

PYRYLIUMVERBINDUNGEN—XIII¹

REAKTIONEN VON 1,2-BENZOXALENEN (INDENO[2,1-b]PYRANEN) MIT ELEKTROPHILEN UND NUKLEOPHILEN AGENTIEN

G. W. FISCHER²

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

und

W. SCHROTH*

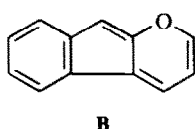
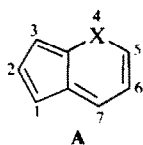
Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle/Saale, DDR

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

Zusammenfassung—1,2-Benzoxalene **B** (Indeno[2,1-b]pyrane) sind als azulenoide Bindungssysteme der elektrophilen Substitution an C³ im Fünfring zugänglich. Mit enolisierungsfähigen Carbonylverbindungen gelingt die Einführung ungesättigter Reste ("Enylierung") zu 3-Alkenyl-1,2-benzoxalenen **1-49**, mit Dimethylformamid/Phosphoroxchlorid die Formylierung zu 3-Aldehyden **50-55**. Lithiumorganische Verbindungen lassen sich unter nukleophilem Eintritt des organischen Restes an C⁷ addieren. Die resultierenden 3,7-Dihydro-1,2-benzoxalene **56-66** können leicht zu 1,2-Benzoxalenen **67-76** dehydriert werden. Die experimentell abgesicherten Befunde stehen im Einklang mit quantenchemischen Reaktivitätsprognosen.

Abstract—1,2-Benzoxalenes **B** (indeno[2,1-b]pyranes) regarded as an azulenoid structure type allow electrophilic substitutions at C³ in the five-membered ring. It is possible to introduce an unsaturated group by reaction with enolisable carbonyl compounds ("enylation") resulting in 3-alkenyl-1,2-benzoxalenes **1-49**. Formylation with dimethylformamide/phosphorus oxychloride leads to 3-aldehydes **50-55**. By addition of lithium organic compounds the organic group is bonded at the position C⁷ yielding 3,7-dihydro-1,2-benzoxalenes **56-66**, which are easily dehydrogenated to 1,2-benzoxalenes **67-76**. The experimental results are in accordance with the predictions of quantum-chemical calculations.

Das Interesse an azulen-iso- π -elektronischen Bindungssystemen vom Typ A (X = O, S, N-R) entspringt vor allem der Frage, inwieweit die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser sogenannten Pseudoazulene denen des Azulens³ nahekommen. Diese Frage gewinnt ausserdem an Reiz, da sich Azulene besonders als Schrittmacher neuer Substitutionsreaktionen bewährt haben.⁴



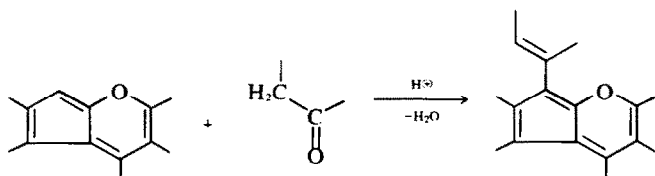
In der Reihe des Oxalens (A, X = O; Cyclopenta[b]pyran)⁵ konnten diesbezügliche Parallelen an 5,6-benzo-⁶⁻⁸ und 1,2,5,6-dibenzokondensierten⁹⁻¹³ sowie an mehrfach arylstabilisierten Abkömmlingen^{6,14} studiert werden. Mit den von uns in Mitt. XII¹ beschriebenen Synthesen sind zahlreiche 1,2-Benzoxalene (Indeno[2,1-b]pyrane) vom Typ **B**, dem iso- π -elektronischen Pendant des vor allem

von W. Treibs vielfältig untersuchten 1,2-Benzazulens,^{1b} zugänglich geworden. Über das reaktive Verhalten dieser Heterocyklen sei im folgenden berichtet.

1. REAKTIONEN MIT ELEKTROPHILEN AGENTIEN

Enylierung

Wie wir zeigen konnten,^{1,15} entstehen bei der Kondensation von Indanon-(2) mit Acetylaceton oder Benzoylaceton unter bestimmten Bedingungen über die 9H-Indeno[2,1-b]pyryliumsalze 1,2-Benzoxalene, die einen Indenyl-(2)-Rest im Molekül enthalten. Auf der Suche nach einer unabhängigen, strukturklärenden Synthese fanden wir, dass die genannten Indenyl-Derivate leicht durch Umsetzung der entsprechenden indenylfreien 1,2-Benzoxalene mit Indanon-(2) in Gegenwart von Mineralsäure analog einer bereits von Treibs und Schroth⁹ am 1,2;5,6-Dibenzoxalen beschriebenen Reaktion erhältlich sind. In systematischer Untersuchung erwies sich dieser Reaktionstyp als weitgehend verallgemeinerungsfähig. So können nicht nur alle in C³ unsubstituierten 1,2-Benzoxalene mit Indanon-(2), sondern auch mit anderen enolisierungsbegünstigten Carbonylverbindungen nach folgendem Schema reagieren:



Die als elektrophile aromatische Substitution deutbare Reaktion gestattet die Einführung ungesättigter Reste in das Oxalensystem und kann zweckmässig als "Enylierung" bezeichnet werden. Für den Eintritt des Enylrestes in die theoretisch zugewiesene C³-Stellung⁹ spricht die Tatsache, dass 1,2-Benzoxalene mit blockierter C³-Position der Enylierung nicht mehr zugänglich sind. Auffallend ist die mit dem Eintritt des ungesättigten Restes verbundene starke bathochrome Verschiebung im sichtbaren Absorptionsbereich (vgl. Angaben im experimentellen Teil und in *loc. cit.*¹⁶).

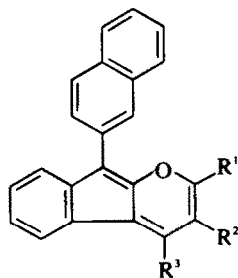
Aus den Oxalenen C resultieren auf diese Weise mit Indanon-(2) die Indenyl-Derivate 1-19, mit Tetralon-(2) die 3,4-Dihydronaphthyl-(2)-Derivate 20-32.

Zur Umsetzung genügt bereits kurzes Erwärmen der Komponenten in methanolischer Salzsäure, wobei sich die Enyl-Derivate meist spontan als tieffarbige, schwerlösliche Kristalle abscheiden. Die Dihydronaphthyl-Verbindungen 20-32 lassen sich in siedendem Dekalin mittels Schwefel glatt zu den 3-Naphthyl-(2)-1,2-benzoxalenen 33-41 dehydrieren.

Spektroskopisch interessant ist die mit der Dehydrierung verbundene hypsochrome Verschiebung im sichtbaren Absorptionsbereich.¹⁶

Bei der analogen Umsetzung von C mit Acenaphthenon bilden sich zunächst intensiv rote Farbsalzlösungen, aus denen die Acenaphthylenyl-Derivate 42-47 mit Natriumacetat zur Abscheidung gebracht werden können.

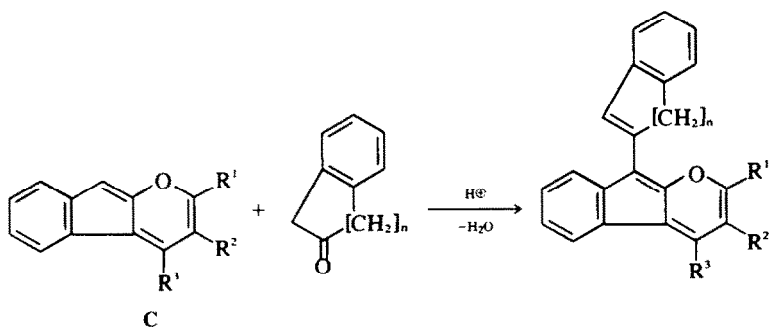
Die Farbsalzbildung ist reversibel, so dass den gelösten Farbsalzen mit Wahrscheinlichkeit die Struktur D zukommt. Die Protonierung am Acenaphthylen-Fünfring würde hier eine maximale Konjugation gestatten.



	R ¹	R ²	R ³
33	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H
34	(CH ₂) ₅		H
35	2-C ₆ H ₄ -(CH ₂) ₂		H
36	CH ₃	H	CH ₃
37	C ₆ H ₅	H	CH ₃
38	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅
39	CH ₃	CH ₃	CH ₃
40	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃
41	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃

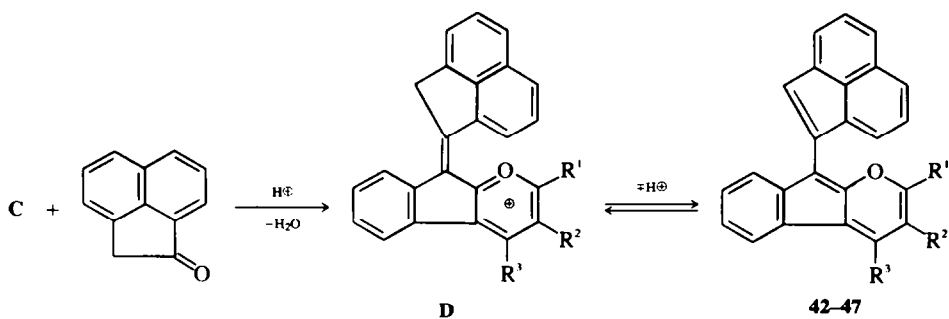
Die Enylierung von 1,2-Benzoxalenen ist nicht auf cyclische Carbonylverbindungen beschränkt. Mit Desoxybenzoin gelingt z.B. die Einführung des Stilbenrestes, wie an den Verbindungen 48-49 gezeigt werden kann.

Die bathochrome Verschiebung der sichtbaren Absorption von 48 und 49 ist jedoch geringer als die der entsprechenden Indenyl- und Dihydronaphthyl-Derivate 1-32.¹⁶

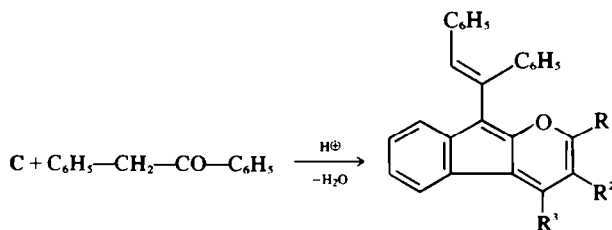


1-19: n = 1
20-32: n = 2

n = 1	R ¹	R ²	R ³	n = 2
1	C ₂ H ₅	H	H	
2	i-C ₃ H ₇	H	H	
3	C ₆ H ₅	H	H	
4	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	H	H	20
5	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	21
6	4-Br-C ₆ H ₄	H	H	22
7	(CH ₂) ₅		H	23
8	2-C ₆ H ₄ -(CH ₂) ₂		H	
9	2-C ₆ H ₄ -(CH ₂) ₃		H	24
10	CH ₃	H	CH ₃	25
11	C ₆ H ₅	H	CH ₃	26
12	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	H	CH ₃	27
13	Thienyl-(2)	H	CH ₃	28
14	Naphthyl-(2)	H	CH ₃	
15	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	29
16	CH ₃	CH ₃	CH ₃	30
17	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	31
18	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	32
19	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	



	R ¹	R ²	R ³
42	C ₆ H ₆	H	CH ₃
43	CH ₃	CH ₃	CH ₃
44	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃
45	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃
46	(CH ₂) ₅		H
47	2-C ₆ H ₄ -(CH ₂) ₃		H



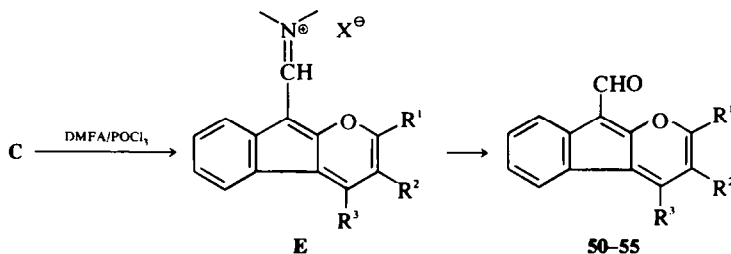
	R ¹	R ²	R ³
48	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃
49		(CH ₂) ₅	H

Formylierung

Der Eintritt der Aldehydgruppe in die C³-Stellung des Oxalens bei der Vilsmeier-Haack-Formylierung¹⁷ konnte bereits von Treibs und Schroth⁹ am 1,2;5,6-Dibenzoxalen und später von Boyd und Clark¹⁴ am 1,2,5,7-Tetraphenyloxalen sichergestellt werden. Erwartungsgemäss reagieren 1,2-Benzoxalene C in analoger Weise:

Die Umsetzung von C mit Dimethylformamid/Phosphoroxychlorid in Benzol führt in erster Stufe zu den sich in gelbroten Kristallen abscheidenden Immoniums Salzen E. Mit milden Basen (z.B. Natriumacetat) geben diese die Aldehyde 50–55 frei, die nach Reinigung in—je nach Substituentenbesetzung—gelbroten bis rotbraunen Kristallen anfallen.

Für den Eintritt der Formylgruppe in C³, der mit einer



	R ¹	R ²	R ³
50	CH ₃	H	CH ₃
51	C ₆ H ₅	H	CH ₃
52	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	H	CH ₃
53	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅
54	CH ₃	CH ₃	CH ₃
55	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃

hypsochromen Verschiebung im sichtbaren Spektralbereich verbunden ist,¹⁶ sprechen ausser der Tatsache, dass in C³ blockierte 1,2-Benzoxalene zu keiner Umsetzung nach Vilsmeier-Haack befähigt sind, vor allem die im Vergleich zu benzoid-aromatischen Analoga (z.B. Benzaldehyd $\nu_{C=O}$ 1707 cm⁻¹) stark erniedrigten $\nu_{C=O}$ -Frequenzen im IR-Bereich (ca. 1630 cm⁻¹). Wie wir bereits am 1,2;5,6-Dibenzoxalen zeigen konnten,^{9,18} ist eine Frequenzerniedrigung vom beobachteten Ausmass nur in C³ möglich: Die Formyl-gruppe erfährt in dieser Position eine Polarisierung gemäss Struktur F.

Als chemischer Beweis für die C³-Formylierung bot sich die Huang-Minlon-Reduktion¹⁹ der Aldehyde 50–55 zu den entsprechenden 3-Methyl-1,2-benzoxalenen an, die ihrerseits aus 1-Methylindanon-(2) und 1,3-Diketonen dargestellt werden können.^{1,15} Im Gegensatz zur Reduktion des 1,2;5,6-Dibenzoxalinaldehyds²⁰ liess sich die der 1,2-Benzoxalene-aldehyde 50–55 jedoch nicht verwirklichen, da unter den notwendig drastischen Reaktionsbedingungen weitgehende Zersetzung erfolgte.

2. REAKTIONEN MIT NUKLEOPHILEN AGENTIEN

1,2-Benzoxalene G mit freier reaktiver C⁷-Position sind zu Umsetzungen mit nukleophilen Agentien befähigt. Für 1,2;5,6-Dibenzoxalene konnten Treibs und Schroth⁹ den Angriff lithiorganischer Verbindungen in C⁷ bestätigen. Über die Reaktionsbereitschaft vergleichbarer Positionen im Azulen berichteten Hafner und Welde.²¹

So führt, wie von uns bereits kurz mitgeteilt,²² die

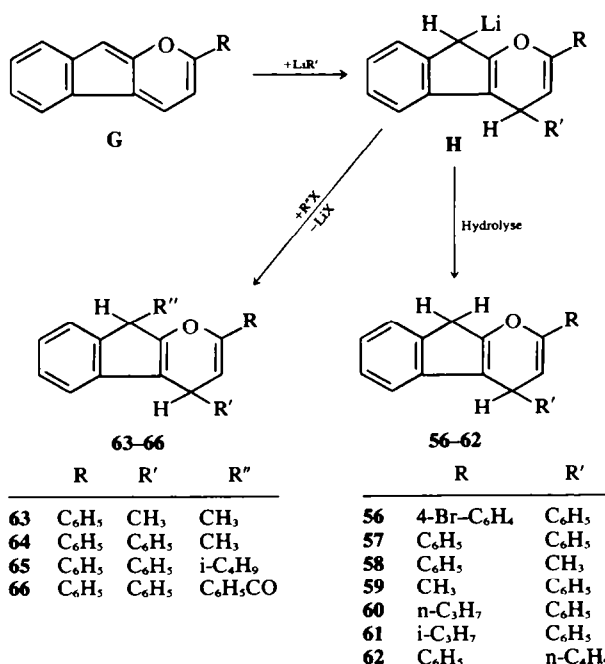
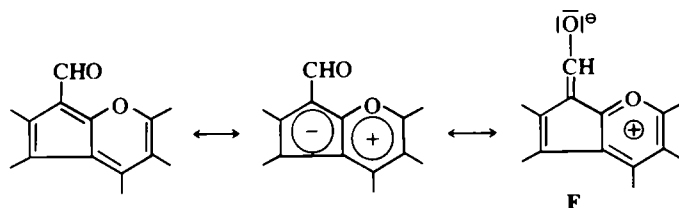
Addition von Lithiumalkylen und -arylen an G zu den 5,7-disubstituierten 4,9-Dihydro-indeno[2,1-b]pyranen 56–62.

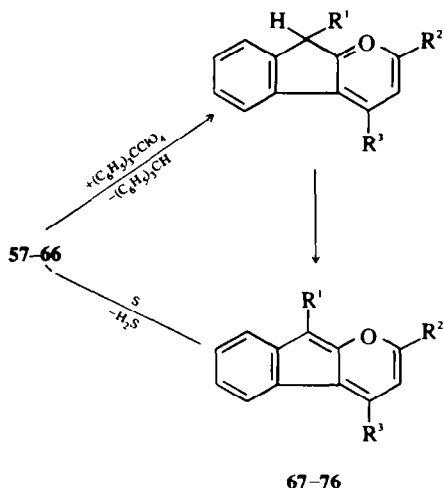
Die Dihydroverbindungen 56 und 57 fallen nach Hydrolyse der ätherischen, die Primärprodukt H enthaltenden Reaktionslösung in farblosen Kristallen, 58–62 in gelblichen Ölen an. Bei letzteren wurde auf eine Reindarstellung zugunsten nachfolgender Dehydrierung verzichtet.

Für die Struktur H der Primärprodukte spricht der Umstand, dass bei Einwirkung reaktionsfähiger Alkyl- oder Acylhalogenide der zweite organische Rest R' in C³ eintritt und die Pyrane 63–66 gebildet werden. Aus den entsprechenden Primäraddukten H resultieren so mit Methyljodid 63 und 64, mit *i*-Butyljodid 65 und mit Benzoylchlorid 66.

Der Eintritt des Restes R' in C⁷ zu H bzw. 56–62 und der des Restes R' in C³ zu 63–66 wird durch Überführung der Dihydroverbindungen in die 1,2-Benzoxalene 67–76 sichergestellt, die entweder durch direkte Dehydrierung mit Schwefel in Dekalin oder durch Hydridabspaltung mittels Tritylperchlorats gelingt. In letzterem Falle entstehen zunächst 9H-Indeno[2,1-b]pyryliumperchlorate, die in üblicher Weise¹ zu 1,2-Benzoxalenen deprotoniert werden.

Tritylperchlorat wurde bereits mit Erfolg als Hydridakzeptor bei Pyryliumsynthesen aus nichtcyclischen Vorstufen verwendet.^{23,24} Über die Umformung von Pyranen zu Pyryliumsalzen mittels Tritylperchlorats wurde gleich-





	R ¹	R ²	R ³
67	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
68	H	C ₆ H ₅	CH ₃
69	H	CH ₃	C ₆ H ₅
70	H	n-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅
71	H	i-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅
72	H	C ₆ H ₅	n-C ₄ H ₉
73	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃
74	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
75	i-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
76	C ₆ H ₅ .CO	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅

zeitig mit einem von uns mitgeteilten Hinweis²⁵ auch von Degani *et al.*²⁶ berichtet.

5,6-Diphenyl-1,2-benzoxalen (67) ist identisch mit der aus Indanon-(2) und Dibenzoylmethan gewonnenen Verbindung,^{1,15} was den Eintritt des nukleophilen Restes R¹ in C⁷ sicherstellt. Ferner ist das aus Indanon-(2) und Benzoylacetone resultierende 1,2-Benzoxalen^{1,15} identisch mit dem durch Dehydrierung von 58 erhaltenen 7-Methyl-5-phenyl-1,2-benzoxalen (68), nicht aber mit dem analog aus 5-Methyl-1,2-benzoxalen (G, R = CH₃) und Lithiumphenyl entstehenden Isomeren 69. Dies beweist, dass unsymmetrische, aryl-alkyl-substituierte 1,3-Diketone mit Indanon-(2) zu Verbindungen mit zum Heterosauerstoff α -ständigen Aryl- und γ -ständigen Alkylrest reagieren.¹⁵

Die Dehydrierung des Dihydropyranes 63 führt zum 3,7-Dimethyl-5-phenyl-1,2-benzoxalen (73) das auch aus 1-Methylindanon-(2) und Benzoylacetone erhältlich ist.^{1,15} Damit ist der C³-Angriff bei Einwirkung von Alkylhalogenid auf die Primäraddukte H sichergestellt.

Die Verbindungen 69 sowie 73-75 lassen sich dagegen nicht durch Kondensation von Indanon-(2) mit 1,3-Diketonen gewinnen, was schliesslich auch den präparativen Wert der nukleophilen Addition, insbesondere der Einführung zweier Substituenten in einem "Eintopf-Verfahren", unterstreicht.

3. AUSBLICK

Unter den angewandten Bedingungen waren die elektrophilen und nukleophilen Reaktionen ausnahmslos am Oxalen-Ringgerüst von B, und nicht am Benzring oder an Arylsubstituenten eingetreten: Elektrophile Substitutionen erfolgten an C³, nukleophile an C⁷. Die dominierende Reaktivität des Oxalensystems gegenüber elektrophilen und nukleophilen Agentien gründet sich auf seine Eigenschaft, leicht zu resonanzstabilisierten Pyryliumkationen I bzw. Cyclopentadienylanionen J polarisieren zu können. Im Einklang damit stehen auch die aus den Ladungsdichten und Lokalisierungsenergien der HMO-Rechnung ableitbaren Aussagen.²⁷ In unserem Falle wird die Problematik insofern vereinfacht, als die in Frage kommenden Alternativen^{27b} für elektrophile und nukleophile Angriffe (insbesondere C¹ und C⁵) am Oxalengerüst strukturell blockiert sind. Durch weitere experimentelle Untersuchungen am Grundkörper sollen die Verhältnisse geklärt werden.

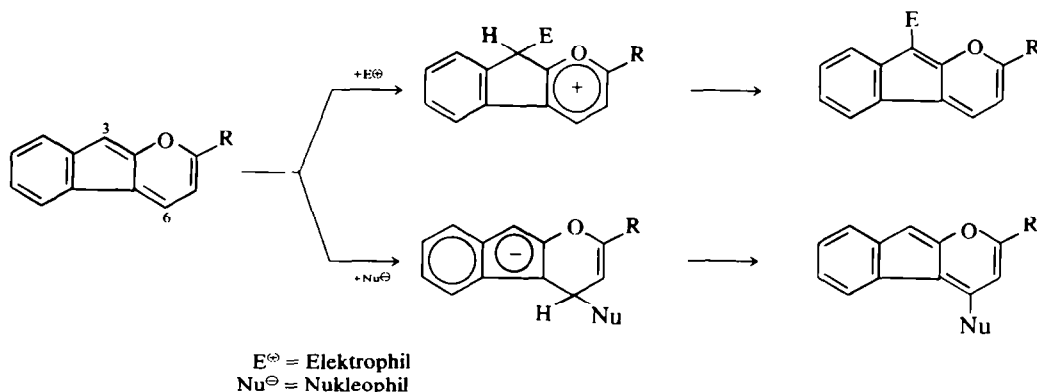
BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmelzpunkte wurden auf dem Mikroheiztisch Boetius bestimmt und stellen korrigierte Werte dar. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte in KBr mit dem Spektralphotometer UR 10 (VEB Carl Zeiss, Jena), die der UV/VIS-Spektren in Dioxan mit einem Gerät vom Typ USP 2.²⁸

Darstellung der 3-Indenyl-(2)-1,2-benzoxalene 1-19 und 3-[3,4-Dihydronaphthyl-(2)]-1,2-benzoxalene 20-32 (Allgemeine Vorschrift)

Eine konzentrierte Lösung des jeweiligen 1,2-Benzoxalens¹ in methanolischer HCl wird mit der äquivalenten Menge der Ketonkomponente versetzt und 10 Min am Rückfluss erhitzt. Die sich dabei in der Regel kristallin abscheidenden Reaktionsprodukte werden abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Bei zunächst öliger Abscheidung wird das Reaktionsgemisch mit Äther und Wasser aufgenommen, die ätherische Phase mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und *i. Vak.* eingedampft. Die Rohprodukte werden durch Säulenchromatographie oder Umkristallisation gereinigt.

5-Äthyl-3-indenyl-(2)-1,2-benzoxalen (1). Nach Chromatographie an Al₂O₃ (Aktivität II) mit Benzol/Cyclohexan 2:1 dunkelbraune Nadeln vom Schmp. 132-133° (Cyclohexan). UV/VIS: λ_{max} (log ϵ) 253, 260, 315, 342, 552 nm (4.06, 4.17, 4.44, 4.45, 3.42). C₂₃H₁₈O (310.4) Ber. C, 89.00; H, 5.85; Gef. C, 88.78; H, 5.68%.



- 3 - *Indenyl* - (2) - 5 - *i-propyl* - 1,2 - *benzoxalen* (2). Schwarzbraune Nadeln, Schmp. 128° (Äthanol). UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 251, 317, 342, 559 nm (4.25, 4.46, 4.50, 3.47). $C_{24}H_{20}O$ (324.4) Ber. C, 88.85; H, 6.21; Gef. C, 88.43; H, 5.97%.
- 3 - *Indenyl* - (2) - 5 - *phenyl* - 1,2 - *benzoxalen* (3). Blauschwarze Nadeln, Schmp. 213° (Benzol). UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 269, 323, 358, 585 nm (4.42, 4.60, 4.64, 3.54). $C_{27}H_{18}O$ (358.4) Ber. C, 90.47; H, 5.06; Gef. C, 90.19; H, 5.20%.
- 3 - *Indenyl* - (2) - 5 - (4 - *tolyl*) - 1,2 - *benzoxalen* (4). Blauschwarze Nadeln, Schmp. 211–212° (Benzol). UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 274, 322, 360, 590 nm (4.36, 4.55, 4.56, 3.56). $C_{28}H_{20}O$ (374.4) Ber. C, 90.29; H, 5.41; Gef. C, 89.95; H, 5.39%.
- 5 - (4 - *Chlorphenyl*) - 3 - *indenyl* - (2) - 1,2 - *benzoxalen* (5). Blauschwarze Nadeln, Schmp. 193–194° (Benzol). UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 227, 279, 361, 574 nm (4.30, 4.37, 4.52, 3.51). $C_{27}H_{17}ClO$ (393.9) Ber. C, 82.55; H, 4.36; Gef. C, 82.37; H, 4.59%.
- 5 - (4 - *Bromphenyl*) - 3 - *indenyl* - (2) - 1,2 - *benzoxalen* (6). Schwarzbraune Nadeln, Schmp. 232–233° (Benzol). UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 242, 277, 319, 359, 598 nm (4.26, 4.35, 4.52, 4.55, 3.51). $C_{29}H_{17}BrO$ (437.3) Ber. C, 74.15; H, 3.92; Gef. C, 74.42; H, 4.21%.
- 3 - *Indenyl* - (2) - 5,6 - *pentamethylen* - 1,2 - *benzoxalen* (7). Schwarzbraune Nadeln, Schmp. 215° (Benzol). UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 226, 252, 262, 316, 349, 581 nm (4.15, 4.23, 4.17, 4.52, 4.54, 3.51). $C_{28}H_{22}O$ (350.5) Ber. C, 89.11; H, 6.33; Gef. C, 88.93; H, 6.18%.
- 12 - *Indenyl* - (2) - 5,6 - *dihydro* - *indeno*[2,1-*b*]naphtho[2,1-*e*]pyran (8). Blauschwarze Nadeln, Schmp. 232–233° (Benzol). UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 243, 277, 329, 351, 600 nm (4.29, 4.46, 4.52, 4.51, 3.57). $C_{29}H_{20}O$ (384.5) Ber. C, 90.60; H, 5.24; Gef. C, 90.42; H, 5.23.
- 13 - *Indenyl* - (2) - 5,6 - *dihydro* - 7H - *indeno*[2,1-*b*]benzo[6,7]cyclohepta[2,1-3]pyran (9). Schwarzbraune Kristalle, Schmp. 230–231° (Benzol). UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 266, 322, 355, 595 nm (4.26, 4.51, 4.52, 3.54). $C_{30}H_{22}O$ (398.5) Ber. C, 90.42; H, 5.56; Gef. C, 90.56; H, 5.36%.
- 3 - *Indenyl* - (2) - 5,7 - *dimethyl* - 1,2 - *benzoxalen* (10). Nach Chromatographie an Al_2O_3 (Aktivität II) in Benzol schwarzbraune Nadeln vom Schmp. 178–179° (Benzol). Identisch mit dem in *loc. cit.* beschriebenen Indenylderivat 24.
- 3 - *Indenyl* - (2) - 7 - *methyl* - 5 - *phenyl* - 1,2 - *benzoxalen* (11). Nach Chromatographie an Al_2O_3 (Aktivität III) in Benzol blauschwarze Nadeln vom Schmp. 241° (Benzol). Identisch mit dem in *loc. cit.* beschriebenen Indenylderivat 25.
- 3 - *Indenyl* - (2) - 7 - *methyl* - 5 - (4 - *tolyl*) - 1,2 - *benzoxalen* (12). Schwarze Nadeln, Schmp. 222–224°C (Benzol). UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 271, 323, 361, 579 nm (4.34, 4.41, 4.33, 3.41). $C_{29}H_{22}O$ (386.5) Ber. C, 90.12; H, 5.74; Gef. C, 90.21; H, 5.56%.
- 3 - *Indenyl* - (2) - 7 - *methyl* - 5 - *thienyl* - (2) - 1,2 - *benzoxalen* (13). Nach Chromatographie an Al_2O_3 (Aktivität II) mit Chloroform/Cyclohexan 3 : 1 schwarze Nadeln vom Schmp. 213° (Benzol). UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 327, 339, 376, 587 nm (4.47, 4.45, 4.45, 3.47). $C_{28}H_{18}OS$ (378.5) Ber. C, 82.51; H, 4.79; Gef. C, 82.28; H, 5.01%.
- 3 - *Indenyl* - (2) - 7 - *methyl* - 5 - *naphthyl* - (2) - 1,2 - *benzoxalen* (14). Schwarze Nadeln, Schmp. 275–276° (Dimethylformamid). UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 260, 294, 323, 358, 582 nm (4.53, 4.40, 4.52, 4.46, 3.50). $C_{32}H_{22}O$ (422.5) Ber. C, 90.96; H, 5.25; Gef. C, 90.91; H, 5.28%.
- 3 - *Indenyl* - (2) - 5,7 - *diphenyl* - 1,2 - *benzoxalen* (15). Schwarze Nadeln, Schmp. 216° (Benzol). UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 275, 318, 363, 593 nm (4.52, 4.54, 4.54, 3.53). $C_{31}H_{22}O$ (434.5) Ber. C, 91.21; H, 5.10; Gef. C, 91.29; H, 5.16%.
- 3 - *Indenyl* - (2) - 5,6,7 - *trimethyl* - 1,2 - *benzoxalen* (16). Schwarze Nadeln, Schmp. 214–215° (Chloroform). UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 227, 259, 314, 343, 551 nm (4.51, 4.39, 4.35, 4.31, 3.55). $C_{28}H_{20}O$ (324.4) Ber. C, 88.85; H, 6.21; Gef. C, 88.63; H, 6.25%.
- 6 - *Äthyl* - 3 - *indenyl* - (2) - 5,7 - *dimethyl* - 1,2 - *benzoxalen* (17). Schwarze Nadeln, Schmp. 194–195° (Benzol). UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 315, 345, 550 nm (4.48, 4.47, 3.53). $C_{25}H_{22}O$ (338.5) Ber. C, 88.72; H, 6.66; Gef. C, 88.59; H, 6.62%.
- 6 - *Benzyl* - 3 - *indenyl* - (2) - 5,7 - *dimethyl* - 1,2 - *benzoxalen* (18). Schwarzbraune Blättchen, Schmp. 234° (Chloroform). UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 254, 315, 340, 547 nm (4.36, 4.34, 4.32, 3.53). $C_{30}H_{24}O$ (400.5); Ber. C, 89.97; H, 6.04; Gef. C, 89.85; H, 6.39%.
- 3 - *Indenyl* - (2) - 5,7 - *dimethyl* - 6 - *phenyl* - 1,2 - *benzoxalen* (19). Nach Chromatographie an Al_2O_3 (Aktivität II) mit Benzol/Cyclohexan 1 : 1 dunkelbraune Kristalle vom Schmp. 217°. UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 250, 318, 350 nm (4.11, 4.33, 4.35). $C_{29}H_{22}O$ (386.5) Ber. C, 90.12; H, 5.74; Gef. C, 89.87; H, 5.63%.
- 3 - [3,4 - *Dihydronaphthyl* - (2)] - 5 - (4 - *tolyl*) - 1,2 - *benzoxalen* (20). Blauschwarze Nadeln, Schmp. 160° (Benzol). UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 264, 335, 359, 565 nm (4.30, 4.46, 4.48, 3.51). $C_{29}H_{22}O$ (386.5) Ber. C, 90.12; H, 5.74; Gef. C, 89.79; H, 5.69%.
- 5 - (4 - *Chlorphenyl*) - 3 - [3,4 - *dihydronaphthyl* - (2)] - 1,2 - *benzoxalen* (21). Nach Chromatographie an Al_2O_3 (Aktivität II) in Benzol blauschwarze Kristalle vom Schmp. 159–160°. UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 230, 271, 338, 358, 585 nm (4.35, 4.34, 4.55, 4.57, 3.50). $C_{28}H_{19}ClO$ (406.9) Ber. C, 82.65; H, 4.71; Gef. C, 82.91; H, 4.90%.
- 5 - (4 - *Bromphenyl*) - 3 - [3,4 - *dihydronaphthyl* - (2)] - 1,2 - *benzoxalen* (22). Nach Chromatographie an Al_2O_3 (Aktivität II) in Benzol blauschwarze Kristalle vom Schmp. 161°. UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 273, 337, 358, 577 nm (4.31, 4.53, 4.55, 3.50). $C_{28}H_{19}BrO$ (451.4) Ber. C, 74.51; H, 4.24; Gef. C, 74.20; H, 4.53%.
- 3 - [3,4 - *Dihydronaphthyl* - (2)] - 5,6 - *pentamethylen* - 1,2 - *benzoxalen* (23). Nach Chromatographie an Al_2O_3 (Aktivität II) in Benzol schwarzbraune Kristalle vom Schmp. 147°. UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 252, 315, 343, 555 nm (4.26, 4.49, 4.55, 3.51). $C_{27}H_{24}O$ (364.5) Ber. C, 88.97; H, 6.64; Gef. C, 89.29; H, 6.50.
- 13 - [3,4 - *Dihydronaphthyl* - (2)] - 5,6 - *dihydro* - 7H - *indeno*[2,1-*b*]benzo[6,7]cyclohepta[2,1-3]pyran (24). Nach Chromatographie an Al_2O_3 (Aktivität II) mit Benzol/Cyclohexan 1 : 4 blauschwarze Kristalle vom Schmp. 162–163° (Cyclohexan). UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 236, 265, 337, 357, 585 nm (4.27, 4.24, 4.51, 4.54, 3.53). $C_{31}H_{24}O$ (412.5) Ber. C, 90.26; H, 5.86; Gef. C, 89.98; H, 5.78%.
- 3 - [3,4 - *Dihydronaphthyl* - (2)] - 5,7 - *dimethyl* - 1,2 - *benzoxalen* (25). Nach Chromatographie an Al_2O_3 (Aktivität II) in Benzol braune Blättchen vom Schmp. 173° (Cyclohexan). UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 240, 305, 501 nm (4.24, 4.16, 3.24). $C_{24}H_{20}O$ (324.4) Ber. C, 88.85; H, 6.21; Gef. C, 88.76; H, 6.14%.—Perchlorat: Schmp. 198–199°.
- 3 - [3,4 - *Dihydronaphthyl* - (2)] - 7 - *methyl* - 5 - *phenyl* - 1,2 - *benzoxalen* (26). Dunkelbraune Nadeln, Schmp. 196° (Benzol). UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 265, 330, 349, 555 nm (4.32, 4.38, 4.30, 3.48). $C_{29}H_{22}O$ (386.5) Ber. C, 90.12; H, 5.74; Gef. C, 89.87; H, 6.02%.—Perchlorat: Schmp. 190–191°.
- 3 - [3,4 - *Dihydronaphthyl* - (2)] - 7 - *methyl* - 5 - (4 - *tolyl*) - 1,2 - *benzoxalen* (27). Dunkelbraune Nadeln, Schmp. 175° (Benzol/Cyclohexan). UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 267, 331, 358, 570 nm (4.34, 4.36, 4.32, 3.48). $C_{30}H_{24}O$ (400.4) Ber. C, 89.96; H, 6.04; Gef. C, 89.71; H, 5.80%.
- 3 - [3,4 - *Dihydronaphthyl* - (2)] - 7 - *methyl* - 5 - *thienyl* - (2) (1,2 - *benzoxalen*) (28). Dunkelblaue Nadeln, Schmp. 174° (Benzol/Cyclohexan). UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 281, 340, 360, 573 nm (4.38, 4.42, 4.38, 3.52). $C_{27}H_{20}OS$ (392.5) Ber. C, 82.62; H, 5.14; Gef. C, 82.39; H, 5.01%.
- 3 - [3,4 - *Dihydronaphthyl* - (2)] - 5,7 - *diphenyl* - 1,2 - *benzoxalen* (29). Blauschwarze Nadeln, Schmp. 223° (Benzol). UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 263, 309, 575 nm (4.55, 4.44, 3.07). $C_{34}H_{24}O$ (448.6) Ber. C, 91.04; H, 5.39; Gef. C, 90.83; H, 5.68%.
- 3 - [3,4 - *Dihydronaphthyl* - (2)] - 5,6,7 - *trimethyl* - 1,2 - *benzoxalen* (30). Braune Nadeln, Schmp. 194° (Benzol/Cyclohexan). UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 254, 322, 517 nm (4.25, 4.18, 3.48). $C_{25}H_{22}O$ (338.5) Ber. C, 88.72; H, 6.55; Gef. C, 88.58; H, 6.26%.
- 6 - *Äthyl* - 3 - [3,4 - *dihydronaphthyl* - (2)] - 5,7 - *dimethyl* - 1,2 - *benzoxalen* (31). Nach Chromatographie an Al_2O_3 (Aktivität II) in Benzol dunkelbraune Kristalle vom Schmp. 126°. UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 255, 322, 517 nm (4.23, 4.26, 3.49). $C_{26}H_{24}O$ (352.5) Ber. C, 88.60; H, 6.86; Gef. C, 88.37; H, 6.78%.—Perchlorat: Schmp. 182°.
- 6 - *Benzyl* - 3 - [3,4 - *dihydronaphthyl* - (2)] - 5,7 - *dimethyl* - 1,2 - *benzoxalen* (32). Nach Chromatographie an Al_2O_3 (Aktivität III) in Benzol dunkelviolette Nadeln vom Schmp. 178°. UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 252, 322, 352, 530 nm (4.27, 4.46, 4.47, 3.56). $C_{31}H_{26}O$ (414.6) Ber. C, 89.82; H, 6.32; Gef. C, 89.55; H, 6.10%.

Dehydrierung der 3 - [3,4 - Dihydronaphthyl - (2)] - 1,2 - benzoxalene zu den 3 - Naphthyl - (2) - 1,2 - benzoxalenen 33–41 (Allgemeine Vorschrift)

0.5 mmol Dihydroverbindung werden mit 16 mg Schwefel die

angegebene Zeit in 25 ml Dekalin am Rückfluss erhitzt. Die Dehydrierung vollzieht sich unter Farbaufhellung und H₂S-Entwicklung. Beim Stehenlassen über Nacht scheiden sich 33, 35, 37 und 38 in analysenreinen, gutausgebildeten Kristallnadeln ab, die nach dem Absaugen durch Waschen mit Äther vom Lösungsmittel befreit werden. Bei in Lösung verbleibenden Dehydrierungsprodukten wird das Dekalin am Ölpumpenvakuum abgezogen und der meist ölige Rückstand durch Chromatographie gereinigt.

5 - (4 - Chlorphenyl) - 3 - naphthyl - (2) - 1,2 - benzoxalen (33). Aus 21 durch 3stündige Dehydrierung. Dunkerbraune Nadeln, Schmp. 217–218°. UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 227, 271, 349, 565 nm (4.67, 4.58, 4.44, 3.48). C₂₈H₁₇ClO (404.9) Ber. C, 83.06; H, 4.23; Gef. C, 82.88; H, 4.15%.

3 - Naphthyl - (2) - 5,6 - pentamethylen - 1,2 - benzoxalen (34). Aus 23 durch 2,5stündige Dehydrierung. Nach Chromatographie an Al₂O₃ (Aktivität II) mit Benzol/Cyclohexan 1:1 dunkelbraune Blättchen vom Schmp. 157°. UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 228, 262, 281, 310, 330, 539 nm (4.61, 4.42, 4.38, 4.42, 4.42, 3.48). C₂₇H₂₂O (362.5) Ber. C, 89.47; H, 6.12; Gef. C, 89.12; H, 5.95%.

13 - Naphthyl - (2) - 5,6 - dihydro - 7H - indeno[2,1-b]benzo[6,7]cyclohepta[2,1-e]pyran (35). Aus 24 durch 3stündige Dehydrierung. Schwarze Nadeln, Schmp. 209–210°. UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 268, 279, 322, 344, 566 nm (4.55, 4.48, 4.44, 4.41, 3.39). C₃₁H₂₂O (410.5) Ber. C, 90.70; H, 5.40; Gef. C, 90.63; H, 5.65%.

5,7 - Dimethyl - 3 - naphthyl - (2) - 1,2 - benzoxalen (36). Aus 25 durch 6stündige Dehydrierung. Nach Chromatographie an Al₂O₃ (Aktivität II) in Benzol rotbraune Nadeln vom Schmp. 173.5°. UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 253, 280, 308, 321, 499 nm (4.48, 4.39, 4.42, 4.46, 3.48). C₂₄H₁₈O (322.4) Ber. C, 89.41; H, 5.63; Gef. C, 89.27; H, 5.84%.

7 - Methyl - 3 - naphthyl - (2) - 5 - phenyl - 1,2 - benzoxalen (37). Aus 26 durch 6stündige Dehydrierung. Braune Nadeln, Schmp. 239–240° (Benzol). UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 268, 278, 315, 338, 545 nm (4.53, 4.46, 4.44, 4.46, 3.51). C₂₅H₂₀O (384.5) Ber. C, 90.60; H, 5.24; Gef. C, 90.89; H, 5.41%.

3 - Naphthyl - (2) - 5,7 - diphenyl - 1,2 - benzoxalen (38). Aus 29 durch 3,5stündige Dehydrierung. Schwarzbraune Nadeln, Schmp. 227–228°. UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 273, 319, 326, 565 nm (4.52, 4.32, 4.34, 3.47). C₃₄H₂₂O (446.6) Ber. C, 91.45; H, 4.97; Gef. C, 91.64; H, 5.19%.

5,6,7 - Trimethyl - 3 - naphthyl - (2) - 1,2 - benzoxalen (39). Aus 30 durch 2,5stündige Dehydrierung. Nach Chromatographie an Al₂O₃ (Aktivität I) in Benzol braune Nadeln vom Schmp. 202°. UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 253, 280, 323, 513 nm (4.47, 4.39, 4.47, 3.52). C₂₃H₂₀O (336.4) Ber. C, 89.25; H, 5.99; Gef. C, 89.27; H, 5.79%.

6 - Äthyl - 5,7 - dimethyl - 3 - naphthyl - (2) - 1,2 - benzoxalen (40). Aus 31 durch 6 stündige Dehydrierung. Nach Chromatographie an Al₂O₃ (Aktivität II) mit Benzol/Cyclohexan 1:1 braune Nadeln vom Schmp. 137.5°. UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 253, 270, 280, 312, 344, 513 nm (4.45, 4.31, 4.47, 4.44, 4.44, 3.52). C₂₆H₂₂O (350.5) Ber. C, 89.11; H, 6.33; Gef. C, 88.92; H, 6.39%.

6 - Benzyl - 5,7 - dimethyl - 3 - naphthyl - (2) - 1,2 - benzoxalen (41). Aus 32 durch 5stündige Dehydrierung. Nach Chromatographie an Al₂O₃ (Aktivität II) in Benzol dunkelbraune Nadeln vom Schmp. 169.5°. UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 253, 279, 290, 303, 510 nm (4.48, 4.38, 4.46, 4.47, 3.53). C₃₁H₂₄O (412.5); Ber. C, 90.26; H, 5.86; Gef. C, 90.14; H, 5.89%.

Darstellung der 3 - Acenaphthylenyl - (1) - 1,2 - benzoxalene 42–47 (Allgemeine Vorschrift)

Die Lösung von 1 mmol des jeweiligen 1,2-Benzoxalens¹ und 170 mg Acenaphthenon in 5 ml methanolischer HCl wird 5 Min. zum Sieden erhitzt, die intensiv rote Farbsalzlösung filtriert und mit Natriumacetat versetzt, wobei sich die Acenaphthylenyl-derivate als violette Rohprodukte abscheiden. Nach Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen über P₂O₅, erfolgt Reinigung durch Umkristallisation.

3 - Acenaphthylenyl - (1) - 7 - methyl - 5 - phenyl - 1,2 - benzoxalen (42). Violette Nadeln, Schmp. 223–224° (Benzol). UV: λ_{\max} (log ϵ) 232, 301, 328 nm (4.73, 4.33, 4.30). C₃₁H₂₀O (408.5) Ber. C, 91.15; H, 4.94; Gef. C, 90.96; H, 4.94.

3 - Acenaphthylenyl - (1) - 5,6,7 - trimethyl - 1,2 - benzoxalen (43). Braune Nadeln, Schmp. 219–220° (Benzol). UV/VIS: λ_{\max}

(log ϵ) 230, 298, 318, 517 nm (4.80, 4.42, 4.37, 3.84). C₂₇H₂₀O (360.5) Ber. C, 89.97; H, 5.59; Gef. C, 89.69; H, 5.28%.

3 - Acenaphthylenyl - (1) - 6 - äthyl - 5,7 - dimethyl - 1,2 - benzoxalen (44). Schwarzbraune Nadeln, Schmp. 94–95° (Cyclohexan). UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 230, 288, 318, 518 nm (4.75, 4.39, 4.33, 3.80). C₂₈H₂₂O (374.5) Ber. C, 89.81; H, 5.92; Gef. C, 89.65; H, 6.09%.

3 - Acenaphthylenyl - (1) - 6 - benzyl - 5,7 - dimethyl - 1,2 - benzoxalen (45). Dunkelbraune Kristalle, Schmp. 181–182° (Benzol/Cyclohexan). UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 230, 299, 536 nm (4.62, 4.35, 3.72). C₃₃H₂₄O (436.6) Ber. C, 90.79; H, 5.54; Gef. C, 90.86; H, 5.61%.

3 - Acenaphthylenyl - (1) - 5,6 - pentamethylen - 1,2 - benzoxalen (46). Schwarzbraune Kristalle, Schmp. 178° (Cyclohexan). UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 230, 298, 529 nm (4.75, 4.43, 3.73). C₂₉H₂₂O (386.5) Ber. C, 90.12; H, 5.74; Gef. C, 89.92; H, 5.77%.

13 - Acenaphthylenyl - (1) - 5,6 - dihydro - 7H - indeno[2,1-b]benzo[6,7]cyclohepta[2,1-e]pyran (47). Schwarzbraune Kristalle, Schmp. 185–186° (Cyclohexan). UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 233, 300, 322, 525 nm (4.69, 4.43, 4.39, 3.73). C₃₃H₂₂O (434.5) Ber. C, 91.21; H, 5.10; Gef. C, 90.98; H, 5.07%.

6 - Benzyl - 5,6 - dimethyl - 3 - (1,2 - diphenylvinyl) - 1,2 - benzoxalen (48). Die Lösung von 0.30 g 6 - Benzyl - 5,7 - dimethyl - 1,2 - benzoxalen¹ und 0.25 g Desoxybenzoin in 10 ml methanolischer HCl wird 5 Min. zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen mit Wasser und Äther aufgenommen. Der nach dem Waschen und Eindampfen der Ätherphase verbleibende kristalline Rückstand wird an Al₂O₃ (Aktivität II) mit Benzol/Cyclohexan 1:1 chromatographiert. Braune Nadeln, Schmp. 196–197°. UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 236, 296, 318, 510 nm (4.42, 4.53, 4.21, 3.37). C₃₃H₂₈O (464.6) Ber. C, 90.48; H, 6.08; Gef. C, 90.54; H, 6.14%.

3 - (1,2 - Diphenylvinyl) - 5,6 - pentamethylen - 1,2 - benzoxalen (49). Analog 48 aus 5,6 - Pentamethylen - 1,2 - benzoxalen.¹ Schwarzbraune Kristalle, Schmp. 181–182°. UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 228, 298, 345, 528 nm (4.46, 4.51, 4.28, 3.37). C₃₁H₂₆O (414.6) Ber. C, 89.82; H, 6.32; Gef. C, 89.87; H, 6.19%.

Darstellung der 3 - Formyl - 1,2 - benzoxalene 50–55^{2a} (Allgemeine Vorschrift)

Zu einer Lösung von 0.02 Mol des jeweiligen 1,2-Benzoxalens¹ in 50 ml Dimethylformamid wird bei 5° unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss das aus 4.0 g frisch destilliertem Phosphoroxidchlorid und 12 ml Dimethylformamid bereitete Formylierungsreagenz langsam zutropft. Die sich entweder sofort oder nach Eintragen der Reaktionsmischung in Eis abscheidenden roten Immoniumsalze E werden abgesaugt, in Wasser gelöst und mit 2n Natronlauge hydrolysiert. Die mit 40–80% Ausbeute anfallenden Rohaldehyde werden mit Wasser neutral gewaschen und nach dem Trocknen über P₂O₅ aus Benzol oder Toluol umkristallisiert.

3 - Formyl - 5,6 - dimethyl - 1,2 - benzoxalen (50). Violette Nadeln, Schmp. 223–224° (Toluol). IR: $\nu_{C=O}$ 1630 cm⁻¹. UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 252, 317, 346, 470 nm (4.46, 4.37, 4.05, 3.23). C₁₈H₁₂O₂ (224.3) Ber. C, 80.34; H, 5.39; Gef. C, 80.45; H, 5.46%.

3 - Formyl - 7 - methyl - 5 - phenyl - 1,2 - benzoxalen (51). Dunkelrote Nadeln, Schmp. 220–221° (Toluol). IR: $\nu_{C=O}$ 1635 cm⁻¹. UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 238, 266, 328, 340, 378, 500 nm (4.31, 4.50, 4.26, 4.29, 4.29, 3.64). C₂₀H₁₄O₂ (286.3) Ber. C, 83.90; H, 4.93; Gef. C, 84.01; H, 5.06%.

3 - Formyl - 7 - methyl - 5 - (4 - tolyl) - 1,2 - benzoxalen (52). Violette Nadeln, Schmp. 304° (Benzol). IR: $\nu_{C=O}$ 1625 cm⁻¹. UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 241, 268, 325, 339, 377, 505 nm (4.22, 4.37, 4.11, 4.16, 4.23, 3.65). C₂₁H₁₆O₂ (300.4) Ber. C, 83.98; H, 5.37; Gef. C, 83.63; H, 5.12%.

3 - Formyl - 5,7 - diphenyl - 1,2 - benzoxalen (53). Tiefrote Nadeln, Schmp. 222–223° (Benzol). IR: $\nu_{C=O}$ 1635 cm⁻¹. UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 243, 268, 307, 392, 520 nm (4.30, 4.45, 4.25, 4.21, 3.71). C₂₇H₁₆O₂ (348.4); Ber. C, 86.19; H, 4.63; Gef. C, 85.79; H, 4.88%.

3 - Formyl - 5,6,7 - trimethyl - 1,2 - benzoxalen (54). Hellrote Nadeln, Schmp. 228–229° (Toluol). IR: $\nu_{C=O}$ 1640 cm⁻¹. UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 244, 281, 320, 348, 476 nm (4.41, 3.85, 4.36, 4.04, 3.82). C₁₆H₁₄O₂ (238.3) Ber. C, 80.65; H, 5.92; Gef. C, 80.70; H, 6.11%.

6 - Benzyl - 3 - formyl - 5,7 - dimethyl - 1,2 - benzoxalen (55). Gelbrote Nadeln, Schmp. 232–233° (Benzol). IR: $\nu_{C=O}$ 1635 cm⁻¹.

UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 246, 273, 281, 320, 348, 475 nm (4.48, 3.95, 3.92, 4.44, 4.11, 3.85). $C_{22}H_{18}O_2$ (314.4) Ber. C, 84.05; H, 5.77; Gef. C, 84.25; H, 5.76%.

Addition lithiumorganischer Verbindungen an 1,2-Benzoxalene (Allgemeine Vorschrift)

Zu einer Suspension oder Lösung von 0.01 Mol eines C⁵-substituierten 1,2-Benzoxalens¹ in 50 ml absol. Äther wird unter magnetischem Rühren und Stickstoffschutz die ätherische Lösung einer berechneten Menge lithiumorganischer Verbindung langsam zugetropft, wobei suspendierte Oxalene langsam in Lösung gehen. Nach beendeter Zugabe lässt man noch 1–2 h rühren. Das resultierende, im Falle von Lithiumalkyladdition rötliche, von Lithiumphenyladdition bläuliche Reaktionsgemisch wird durch vorsichtige Zugabe von Methanol und Ammoniumchloridlösung hydrolysiert. Hierbei scheiden sich **56** und **57** als schwerlösliche Verbindungen ab, die durch Umkristallisation gereinigt werden. **58–62** verbleiben in der ätherischen Phase und fallen nach Abziehen des Lösungsmittels als gelbbraune viskose Öle an, die nach chromatographischer Reinigung zur Dehydrierung eingesetzt werden.

2 - (4 - Bromphenyl) - 4 - phenyl - 4,9 - dihydroindeno[2,1-b]pyran (56). Farblose Nadeln, Schmp. 198–199° (Benzol). $C_{24}H_{17}BrO$ (401.3) Ber. C, 71.83; H, 4.27; Gef. C, 72.12; H, 4.31.

2,4 - Diphenyl - 4,9 - dihydroindeno[2,1-b]pyran (57). Farblose Nadeln, Schmp. 187–188° (Benzol/Methanol 1:1). $C_{24}H_{18}O$ (322.4) Ber. C, 89.41; H, 5.63; Gef. C, 89.34; H, 5.64%.

Umsetzung der Primäraddukte H mit Alkyl- und Acylhalogeniden zu den Dihydroverbindungen 63–66 (Allgemeine Vorschrift)

Zu der durch Lithiumphenyl- oder Lithiummethyladdition an 5-Phenyl-1,2-benzoxalen resultierenden Reaktionslösung tropft man unter Rühren einen Überschuss an Alkyl- oder Acylhalogenid zu. Anschliessend wird wie im Falle von **56–62** hydrolysiert. Die mit Ausnahme von **66** ölig anfallenden Dihydroverbindungen **63–65** werden nach chromatographischer Reinigung zur Dehydrierung eingesetzt.

9 - Benzoyl - 2,4 - diphenyl - 4,9 - dihydroindeno[2,1-b]pyran (66). Nach Chromatographie an Al_2O_3 (Aktivität II) in Benzol blassgelbe Kristalle vom Schmp. 131–132°. IR: $\nu_{C=O}$ 1740 cm^{-1} . $C_{31}H_{22}O_2$ (426.5) Ber. C, 87.30; H, 5.20; Gef. C, 87.32; H, 4.99%.

Dehydrierung der Dihydroverbindungen 57–66 zu den 1,2-Benzoxalenen 67–76

5,6 - Diphenyl - 1,2 - benzoxalen (67). 644 mg (2 mmol) Dihydroverbindung **57** werden mit 64 mg (2 mmol) Schwefel in 40 ml Dekalin 90 Min. am Rückfluss erhitzt, wobei die Dehydrierung an der H_2S -Entwicklung und am Farbigerwerden der Lösung verfolgt werden kann. Der nach dem Abziehen des Dekalins am Ölpumpenvakuum verbleibende Rückstand wird zweimal an Al_2O_3 (Aktivität III) in Benzol chromatographiert. Schwarzbraune Nadeln, Schmp. 146–147° (Äthanol). Identisch mit der in *loc. cit.*¹ beschriebenen, aus Indanon-(2) und Dibenzoylmethan erhaltenen Verbindung.

7 - Methyl - 5 - phenyl - 1,2 - benzoxalen (68). Analog **67** durch 45 Min. Dehydrierung der aus Lithiummethyl und 5-Phenyl-1,2-benzoxalen gewonnenen Dihydroverbindung **58**. Nach Chromatographie an Al_2O_3 (Aktivität II) mit Benzol/Cyclohexan 2:1 dunkelbraune Kristalle vom Schmp. 116°. Identisch mit der in *loc. cit.*¹ beschriebenen, aus Indanon-(2) und Benzoylacetone erhaltenen Verbindung.

5 - Methyl - 7 - phenyl - 1,2 - benzoxalen (69). Die aus Lithiumphenyl und 5-Methyl-1,2-benzoxalen resultierende Dihydroverbindung **59** wird nach Chromatographie an Al_2O_3 (Aktivität II) in Benzol 30 Min. der Dehydrierung mit Schwefel in Dekalin unterworfen. Dreimalige Chromatographie des Dehydrierungsproduktes an Al_2O_3 (Aktivität I) in Cyclohexan liefert braune Blättchen vom Schmp. 117–118°. UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 242, 264, 302, 313, 338, 533 nm (4.27, 4.14, 4.46, 4.46, 3.86, 3.45). $C_{19}H_{14}O$ (258.3) Ber. C, 88.34; H, 5.46; Gef. C, 88.07; H, 5.32%.

7 - Phenyl - 5 - n - propyl - 1,2 - benzoxalen (70). Durch einstündige Dehydrierung der aus Lithiumphenyl und 5-n-Propyl-1,2-benzoxalen gewonnenen Dihydroverbindung **60** mit Schwefel in Dekalin. Nach Chromatographie an Al_2O_3 (Aktivität

I) in Cyclohexan braune Kristalle vom Schmp. 78–79°. UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 237, 264, 312, 356, 540 nm (4.28, 4.07, 4.29, 3.71, 3.34). $C_{21}H_{18}O$ (286.4) Ber. C, 88.08; H, 6.34; Gef. C, 87.79; H, 6.12%.—Perchlorat: Schmp. 160–161° (Zers.).

7 - Phenyl - 5 - i - propyl - 1,2 - benzoxalen (71). Analog **70** aus Dihydroverbindung **61**. Dunkelbraune Blättchen, Schmp. 110–111°. $C_{21}H_{18}O$ (286.4) Ber. C, 88.08; H, 6.34; Gef. C, 87.82; H, 6.20%.

7 - n - Butyl - 5 - phenyl - 1,2 - benzoxalen (72). 1.0 g der aus Lithiumbutyl und 5-Phenyl-1,2-benzoxalen erhaltenen und durch Chromatographie an Al_2O_3 (Aktivität II) mit Benzol/Cyclohexan 1:1 gereinigten Dihydroverbindung **62** wird in 15 ml Eisessig gelöst, mit der berechneten Menge Tritylperchlorat versetzt und 30 Min. im verschlossenen Kolben geschüttelt. Das gebildete Pyryliumperchlorat wird nach der in *loc. cit.*¹ gegebenen Vorschrift zur Farbbase **72** deprotoniert, die nach Chromatographie an Al_2O_3 (Aktivität II) mit Benzol/Cyclohexan 1:1 in braunen Nadeln vom Schmp. 82–83° anfällt. UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 227, 257, 306, 333, 357, 520 nm (4.21, 4.16, 4.14, 4.08, 4.06, 3.05). $C_{22}H_{20}O$ (300.4) Ber. C, 87.96; H, 6.71; Gef. C, 88.19; H, 6.68%.—Perchlorat: Schmp. 177° (Eisessig).

3,7 - Dimethyl - 5 - phenyl - 1,2 - benzoxalen (73). Die durch Lithiummethyladdition an 5-Phenyl-1,2-benzoxalen und Umsetzung des Primärproduktes mit Methyljodid gewonnene Dihydroverbindung **63** wird nach Chromatographie an Al_2O_3 (Aktivität II) in Benzol 1 h mit Schwefel in Dekalin dehydriert. Chromatographie des Dehydrierungsproduktes an Al_2O_3 (Aktivität II) in Benzol gibt dunkelbraune Blättchen vom Schmp. 155° (Cyclohexan). Identisch mit der in *loc. cit.*¹ beschriebenen, aus 1-Methyl-indanon-(2) und Benzoylacetone erhaltenen Verbindung.

3 - Methyl - 5,7 - diphenyl - 1,2 - benzoxalen (74). Die durch Lithiumphenyladdition an 5-Phenyl-1,2-benzoxalen und Umsetzung des Primärproduktes mit Methyljodid resultierende Dihydroverbindung **64** wird analog **63** gereinigt und 2 h dehydriert. Das Dehydrierungsprodukt fällt nach Chromatographie an Al_2O_3 (Aktivität II) mit Benzol/Cyclohexan 1:1 in schwarzbraunen Nadeln vom Schmp. 151–152° (Äthanol) an. UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 229, 272, 363, 540 nm (4.31, 4.37, 4.19, 3.46). $C_{25}H_{18}O$ (334.4) Ber. C, 89.79; H, 5.43; Gef. C, 89.51; H, 5.41%.—Trinitrobenzolat: Schmp. 162°. Perchlorat: Schmp. 217–218° (Zers.).

3 - i - Butyl - 5,7 - diphenyl - 1,2 - benzoxalen (75). Analog **74** durch Umsetzung des gleichen Primärproduktes mit i-Butyljodid zur Dihydroverbindung **65**. Nach 2 stündiger Dehydrierung mit Schwefel in Dekalin und Chromatographie an Al_2O_3 (Aktivität II) in Cyclohexan resultieren dunkelviolette Nadeln vom Schmp. 113° (Äthanol). UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 230, 264, 363, 550 nm (4.25, 4.35, 3.76, 3.11). $C_{28}H_{24}O$ (376.5) Ber. C, 89.32; H, 6.43; Gef. C, 89.08; H, 6.67%.—Trinitrobenzolat: Schmp. 137–138°.

3 - Benzoyl - 5,7 - diphenyl - 1,2 - benzoxalen (76). Aus **66** durch 2stündige Dehydrierung mit Schwefel in Dekalin. Nach Chromatographie an Al_2O_3 (Aktivität III) in Benzol braune Nadeln, Doppelschmelzpunkt 217–218° und 232–233° (Benzol). IR: $\nu_{C=O}$ 1635 cm^{-1} . UV/VIS: λ_{\max} (log ϵ) 243, 277, 357, 392, 520 nm (4.32, 4.42, 4.13, 4.16, 3.49). $C_{31}H_{20}O_2$ (424.5) Ber. C, 87.71; H, 4.75; Gef. C, 87.72; H, 4.49%.

LITERATUR

- ¹XII. Mitteilung: W. Schroth und G. W. Fischer, *Tetrahedron* **32**, 2219 (1976).
²Teil der Dissertation G. W. Fischer, Karl-Marx-Universität Leipzig (1965).
^{3a}M. Gordon, *Chem. Reviews* **50**, 127 (1052); *W. Treibs, W. Kirchhof und W. Ziegenbein, *Fortschr. Chem. Forsch.* **3**, 334 (1954/58); *K. Hafner, *Angew. Chem.* **70**, 419 (1958).
⁴Vgl. hierzu W. Treibs, *Chemiker-Ztg.* **90**, 691 (1966).
⁵Oxalen = Cyclopenta[b]pyran. Die Bezeichnung wird hier analog dem Azulensystem⁶ vorgenommen.
⁶G. V. Boyd, *J. Chem. Soc.* 1978 (1958).
⁷D. Leaver, J. Smolicz und W. H. Stafford, *Ibid.* 740 (1962).
⁸G. V. Boyd und A. W. Ellis, *Ibid.* (B) 349 (1966).
⁹W. Treibs und W. Schroth, *Liebigs Ann. Chem.* **642**, 82 (1961).
¹⁰W. Treibs, W. Schroth und P. Lohmann, *Z. Chem.* **1**, 24 (1961).

- ¹¹W. Treibs, W. Schroth, D. Kipping und E. Leibnitz, *Naturwissenschaften* **48**, 430 (1961).
- ¹²C. Weiss und D. Schoenfeld, *Tetrahedron* **22**, 2511 (1966).
- ¹³W. Treibs und H. Ortmann, *Chem. Ber.* **91**, 297 (1958); **93**, 545 (1960).
- ¹⁴G. V. Boyd und F. W. Clark, *J. Chem. Soc. (C)*, 859 (1966).
- ¹⁵G. W. Fischer und W. Schroth, *Chem. Ber.* **102**, 1214 (1969).
- ¹⁶R. Borsdorf, W. Schroth und G. W. Fischer, in Vorbereitung.
- ¹⁷A. Vilsmeier und A. Haack, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **60**, 119 (1927).
- ¹⁸R. Borsdorf, W. Schroth und G. Fischer, *Z. Chem.* **4**, 68 (1964).
- ¹⁹Huang-Minlon, *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 2487 (1946).
- ²⁰E. Leibnitz, Diplomarbeit, Karl-Marx-Universität Leipzig (1960).
- ²¹K. Kafner und H. Weldes, *Liebigs Ann. Chem.* **606**, 90 (1957).
- ²²W. Schroth und G. Fischer, *Z. Chem.* **4**, 28 (1964).
- ²³M. Siemiatycki und R. Fugnitto, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 538 (1961).
- ²⁴A. T. Balaban, *C.R. Hebd. Séanc. Acad. Sci.* **256**, 4239 (1963).
- ²⁵W. Schroth und G. Fischer, *Z. Chem.* **4**, 281 (1964), und zwar S. 284, Abschn. 1.2.
- ²⁶I. Degani, R. Fochi und C. Vincenzi, *Gazz. Chim. Ital.* **94**, 203 (1964).
- ²⁷^aR. Borsdorf, *Z. Chem.* **4**, 422 (1964); ^bR. Borsdorf, *Ibid.* **5**, 187 (1965), hier auch Diskussion der möglichen regiochemischen Alternativen am 1,2-Benzoxalen.
- ²⁸G. Geppert, *Exp. Techn. Phys.* **6**, 79 (1958).
- ²⁹Unter experimenteller Mitarbeit von P. Escorcica, vgl. Diplomarbeit, Karl-Marx-Universität Leipzig (1965).