dann einige

Tage bei Raumtemp. stehengelassen. Nach Absaugen des Triäthylaminhydrochlorides wird die Reaktionslösung *i. Vak.* eingeeengt, der verbleibende, z.T. kristalline Rückstand mit Äthanol aufgenommen und abgesaugt: 2.3 g (29%) Rohkristallisat. Nach Umkristallisation aus Cyclohexan schwarzbraune Nadeln vom Schmp. 168–169°. UV/VIS: λ<sub>max</sub> (log ε) 228, 262, 294, 358, 520 nm (4.36, 4.15, 4.27, 4.29, 3.47). C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O (284.4) Ber. C, 88.70; H, 5.67; Gef. C, 88.96; H, 5.35%. Perchlorat: Schmp. 262–263° (Zers.).

#### 1,2-Benzoxalene 13–36 aus 9H-Indeno[2,1-b]pyryliumsalzen L (Allgemeine Vorschrift)

Je 5.0 g Pyryliumperchlorat werden in 10–15 ml Äthanol suspendiert und nach Zugabe von 3.0 g Natriumacetat unter ständigem Rühren bis zur vollständigen Umwandlung in die Farbbase auf 40–50° erwärmt. Kristallin abgeschiedene Rohprodukte werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen durch Chromatographie an neutralem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder durch Umkristallisation gereinigt. Ölig anfallende Rohprodukte werden in Äther aufgenommen; die Ätherphase wird mehrmals mit Wasser gewaschen, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, *i. Vak.* eingedampft und der verbleibende Rückstand durch Chromatographie gereinigt. Die Trinitrobenzolate werden aus äthanolischer Lösung in Form dunkelbrauner Nadeln erhalten.

**5,7-Dimethyl-1,2-benzoxalen (13).** Nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aktivität II) mit Cyclohexan: Benzol 2:1 rotbraune Nadeln vom Schmp. 89°. UV/VIS: λ<sub>max</sub> (log ε) 291, 324, 474 nm (4.14, 3.92, 3.24). C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O (196.3) Ber. C, 85.68; H, 6.16; Gef. C, 85.52; H, 5.94%. Trinitrobenzolat: Schmp. 167–168° (Äthanol).

**5,6,7-Trimethyl-1,2-benzoxalen (14).** Nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aktivität II) mit Benzol:Cyclohexan 2:1 kupferrote Nadeln vom Schmp. 125°. UV/VIS: λ<sub>max</sub> (log ε) 228, 300, 355, 480 nm (4.34, 4.31, 3.98, 3.43). C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O (210.3) Ber. C, 85.68; H, 6.71; Gef. C, 85.58; H, 6.61%. Trinitrobenzolat: Schmp. 148.5° (Äthanol).

**6-Äthyl-5,7-dimethyl-1,2-benzoxalen (15).** Nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aktivität II) mit Benzol:Äther 4:1 rotbraune Kristalle, Schmp. 104–105° (Äther). UV/VIS: λ<sub>max</sub> (log ε) 245, 253, 300, 342, 357, 481 nm (4.05, 3.96, 4.36, 3.98, 3.74, 3.46). C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O (224.3) Ber. C, 85.68; H, 7.19; Gef. C, 85.80; H, 7.29%. Trinitrobenzolat: Schmp. 130° (Äthanol).

**6-i-Amyl-5,7-dimethyl-1,2-benzoxalen (16).** Nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aktivität II) mit Benzol:Cyclohexan 2:1 rote viskoses Öl. UV/VIS: λ<sub>max</sub> (log ε) 236, 306, 326, 507 nm (4.10, 4.02, 3.96, 3.15). C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O (266.4) Ber. C, 85.67; H, 8.32; Gef. C, 85.29; H, 8.51%.

**6-Benzyl-5,7-dimethyl-1,2-benzoxalen (17).** Nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aktivität II) mit Benzol:Cyclohexan 2:1 kupferrote Nadeln vom Schmp. 120°. UV/VIS: λ<sub>max</sub> (log ε) 296, 340, 479 nm (4.27, 3.94, 3.34). C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O (286.4) Ber. C, 88.08; H, 6.34; Gef. C, 87.86; H, 6.48%.

**5,7-Dimethyl-6-phenyl-1,2-benzoxalen (18).** Nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aktivität II) mit Benzol:Cyclohexan 1:2 rotbraune Kristalle vom Schmp. 90°. UV/VIS: λ<sub>max</sub> (log ε) 300, 340, 485 nm (4.40, 3.94, 3.42). C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O (272.3) Ber. C, 88.20; H, 5.92; Gef. C, 87.89; H, 5.73%.

**5,7-Diphenyl-1,2-benzoxalen (19).** Nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aktivität III) mit Benzol schwarzbraune Nadeln, Schmp. 146–147° (Äthanol). UV/VIS: λ<sub>max</sub> (log ε) 223, 273, 375, 526 nm (4.31, 4.40, 4.23, 3.47). C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>O (320.4) Ber. C, 89.97; H, 5.03; Gef. C, 90.28; H, 5.04%. Trinitrobenzolat: Schmp. 140°.

**7-Methyl-5-phenyl-1,2-benzoxalen (20).** Nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aktivität II) mit Benzol:Cyclohexan 2:1 dunkelbraune Kristalle vom Schmp. 116°. UV/VIS: λ<sub>max</sub> (log ε) 255, 307, 360, 510 nm (4.16, 4.30, 4.24, 3.51). C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O (258.3) Ber. C, 88.35; H, 5.46; Gef. C, 88.22; H, 5.38%. Trinitrobenzolat: Schmp. 149°.

**7-Methyl-5-(4-tolyl)-1,2-benzoxalen (21).** Nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aktivität II) mit Benzol:Cyclohexan 2:1 braune Kristalle vom Schmp. 144–145°. UV/VIS: λ<sub>max</sub> (log ε) 256, 262, 269, 341, 360, 372, 513 nm (4.45, 4.48, 4.40, 4.11, 4.19, 4.17, 3.29). C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O (273.2) Ber. C, 88.20; H, 5.92; Gef. 88.01; H, 5.78%.

**7-Methyl-5-thienyl-(2)-1,2-benzoxalen (22).** Nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aktivität II) mit Benzol:Cyclohexan 1:1 dunkelbraune Kristalle vom Schmp. 125°. UV/VIS: λ<sub>max</sub> (log ε) 227, 273,

375, 518 nm (4.63, 4.48, 4.49, 3.83).  $C_{17}H_{12}OS$  (264.3) Ber. C, 77.24; H, 4.58; Gef. C, 77.34; H, 4.52%.

**7-Methyl-5-naphthyl-(2)-1,2-benzoxalen (23).** Nach Chromatographie an  $Al_2O_3$  (Aktivität II) in Benzol schwarzbraune Kristalle vom Schmp. 139°. UV/VIS:  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) 252, 289, 333, 367, 512 nm (4.48, 4.36, 4.19, 4.33, 3.55).  $C_{23}H_{16}O$  (308.4) Ber. C, 89.58; H, 5.23; Gef. 89.41; H, 5.23%.

**3-Indenyl-(2)-5,7-dimethyl-1,2-benzoxalen (24).** Nach Chromatographie an  $Al_2O_3$  (Aktivität II) in Benzol schwarzbraune Nadeln, Schmp. 178–179° (Äthanol). UV/VIS:  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) 257, 313, 343, 535 nm (4.22, 4.46, 4.50, 3.51).  $C_{23}H_{18}O$  (310.4) Ber. C, 89.00; H, 5.85; Gef. C, 89.99; H, 5.93%.

**3-Indenyl-(2)-7-methyl-5-phenyl-1,2-benzoxalen (25).** Nach Chromatographie an  $Al_2O_3$  (Aktivität III) in Benzol blauschwarze Nadeln, Schmp. 241° (Benzol). UV/VIS:  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) 265, 322, 356, 577 nm (4.32, 4.37, 4.26, 3.48).  $C_{28}H_{20}O$  (372.5) Ber. C, 90.29; H, 5.41; Gef. C, 90.13; H, 5.38%.

**3,5,7-Trimethyl-1,2-benzoxalen (26).** Braune Kristalle, Schmp. 124.5° (Cyclohexan). UV/VIS:  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) 226, 244, 250, 295, 335, 480 nm (4.25, 4.06, 3.98, 4.36, 3.86, 3.37).  $C_{15}H_{14}O$  (210.3) Ber. C, 85.69; H, 6.71; Gef. C, 85.63; H, 6.73%.

**3,7-Dimethyl-5-phenyl-1,2-benzoxalen (27).** Dunkelbraune, glänzende Blättchen, Schmp. 155° (Cyclohexan). UV/VIS:  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) 230, 250, 311, 334, 360, 520 nm (4.27, 4.13, 4.33, 4.21, 4.08, 3.43).  $C_{20}H_{16}O$  (272.3) Ber. C, 88.20; H, 5.92; Gef. C, 87.95; H, 5.90%. Trinitrobenzolat: Schmp. 179°.

**3,7-Dimethyl-5-(4-tolyl)-1,2-benzoxalen (28).** Schwarzbraune Kristalle, Schmp. 135–136° (Cyclohexan). UV/VIS:  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) 231, 256, 315, 337, 362, 523 nm (4.35, 4.23, 4.35, 4.28, 4.21, 3.53).  $C_{21}H_{18}O$  (286.4) Ber. C, 88.08; H, 6.34; Gef. C, 87.86; H, 6.58%.

**3,7-Dimethyl-5-thienyl-(2)-1,2-benzoxalen (29).** Schwarzbraune Kristalle, Schmp. 136° (Äthanol). UV/VIS:  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) 232, 270, 306, 341, 356, 523 nm (4.35, 4.14, 4.18, 4.25, 4.26, 3.52).  $C_{18}H_{14}OS$  (278.4) Ber. C, 77.67; H, 5.07; Gef. C, 77.83; H, 4.95%.

**3,7-Dimethyl-5-naphthyl-(2)-1,2-benzoxalen (30).** Schwarzbraune Nadeln, Schmp. 195–196° (Benzol). UV/VIS:  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) 247, 290, 318, 337, 362, 526 nm (4.52, 4.31, 4.25, 4.23, 4.24, 3.42).  $C_{24}H_{18}O$  (322.4) Ber. C, 89.41; H, 5.63; Gef. C, 89.27; H, 5.78%.

**5,7-Dimethyl-3-phenyl-1,2-benzoxalen (31).** Nach Chromatographie an  $Al_2O_3$  (Aktivität III) in Benzol braune Nadeln vom Schmp. 147.5–148°. UV/VIS:  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) 244, 250, 308, 509 nm (4.11, 4.15, 4.20, 3.21).  $C_{20}H_{16}O$  (272.3) Ber. C, 88.20; H, 5.92; Gef. C, 88.27; H, 6.03%. Trinitrobenzolat: Schmp. 163°.

**7-Methyl-3,5-diphenyl-1,2-benzoxalen (32).** Blauschwarze Blättchen, Schmp. 214–215° (Benzol). UV/VIS:  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) 230, 264, 298, 337, 371, 537 nm (4.31, 4.40, 4.29, 4.36, 4.15, 3.47).  $C_{25}H_{18}O$  (334.4) Ber. C, 89.79; H, 5.43; Gef. C, 90.03; H, 5.35%.

**7-Methyl-3-phenyl-5-(4-tolyl)-1,2-benzoxalen (33).** Schwarzbraune Kristalle, Schmp. 198–199° (Benzol). UV/VIS:  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) 265, 296, 340, 368, 538 nm (4.43, 4.30, 4.35, 4.20, 3.58).  $C_{26}H_{20}O$  (348.4) Ber. C, 89.62; H, 5.79; Gef. C, 89.78; H, 6.02%.

**7-Methyl-3-phenyl-5-thienyl-(2)-1,2-benzoxalen (34).** Dunkelbraune Nadeln, Schmp. 201° (Benzol). UV/VIS:  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) 233, 280, 367, 551 nm (4.36, 4.40, 4.29, 3.52).  $C_{23}H_{20}OS$  (340.4) Ber. C, 81.15; H, 4.74; Gef. C, 81.32; H, 4.49%. Trinitrobenzolat: Schmp. 182°.

**7-Methyl-5-naphthyl-(2)-3-phenyl-1,2-benzoxalen (35).** Dunkelbraune Nadeln, Schmp. 209° (Benzol). UV/VIS:  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) 222, 258, 293, 348, 369, 543 nm (4.62, 4.59, 4.45, 4.34, 4.37, 3.54).  $C_{28}H_{20}O$  (384.5) Ber. C, 90.60; H, 5.24; Gef. C, 90.33; H, 5.37%.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup>XI. Mitteilung: W. Schroth und G. W. Fischer, *Chem. Ber.* **102**, 1214 (1969).
- <sup>2</sup>Teil der Dissertation G. W. Fischer, Karl-Marx-Universität Leipzig (1965).
- <sup>3</sup>Zur Bezeichnung vgl. Oxalene: R. Mayer und U. Weise, *Naturwissenschaften* **45**, 240 (1958); Thialene: R. Mayer, *Angew. Chem.* **69**, 481 (1957); Azalene: W. Treibs und G. Kempter, *Chem. Ber.* **92**, 601 (1959).
- <sup>4</sup>W. Treibs und W. Schroth, *Angew. Chem.* **71**, 71 (1959); *Liebigs Ann. Chem.* **642**, 82 (1961); W. Treibs, W. Schroth und P. Lohmann, *Z. Chem.* **1**, 24 (1961); W. Treibs, W. Schroth, D. Kipping und E. Leibnitz, *Naturwissenschaften* **48**, 430 (1961).
- <sup>5</sup>W. Treibs, W. Schroth, H. Lichtmann und G. Fischer, *Liebigs Ann. Chem.* **642**, 97 (1961).
- <sup>6</sup>Vgl. Kurzmitteilungen: G. Fischer und W. Schroth, *Z. Chem.* **3**, 191 (1963); W. Schroth und G. Fischer, *Angew. Chem.* **75**, 574 (1963); *Angew. Chem. Internat. Edit.* **2**, 394 (1963).
- <sup>7</sup>a G. V. Boyd, *J. Chem. Soc.* 1978 (1958); b G. V. Boyd und F. W. Clark, *Ibid.* (B) 859 (1966).
- <sup>8</sup>D. Leaver, J. Smolicz und W. H. Stafford, *J. Chem. Soc.* 740 (1962).
- <sup>9</sup>G. V. Boyd, *Chem. and Ind.* 1244 (1957).
- <sup>10</sup>W. Schroth und G. W. Fischer, *Chem. Ber.* **102**, 575 (1969).
- <sup>11</sup>G. W. Fischer und W. Schroth, *Ibid.* **102**, 590 (1969).
- <sup>12</sup>Vgl. *loc. cit.*,<sup>10</sup> dort S. 581.
- <sup>13</sup>Vgl. *loc. cit.*,<sup>11</sup> dort S. 593.
- <sup>14</sup>In Übereinstimmung dazu steht auch die Instabilität des 1,5,7-Triphenyl-2,3-benzoxalens: G. V. Boyd, *J. Chem. Soc.* 55 (1959).
- <sup>15</sup>Vgl. W. Schroth und G. Fischer, *Z. Chem.* **3**, 147 (1963).
- <sup>16</sup>Vgl. G. Fischer und W. Schroth, *Ibid.* **3**, 191 (1963).
- <sup>17</sup>U. G. M. Gordon, *Chem. Reviews* **50**, 127 (1952); W. Treibs, W. Kirchhof und W. Ziegenbein, *Fortschr. Chem. Forsch.* **3**, 334 (1955).
- <sup>18</sup>Vgl. Pl. A. Plattner, A. Fürst und W. Keller, *Helv. chim. Acta* **32**, 2464 (1949); E. Kloster-Jensen, E. Kováts, A. Eschenmoser und E. Heilbronner, *Ibid.* **39**, 1051 (1956).
- <sup>19</sup>Vgl. Mitteilung XV dieser Reihe: R. Borsdorf, G. W. Fischer und W. Schroth, *Spectrochim. Acta* (in Vorbereitung), dort auch Angaben über Korrelation der Verschiebungsbeträge mit HMO-theoretisch berechneten Grössen.
- <sup>20</sup>R. Borsdorf, *Z. Chem.* **5**, 187 (1965); das 1,2-Benzoxalengerüst ist dort nach einem anderen Modus beziffert worden.
- <sup>21</sup>Die Analogie zum basischen Verhalten des Azulensystems liegt auf der Hand, vgl. *loc. cit.*,<sup>17</sup> ferner Pl. A. Plattner, E. Heilbronner und S. Weber, *Helv. Chim. Acta* **35**, 1036 (1952); E. Heilbronner und M. Simonetta, *Ibid.* **35**, 1049 (1952).
- <sup>22</sup>Vgl. R. Borsdorf, *Z. Chem.* **4**, 422 (1964); Habilitationsschrift R. Borsdorf, Karl-Marx-Universität Leipzig (1966).
- <sup>23</sup>Vgl. auch: G. Geiseler, K. Quitzsch, H.-J. Rauh, H. Schaffernicht und H.-J. Walther, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **70**, 551 (1966).
- <sup>24</sup>Privatmitteilung R. Borsdorf, Leipzig.
- <sup>25</sup>Zur Interpretation des Azulens als 1,5-überbrücktes Cyclodecapentaen vgl. D. M. G. Lloyd, *Carbocyclic Non-benzoid Aromatic Compounds*, Elsevier, New York (1966), S. 191.
- <sup>26</sup>Sowohl die Ladungsdichten von  $C^1-C^3$  als auch die 8,9-Bindungsordnung müssten grössere Werte annehmen; vgl. Angaben in *loc. cit.*<sup>20,22</sup>
- <sup>27</sup>S. Masamune, S. Takada und R. T. Seidner, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 7769 (1969); A. G. Anastassiou und J. H. Gebrian, *Tetrahedron Letters* 825 (1970); A. G. Anastassiou, R. P. Cellura und J. H. Gebrian, *Chem. Commun.* 375 (1970).
- <sup>28</sup>G. Geppert, *Exp. Techn. Phys.* **6**, 79 (1958).