

die bei 45–46° schmolzen, dann in Nadelform kristallisierten und bei 54° schmolzen. B. GREENBERG, E. S. GOULD und WM. BURLANT<sup>13)</sup> geben Sdp.<sub>1</sub> 142–147° an. In der Kälte gut löslich in Chloroform, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton und Dioxan; in der Kälte teilweise löslich in Methanol und Äthanol.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>Se (283.2) Ber. Se 27.87 Gef. Se 27.73

p) *Aufnahme der Spektren*: Die Spektren der Abbild. 1 und 2 wurden in Cyclohexan gemessen. Für die Messungen im UV-Bereich dienten  $4 \times 10^{-5}$  molare Lösungen, für die Messungen im sichtbaren Bereich  $1 \times 10^{-3}$  molare Lösungen. Es wurden Quarzküvetten von 1 cm Dicke und ein BECKMAN-Spektrophotometer Modell DU verwendet.

<sup>13)</sup> J. Amer. chem. Soc. 78, 4028 [1956].

FRITZ KRÖHNKE und KARLFRIED DICKORÉ\*)

## Reaktionen cyclischer Oxonium-Ionen mit nucleophilen Partnern<sup>1)</sup>

Aus dem Chemischen Institut der Universität Gießen

(Eingegangen am 6. September 1958)

Es werden Flavylium-, Xanthylium- und 2.6-Diphenyl-pyryliumkationen mit CH-aciden Verbindungen umgesetzt. Die Konstitution der entstehenden Produkte wird erörtert. Sie haben kaum salzartigen Charakter und lassen sich zu farbigen Dehydrobasen dehydrieren.

*Flavylium-perchlorat* (I) bildet in alkalisch-alkoholischer Lösung vor allem Flavenyl-(4)-äthyläther (IIIa)<sup>2)</sup>; mit primären und sekundären Aminen erhält man analog gebaute Verbindungen, so mit Piperidin die Base IIIb<sup>3)</sup>. Diese Reaktionen sind charakteristisch für cyclische Kationen, in denen das Heteroatom durch eine Doppelbindung mit einem nachbarständigen Kohlenstoffatom verknüpft ist, wenn man sie innerhalb eines bestimmten  $p_H$ -Bereiches reagieren läßt: es kommt hier das Oxonium-<sup>4)</sup> Carbonium-Ion II zur Wirkung.

\*) Dissertat. K. DICKORÉ, Univ. Gießen 1958.

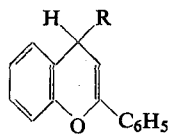
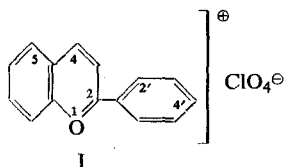
<sup>1)</sup> Zugleich VII. Mitteil. „Über Pseudobasen“; VI. Mitteil.: F. KRÖHNKE und I. VOGT, Chem. Ber. 90, 2227 [1957].

<sup>2)</sup> D. W. HILL und R. R. MELHUISH, J. chem. Soc. [London] 1935, 1163.

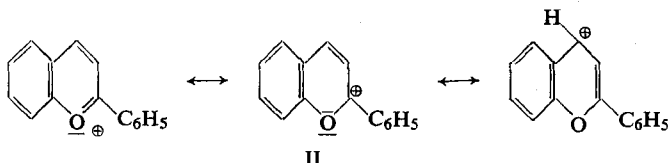
<sup>3)</sup> R. L. SHRINER, Flavylium Salts, Reactions with Amines, „The Roger Adams Symposium 1954“, John Wiley & Sons, New York 1955, S. 109, 121.

<sup>4)</sup> Eine eingebürgerte Bezeichnung für das dem „Imoniumion“  $\text{>N}^+=\text{C}<$  entsprechende Ion der Sauerstoffreihe scheint es noch nicht zu geben. — Außer den beiden in II aufgeführten gibt es noch sechs weitere Carbonium-Grenzstrukturen.

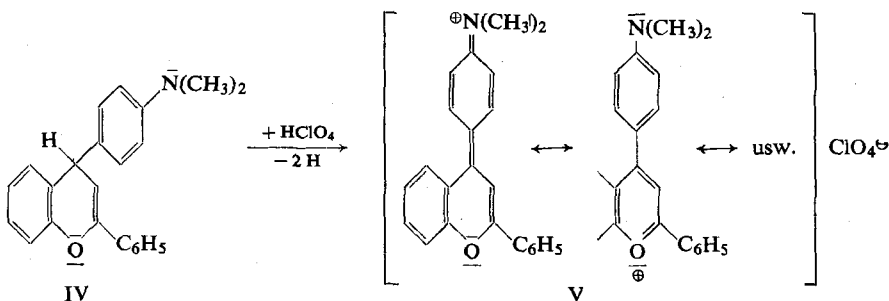
Darüber hinaus waren bisher zwei Reaktionen des Ions II mit nucleophilen Partnern bekannt, die zu C—C-Bindungen am Flavylumkern führen: die Umsetzung mit Grignard-Reagenz und die mit Dimethylanilin. Überschüssiges Grignard-Reagenz<sup>5)</sup>



IIIa: R = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; IIIb: R = NC<sub>3</sub>H<sub>10</sub>; IIIc: R = OH



führt zu  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -Flavenen oder, in besonderen Fällen, zu den in Lösung tief grünen Chromenylradikalen<sup>6)</sup>. Durch Dimethylanilin wird das Flavylumkation schon in der Kälte substituiert<sup>7)</sup>:



Wir haben Flavylumsalze in Alkohol unter Alkalizusatz mit solchen Partnern reagieren lassen, die hinreichende Protonenbeweglichkeit und deren Anionen eine genügend große Nucleophilie besitzen. Es eignen sich *Acetylaceton*, *Benzoylacetone*, *Dibenzoylmethan*, *Cyanessigester*, *Malonitril*,  $\omega$ -*Cyan-acetophenon*, *Nitromethan* und *Methylen-bis-p-tolylsulfon*. Diese Komponenten treten in die 4-Stellung des Flavylumkations ein, was aus der Dehydrierbarkeit der Reaktionsprodukte (s. weiter unten) sowie daraus folgt, daß 4-phenyl-substituierte Flavylumsalze die Reaktionen nicht eingehen.

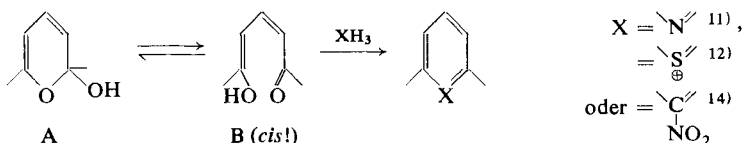
<sup>5)</sup> A. LÖWENBEIN, E. PONGRÁCZ und E. A. SPIESS, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 1526 [1924].

<sup>6)</sup> A. LÖWENBEIN und B. ROSENBAUM, Liebigs Ann. Chem. **448**, 223 [1926]. — Ähnliche Chromenylradikale sind durch Reduktion von 2,4-Diphenyl-benzopyrylium-Salzen mit Chrom(II)-chlorid zugänglich: K. ZIEGLER, F. A. FRIES und F. SALZER, Liebigs Ann. Chem. **448**, 249 [1926].

<sup>7)</sup> R. L. SHRINER und J. A. SHOTTON, J. Amer. chem. Soc. **74**, 3622 [1952].

Bei den Reaktionen der CH-aciden Verbindungen (H—R) mit dem Flavylumkation handelt es sich offenbar ebensowenig wie bei den gleichen Vorgängen in der Pyridinium- und Chinoliniumreihe<sup>8)</sup> um eine *Kondensation*, also um Wasserabspaltung aus der Pseudo-(Carbinol-)Base IIIc und dem Partner. Denn überschüssige OH-Ionen, die die Bildung der Pseudobase (IIIc) begünstigen, hemmen die Reaktion beträchtlich. Andererseits gelingt sie schon mit Pyridin als Protonenfänger, wenn man *Flavylum-perchlorat* (I) einsetzt.

Von diesen „Kupplungsreaktionen“<sup>9)</sup> müssen die in der Pyrylium- und Isobenzopyrylium-<sup>10)</sup>, nicht aber in der Benzopyrylium- und Xanthylumreihe bekannten Austauschreaktionen unterschieden werden, wie sie z. B. mit Ammoniak zu Pyridinen<sup>11)</sup>, mit Sulfiden zu Thiopyryliumsalzen<sup>12)</sup> und mit aktiven Methylengruppen intramolekular<sup>13)</sup> oder intermolekular<sup>14)</sup> zu Benzolderivaten führen. Es spricht vieles dafür, daß die letzterwähnten Reaktionen über eine ringoffene Verbindung nach Art einer echten Kondensation verlaufen:



Denn das Gleichgewicht  $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$  liegt nach J. A. BERSON<sup>15)</sup> im Falle der Pyrylium-pseudobase ganz auf der rechten Seite, begünstigt somit die *cis*-Form B; hingegen scheinen  $\alpha,\beta$ -anellierte Benzoringe die Form B völlig zu unterdrücken<sup>16)</sup> und, soweit Ringöffnung erfolgt, nur die *trans*-Form zuzulassen (die mit dem 2-Hydroxy-chalkon identisch ist). Umsetzungen von Benzopyrylium- und Xanthylumverbindungen zu Chinolinen bzw. Acridinen oder auch zu Naphthalinen bzw. Anthracenen sind wohl aus diesem Grunde nicht durchführbar. Pyryliumsalze mit unbesetzter 4-Stellung können jedoch nach beiden Mechanismen reagieren: mit Ammoniak zu Pyridinen<sup>17)</sup> (über das Keto-enol B) oder, wie weiter unten gezeigt wird, mit CH-aciden Verbindungen zu 4-substituierten  $\gamma$ -Pyranen.

Die aus dem Flavylumion mit Carbanionen in sehr guten Ausbeuten erhältlichen Produkte werden schon durch heißen Eisessig rückläufig gespalten. Ihre Lösungen zeigen dann die gelbe Farbe des Flavylumions, das mit Perchlorsäure quantitativ gefällt werden kann. Diese Spaltung ist vergleichbar dem Anionenaustausch eines Salzes. Auf Analogien in der Pyridiniumreihe sei verwiesen<sup>8)</sup>.

Lassen diese Beobachtungen einen *Ionenmechanismus* der Kupplungen vermuten, so zeigt die Untersuchung der Reaktionsprodukte, daß ihnen eindeutig *Flaven*-Struktur gemäß III zukommt. Das UV-Absorptionsspektrum der Acetylaceton-

8) F. KRÖHNKE und K. ELLEGAST, Liebigs Ann. Chem. **600**, 175 [1956]; F. KRÖHNKE und I. VOGT, ebenda **600**, 211 [1956].

9) S. dazu F. KRÖHNKE und H. L. HONIG, Chem. Ber. **90**, 2220 [1957].

10) Z. B. K. T. POTTS und R. ROBINSON, J. chem. Soc. [London] **1955**, 2675.

11) Zuerst A. v. BAEYER, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 2337 [1910].

12) R. WIZINGER und P. ULRICH, Helv. chim. Acta **39**, 207 [1956].

13) A. v. BAEYER und J. PICCARD, Liebigs Ann. Chem. **407**, 332 [1915].

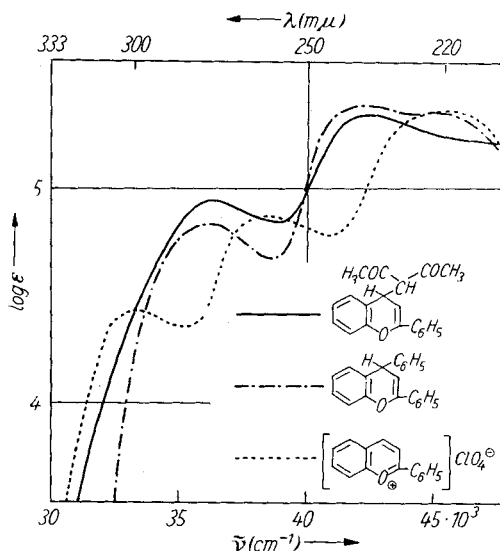
14) K. DIMROTH und G. BRÄUNIGER, Angew. Chem. **68**, 519 [1956].

15) J. Amer. chem. Soc. **74**, 358 [1952].

16) H. DECKER und P. BECKER, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 388 [1922]; W. DILTNEY, J. prakt. Chem. [2] **101**, 207 [1921].

17) W. DILTNEY, Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 1008 [1917].

verbindung in Äthanol (s. Abbild.) stimmt weitgehend mit dem des 4-Phenyl-flavens (VII) überein. Beide haben bei 235 und 275  $m\mu$  charakteristische Maxima und unterscheiden sich deutlich vom Spektrum des Flavylum-perchlorats (I), das drei Banden, bei 220, 260 und 300  $m\mu$ , aufweist. Auch die Löslichkeiten und Schmelzpunkte der Kupplungsprodukte unterstreichen die kovalente Flaven-Formel.

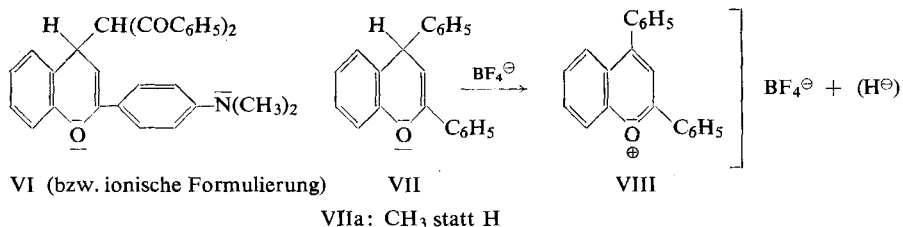


UV-Spektren des 4-[Diacetyl-methyl]-flavens (—), des 4-Phenyl-flavens (VII) (---) und des Flavylum-perchlorats (I) (.....) in Äthanol ( $c = 10^{-5}$  Mol/l)

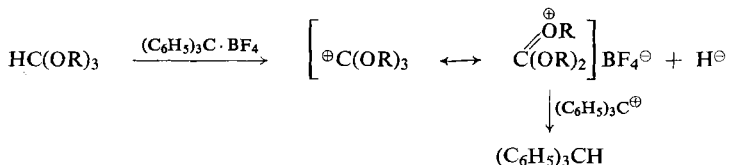
Beim reaktiven Geschehen in Lösung aber verhalten sich die Addukte eher salzartig. Wir glauben deshalb, daß sich das Verhalten der Kupplungsprodukte am besten durch den Ausdruck:  $III (R = \text{nucleophiler Rest}) \rightleftharpoons II^+ + R^-$  wiedergeben läßt. Ob in diesem Ausdruck die linke oder die rechte Seite überwiegt, hängt von der Natur des Benzopyryliumkations, der des Restes R, vom Lösungsmittel und vom Reaktionspartner sowie dessen Konzentration ab. Vermindert man z. B. die Elektrophilie der 4-Stellung in I dadurch, daß man in die 2-ständige Phenylgruppe eine 4'-Methoxygruppe einführt, so gelingt nun die Reaktion mit nucleophilen Partnern schwieriger. Führt man in die 4'-Stellung gar die Dimethylaminogruppe ein, so gelingt selbst die für die Flavylum-salze so charakteristische Reaktion mit Dimethylanilin nicht mehr. Den Einfluß des Lösungsmittels auf die Gleichgewichtslage ersieht man z. B. aus folgender Beobachtung: die blaßgelbe Dibenzoylmethylverbindung VI löst sich farblos in Essigester, im stärker polaren Äthanol aber schwach rotviolett, d. h. mit der Farbe des zugehörigen Flavylumions. Zusatz von Dibenzoylmethan zur alkoholischen Lösung bewirkt Farbaufhellung, weil nun der Überschuß des nucleophilen Partners das Gleichgewicht auf die linke Seite verschiebt.

Ebenso wie aus dem Kupplungsprodukt vom Typ III das Anion durch Säure wieder abgespalten wird unter Rückbildung des mesomeriefähigen Cyclooxonium-

Kations, also unter Gewinn an Resonanzenergie, so sollte das 4-Phenyl-flaven (VII), etwa mit Borfluorwasserstoffsäure, unter Verlust eines Hydridions in 4-Phenyl-



flavylum-fluoroborat übergehen. Außer VIII in 38-proz. Ausb. isolierten wir ein hydriertes Nebenprodukt. Bei der Reaktion VII → VIII in siedendem Eisessig wurden Methylenblau sowie Indigo reaktiv entfärbt. Offenbar sind dies geeignetere Hydrid-Acceptoren als das Proton der Säure, da wir das Auftreten von Wasserstoff nicht beobachteten. Mit vergleichbaren Verhältnissen hat kürzlich H. MEERWEIN<sup>18)</sup> in der Reihe der Orthoester und cyclischen Acetale bekannt gemacht:



Der Übergang des Tropilidens in Tropylium-fluoroborat mit Trityl-borfluorid<sup>19)</sup> folgt dem gleichen Prinzip.

Die Abspaltung des nucleophilen Partners bei Säureeinwirkung ist erwartungsgemäß durchweg dann begünstigt, wenn er als Anion hinreichend existenzfähig bzw. nur schwach nucleophil ist. In den von uns untersuchten neuen Substanzen des Typus III ist der anionische Rest durchweg weniger nucleophil als das Hydridion; er wird daher ausnahmslos durch hinreichend starke Säuren entfernt.

Aus VIIa wird nach R. C. ELDERFIELD und T. P. KING<sup>20)</sup> mit Säuren weder Methan noch Benzol abgespalten, dieses Flaven erweist sich vielmehr auch unter robusten Bedingungen als völlig beständig. Hier kommt es nicht zur Ablösung des Methyl-anions, das den nucleophilen Charakter des Hydridions noch übertrifft. Das Gleichgewicht



liegt hier völlig auf der linken Seite.

Während also die *Spaltung* der Reaktionsprodukte um so leichter gelingt, je weniger nucleophil das zu entfernende Anion ist, je weiter also das erwähnte Gleichgewicht nach der Seite der Ionen hin verschoben ist, gilt für ihre *Isolierbarkeit* natur-

<sup>18)</sup> Vortrag vor der GDCh, Ortsgruppe Marburg, am 15. Nov. 1957.

<sup>19)</sup> H. J. DAUBEN, F. A. GADECKI, K. M. HARMON und D. L. PEARSON, J. Amer. chem. Soc. **79**, 4557 [1957].

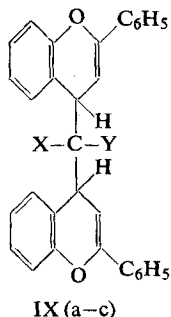
<sup>20)</sup> J. Amer. chem. Soc. **76**, 5439 [1954].

gemäß das Umgekehrte: sie bietet um so günstigere Voraussetzungen, je größer die Gleichgewichtskonzentration an Flaven ist. Die Forderung an den Reaktionspartner  $H-R$ , daß seine  $CH$ -Acidität hinreichend groß, sein Anion andererseits genügend nucleophil sein soll, bietet keinen Widerspruch; gehen doch „Basizität“ und „Nucleophilie“ durchaus nicht immer parallel<sup>21)</sup>.

Unsere Erfahrungen über den Zusammenhang zwischen Konstitution  $CH$ -aktiver Verbindungen und ihrer Kupplungsfähigkeit mit Flavylumsalzen stehen in guter Übereinstimmung mit der „Reaktivitätsreihe aktiver Methylenverbindungen“ von HÜNIG<sup>22)</sup>, die auch deren Verhalten bei der Mannich-Reaktion übersehen läßt<sup>23)</sup>. Mit ihr sind folgende Befunde an Pyryliumkationen im Einklang: im Nitromethan, das die Hünigsche Reihe anführt, genügt schon die eine Nitrogruppe, um Flavene und Pyrane entstehen zu lassen, während sonst, etwa bei Acetylaceton, Benzoylaceton, Dibenzoylmethan und Malodinitril, dazu eine Methylengruppe von zwei aktivierenden Gruppen flankiert sein muß.

Auch die Kombination von  $-CN$  mit  $-CO_2C_2H_5$  reicht im Cyanessigester noch aus, um die eingeschlossene Methylengruppe hinreichend zu aktivieren. Zwei Carbäthoxygruppen dagegen (Malonester) vermögen das schon nicht mehr.

Analog wie in der Acridinreihe<sup>9)</sup> entstehen neben den normalen Reaktionsprodukten vom Typus III bisweilen auch höherschmelzende, schwerer lösliche *Bisflavanyl-methane* (IX). So erhält man aus I und Malonitril beim Mol.-Verhältnis 2:1 die Verbindung IXa, die sich mit mehr Malonitril zum „normalen“ Flaven des Typus III ( $R = -CH(CN)_2$ ) umsetzt. Entsprechendes gilt für die Cyanessigester-Verbindung IXb. Das Nitromethan-Produkt IXc ist gegenüber III ( $R = -CH_2NO_2$ ) so begünstigt, daß auch bei großem Nitromethan-Überschuß nur IXc zu erhalten ist.



- a:  $X = CN$ ;  $Y = CN$   
 b:  $X = CO_2C_2H_5$ ;  $Y = CN$   
 c:  $X = H$ ;  $Y = NO_2$

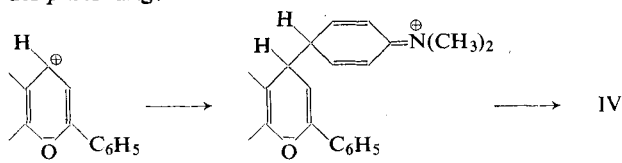
Ganz analog treten primäre und sekundäre Amine mit dem Stickstoff in die Carboniumlücke ein; da es sich um neutrale nucleophile Agenzien handelt, bedarf es

<sup>21)</sup> Über Abschätzung des nucleophilen Potentials bei den  $CH$ -aciden Partnern der Mannich-Reaktion, die wesensverwandt erscheint mit den Reaktionen mesomerer Kationen, s. H. HELLMANN und G. OPITZ, *Angew. Chem.* **68**, 270 [1956]; vgl. auch F. KRÖHNKE und H. L. HONIG, *Chem. Ber.* **90**, 2221 [1957]. — Nucleophilie-Konstanten für anorganische Ionen hat J. O. EDWARDS, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 1540 [1954], angegeben. — S. auch R. HUISGEN und H. BRADE, *Chem. Ber.* **90**, 1433 [1957].

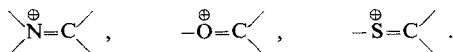
<sup>22)</sup> S. HÜNIG und O. BOES, *Liebigs Ann. Chem.* **579**, 28 [1953].

<sup>23)</sup> H. HELLMANN und G. OPITZ, *Liebigs Ann. Chem.* **605**, 141 [1957].

der Abgabe eines Protons zur Stabilisierung<sup>24)</sup>. Erwartungsgemäß reagiert Dimethylanilin in der *p*-Stellung:

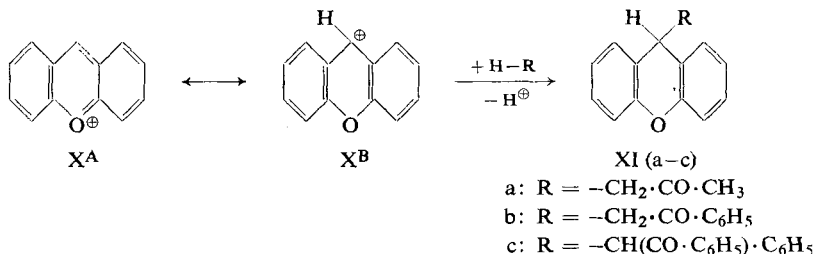


In den cyclischen Oniumionen beobachtet man eine charakteristische Abnahme des Doppelbindungscharakters in der Folge



Die Carbonium-Aktivität nimmt in gleicher Folge zu. Pyridinium-, Pyrylium- und Thiopyryliumkationen sind in dieser Reihenfolge zunehmend tiefer farbig<sup>12)</sup>.

Für die Umsetzungen der Cyclooxoniumionen mit nucleophilen Partnern ist das *Flavylumion* besonders geeignet. Die entstehenden Verbindungen sind schwerlöslich und kristallisieren gut; darüber hinaus scheint es, daß der ankondensierte Ring die gewünschten Reaktionen günstig beeinflusst. Denn das *Xanthylium*-Ion, mit zwei ankondensierten Benzoringen, kann man geradezu als Reagenz auf CH-Acidität ansprechen. Aus den schönen Untersuchungen von R. FOSSE<sup>25)</sup> weiß man, daß es 9-*Xanthene* (XI) mit den verschiedensten Resten R gibt. Indessen hat FOSSE seine Versuche meist mit dem *Xanthydrol*, der Carbinol-(Pseudo-)Base also, gemacht. Er hat somit wahre Kondensationen ausgeführt, und spätere Forscher<sup>26)</sup> haben folgerichtig auch wasserentziehende Mittel angewandt. Nach dem früher Gesagten sollte das *mesomere Xanthylium*-Ion noch wirksamer sein. Das dem Anthracen entsprechende aromatische System in X<sup>A</sup> wird durch die Bindung des Protons zugunsten von zwei normalen Benzolringen in XI aufgehoben.



Das bedingt die Isolierbarkeit und die relativ große Beständigkeit der Carbinolbase, des Xanthydrols, und die der „*Xanthene*“ (XI)<sup>27)</sup> mit weitgehend kovalent gebundenem Rest R, die auch gegen Säuren eine erhebliche Beständigkeit aufweisen.

<sup>24)</sup> R. L. SHRINER, *Flavylum Salts, Reactions with Amines*, „The Roger Adams Symposium 1954“, John Wiley & Sons, New York 1955, S. 122.

<sup>25)</sup> R. FOSSE und A. ROBYN, s. Fußnote<sup>29)</sup>; R. FOSSE und A. ROBYN, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **143**, 239 [1906]. Zusammenstellung s. bei S. WAWZONEK, *Heterocyclic Compounds*, edited by R. C. ELDERFIELD, Bd. II, S. 463 ff.; J. Wiley & Sons, New York und London 1951.

<sup>26)</sup> Z. B. J. ANCIZAR-SORDO und A. BISTRZYCKI, *Helv. chim. Acta* **14**, 141 [1931].

<sup>27)</sup> Zusammenstellung s. bei S. WAWZONEK, a. a. O. (Fußnote<sup>25)</sup>).

Wir konnten das mesomere Xanthyliumion mühelos und mit guten Ausbeuten auch mit *Methylketonen* und mit *Desoxybenzoin* umsetzen<sup>28)</sup>. Mit diesen Partnern reagiert das Xanthydrol dagegen weder in neutralem Milieu noch in Eisessig, weil die Gleichgewichtskonzentration an Xanthyliumionen dabei zu gering ist<sup>29)</sup>.

Das 2.6-Diphenyl-pyryliumion, das, bei etwa gleicher Größe wie das Flavylumion, *keinen* ankondensierten, die elektrophile Aktivität fördernden Benzoring enthält, sollte weniger reaktiv sein wie das Flavylumion. Wir finden, daß es zwar die gleichen Umsetzungen wie dieses zeigt; aber die tatsächlich wohl etwas geringere Positivierung der 4-Stellung mag man darin bestätigt finden, daß das Methylen-bis-p-tolylsulfon nicht mehr reagiert.

Neben echten, ionisierten, *farbigen Xanthyliumsalzen*<sup>30)</sup>, wie dem dunkelgelben Perchlorat, kennt man auch *farblose*, kovalente Halogenide<sup>31)</sup>, ein weiterer Beweis dafür, daß mit steigender Positivierung des  $\gamma$ -C-Atoms die Bereitschaft wächst, auch mit schwach nucleophilen Anionen homöopolare Verbindungen zu bilden. Im Sinne unserer Betrachtungen über „Redoxbathochromie“<sup>32)</sup> ist das besonders interessant. In der Pyridinium-, Chinolinium- usw. -Reihe nämlich sind die Perchlorate, Sulfate, Nitrate usw. stets farblos, soweit nicht das Kation selbst Farbe hat; die Halogenide aber, am meisten die Jodide, farbig, was wir durch eine Desintegration der Elektronen zwischen Kation und Anion erklärt haben. Es wird das „Valenzelektron“ vom Anion *und* vom mesomeren Kation beansprucht. Im Xanthyliumion dagegen ist die Positivierung am C-9-Atom so bevorzugt, daß Anionen mit hinreichend großer Nucleophilie, wie das Chlorion, nahezu kovalent gebunden werden können. Das extrem schwach nucleophile Perchloration ist dazu nicht befähigt: es tritt Farbe auf, wie stets, wenn nicht alle Elektronen hinreichend lokalisiert sind.

#### DEHYDRIERUNGEN DER FLAVENE VOM TYPUS XII

Flavene vom Typus XII, wie wir sie erstmals aus Flavylumperchlorat mit CH-aciden Komponenten erhalten haben, tragen neben dem Wasserstoffatom am C-4 eine CH-Gruppe von der Methylenkomponente her. Diese beiden nachbarständigen H-Atome können unterschiedlich leicht dehydrierend entfernt werden. Die entstehenden „Dehydroverbindungen“<sup>33)</sup> vom Typus XIII besitzen ein durchlaufendes System konjugierter Doppelbindungen und sind deshalb farbig; die Verbindung XIIIa ist ziegelrot; die anderen von uns dargestellten Dehydroverbindungen sind tiefgelb. Sie sind stabile Verbindungen, die einen höheren Schmelzpunkt besitzen

<sup>28)</sup> Bekannt war bisher nur ein „Acetonkörper“ des „Coeroxonols“, eines Xanthydrol-derivates (H. DECKER und Th. v. FELLEBERG, Liebigs Ann. Chem. **356**, 318 [1907]).

<sup>29)</sup> Die Kondensationsprodukte des Xanthydrols mit Aceton und Acetophenon waren FOSSE bekannt: indessen hatte er sie durch Ketonspaltung der entsprechenden  $\beta$ -Ketoester-Verbindungen erhalten: R. FOSSE und A. ROBYN, Bull. Soc. chim. Paris [3] **35**, 1005 [1907]; ref. C. **1907** I, 116. — SABURO AKAGI und TADAHIRO IWASHIGE, J. pharmac. Soc. Japan **74**, 608 [1954]; ref. C. A. **48**, 10742 [1954].

<sup>30)</sup> A. WERNER, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 3301 [1901]: Perbromid; J. T. HEWITT, ebenda S. 3820; PIKRAT; K. A. HOFMANN, R. ROTH, K. HÖBOLD und A. METZLER, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 2630 [1910]: Perchlorat.

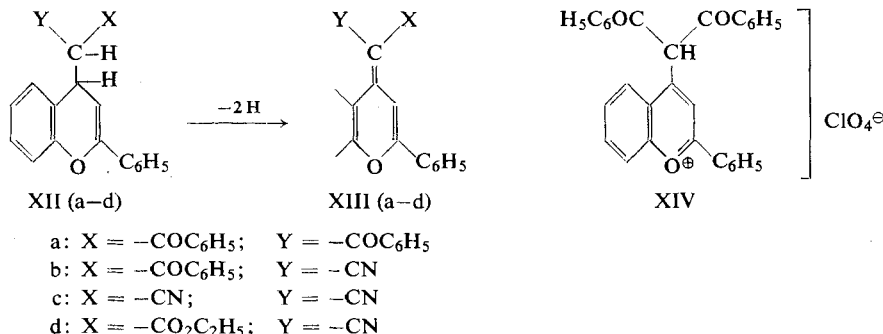
<sup>31)</sup> M. GOMBERG und L. H. CONE, Liebigs Ann. Chem. **376**, 188 [1910].

<sup>32)</sup> F. KRÖHNKE, „Inter-ionare Mesomerie“, J. prakt. Chem. **6**, 235 [1958].

<sup>33)</sup> „Dehydroverbindungen“ der Flavylum- usw. Reihe entsprechen den „Methylenbasen“ der Pyridinium-Reihe.



als die zugehörigen Dihydroverbindungen (XII); mehrere Oxonium-betain-Strukturen sind möglich.



Die Verbindung XIIIa (mit Dibenzoylmethan erhalten) haben wir mit Perchlorsäure in das tiefgelbe Oxonium-perchlorat XIV übergeführt, das durch Wasser leicht hydrolysiert wird.

Als Dehydrierungsmittel für die Reaktion XII  $\rightarrow$  XIII war *Eisen(III)-chlorid*, mit dem LÖWENBEIN<sup>34)</sup> das 4-Phenyl-flaven erfolgreich zum 4-Phenyl-flavyliumsalz dehydriert hatte, für uns nicht brauchbar, weil an Stelle des Hydridions das Anion der weniger nucleophilen Methylenkomponente abgespalten wurde; es entstand daher stets quantitativ das Flavylium-tetrachloroferrat.

Auch das zur Dehydrierung von „Pyridinium-aceton“ usw.<sup>35)</sup> oft gut geeignete *p*-Nitrosodimethylanilin führte in der Flavyliumreihe nicht zu Dehydroverbindungen, obgleich die Verbindungen XIIb–XIIId teilweise schon beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in XIIIb–XIIIId übergehen.

Als geeignetes Dehydrierungsmittel erwies sich schließlich *Kaliumpermanganat* in kaltem *Dimethylformamid*, wobei aber die Ausbeuten 45 % d. Th. nicht überschritten. Besonders leicht gelang die Dehydrierung des XIIa entsprechenden „[2,6-Diphenylpyrylium]-dibenzoylmethans“<sup>35)</sup>. Die farblose Verbindung wurde schon durch Umkristallisieren aus Essigester vollständig zur intensiv gelben Dehydroverbindung dehydriert. Deren Perchlorat ist gelb und wird wie XIV leicht hydrolysiert.

Für die Dehydroverbindungen mit ihrem System fortlaufend konjugierter Doppelbindungen könnte man zunächst eine energetisch begünstigte Bildungstendenz aus

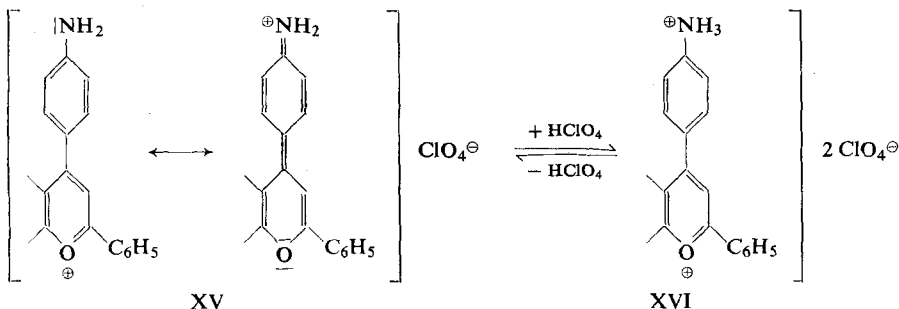
<sup>34)</sup> A. LÖWENBEIN, E. PONGRÁCZ und E. A. SPIESS, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 1523 [1924].

<sup>35)</sup> Zur Nomenklatur s. F. KRÖHNKE und K. ELLEGAST, Liebigs Ann. Chem. **600**, 180 (Fußnote<sup>18)</sup>) [1956]. — Um den vorwiegend covalenten Charakter unserer Reaktionsprodukte in der Pyrylium-Reihe gegenüber dem mehr salzartigen Bau der Methylketon-„Addukte“ in der Pyridinium-Reihe zum Ausdruck zu bringen, verzichten wir jedoch im folgenden auf die an sich einfacheren Namen wie „Pyrylium-dibenzoylmethan“, „Flavylium-cyanessigester“ usw. Die Umsetzungsprodukte aus Pyrylium- bzw. Flavyliumsalzen und CH-aciden Partnern sind in der Methylgruppe substituierte 4-Methyl- $\gamma$ -pyrane bzw. -flavene. Die um zwei Wasserstoffatome ärmeren „Dehydroverbindungen“ sind Derivate des 4-Methylenpyrans bzw. -flavens und werden daher im Versuchsteil so bezeichnet. — Das dem Pyran entsprechende Benzoderivat heißt Chromen, das Dibenzoderivat Xanthen, das 2-Phenylchromen heißt Flaven. Der an sich folgerichtige Name Pyren für den heterocyclischen, 2fach ungesättigten O-Sechsring ist bekanntlich für den tetracyclischen Kohlenwasserstoff vergeben.

den entsprechenden Dihydroverbindungen annehmen. Dem steht aber entgegen, daß die vorher frei drehbare, an C-4 fixierte Methylenkomponente in die Ebene des Pyranringes gezwungen werden muß, was zu Spannungen führen kann. Wahrscheinlich wirkt sich dieser sterische Effekt besonders zwischen Carbonylgruppen, etwa in XIIa, und dem C-5-Atom des anellierten Benzolringes im Flaven aus; die kleinere Cyangruppe kann wohl ungehindert an C-5 vorbeischieben. So wird es verständlich, warum die Reaktionsprodukte der Flavylumreihe mit  $\beta$ -Diketonen der Dehydrierung besonders schwer zugänglich sind. Wenn sie, wie bei der Dibenzoylmethanverbindung (XIIa  $\rightarrow$  XIIIa) schließlich, mit nur 21 % Ausbeute, doch gelingt, so mag der Gewinn an Resonanzenergie durch die beiden Phenylreste dabei den Ausschlag geben. In den entsprechenden 2,6-Diphenyl-pyrylium-Verbindungen steht einer komplanaren Einstellung nichts im Wege; Dehydrierungen gelingen daher hier leicht. Bei Verschiedenheit von X und Y in XIII sind zwei stereoisomere Formen denkbar. Aus den dargelegten Gründen steht in den isolierten Dehydroverbindungen die Cyangruppe wahrscheinlich jeweils *cis*-ständig zum anellierten Benzolring.

Während die soeben beschriebene Gewinnung von Dehydroverbindungen bisher nicht bekannt war, kennt man einige Fälle, in denen die Kupplung des Flavylumkations mit reaktionsfähigen Komponenten in essigsaurer Lösung direkt, also unter spontaner Dehydrierung, zu den Salzen der Methylenflavene führt. R. WIZINGER und H. V. TOBEL<sup>36)</sup> haben dafür jüngst schöne Beispiele und damit einen bequemen Zugang zu den symmetrischen *Flavylo-cyaninen* aufgefunden. Ebenso einfach bilden sich durch kurzes Kochen von Flavylum-perchlorat und Dimethylanilin oder ähnlich gebauten, vinylogenen Verbindungen in Eisessig direkt Farbsalze<sup>37)</sup>.

Wie Dimethylanilin setzt sich, wie wir fanden, auch *Anilin* in siedendem Eisessig mit Flavylum-perchlorat um. Es entsteht das violette Farbsalz XV, das über sein schwer lösliches, gelbliches Diperchlorat XVI gereinigt wurde. Interessant ist dabei, daß sich das Diperchlorat XVI in Berührung mit wenig Wasser *pseudomorph* in das stark farbige Perchlorat XV umwandelt. Zur präparativen Darstellung von XV entfernt man das zweite Mol. Perchlorsäure besser durch Waschen mit absol. Äthanol.



Die dehydrierende Kupplung mit Dimethylanilin nach WIZINGER ließ sich auch auf das 2,6-Diphenyl-pyryliumion ausdehnen. Das so erhältliche, rotviolette Lösungen

<sup>36)</sup> Helv. chim. Acta 40, 1305 [1957].

<sup>37)</sup> R. WIZINGER und A. LUTHIGER, Helv. chim. Acta 36, 526 [1953].

bildende Farbsalz (Formel entsprechend V) ist von WIZINGER auf zwei anderen Wegen dargestellt worden<sup>38)</sup>.

Allgemein hat sich die tiefviolette Farbreaktion mit Dimethylanilin/Eisessig<sup>39)</sup> an den in dieser Arbeit beschriebenen Reaktionsprodukten der Pyrylium-, Flavylumreihe und an Verbindungen des Typus IX für diagnostische Zwecke bewährt. In der Xanthylumreihe versagt sie, teils wohl, weil die in 9-Stellung haftenden Reste nicht oder viel schwerer entfernt werden, teils auch, weil die Dehydrierung aus sterischen Gründen erschwert oder unmöglich ist.

Bei den Kupplungsreaktionen muß zuerst eine Vereinigung der Oxoniumkationen mit den Anionen der nucleophilen Partner zur wie auch immer gebauten Dihydroverbindung erfolgen; erst von ihr aus kann die Dehydrierung einsetzen. Nun ist aber in saurer Lösung die Gleichgewichtslage für die Dihydroverbindungen ungünstig, d. h., die Verweilzeit der Anionen am Flavylum- bzw. Pyryliumkation ist nur kurz. Die Dehydrierung muß daher noch schneller erfolgen, wenn die oxydative Kupplung gelingen soll. Es scheint deshalb plausibel, daß die räumlichen Verhältnisse an der primär entstandenen, im Gleichgewicht nur in geringer Konzentration vorhandenen Dihydroverbindung leicht eine ebene Einstellung der „oberen“ und „unteren“ Molekülhälfte gestatten müssen, damit die Reaktion überhaupt abläuft. Experimentelle Belege dafür sind vor kurzem von englischen Forschern erbracht worden<sup>40)</sup>. Sie stellten fest, daß Flavylumsalze, die in 3- oder 5-Stellung durch Hydroxyl- oder Methoxylgruppen substituiert sind, mit Dimethylanilin sowie Malonsäure extrem langsam reagieren, so daß in diesen Fällen nur die Ausgangsstoffe zu isolieren waren. Dagegen beeinträchtigen diese Substituenten in 4'-, 6-, 7- und 8-Stellung die Reaktion nicht. In allen untersuchten Fällen gelang die Kupplung nur in Gegenwart von atmosphärischem Sauerstoff, d. h. also unter gleichzeitiger Dehydrierung.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT herzlich für ein (an K. D.) gewährtes Stipendium.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### A. Umsetzungsprodukte in der Flavylumreihe

*Allgemeine Darstellung:* Zur Suspension von 1 mMol Flavylum-perchlorat in 2 ccm Äthanol fügt man die CH-acide Komponente im Überschuß (meist 3 mMol) und unter Rühren bei 20° 0.5 ccm 2*n* methanolische NaOH oder 1 mMol Triäthylamin oder auch Pyridin. Das Flavylum-perchlorat löst sich im allgemeinen zunächst auf, dann kristallisiert das Reaktionsprodukt nach kurzer Zeit, manchmal schon während der Alkalizugabe aus; es wird mit wenig kaltem Methanol gewaschen. So wurden gewonnen:

*Mit Acetylaceton*

4-*[(Diacetyl-methyl)-γ-flaven*: Ausb. 264 mg (86 % d. Th.). Aus 10 Tln. Benzol/2 Tln. Petroläther farblose, rechteckige Stäbchen vom Schmp. 122°.

$C_{20}H_{18}O_3$  (306.3) Ber. C 78.42 H 5.92 Gef. C 78.36, 78.62 H 5.89, 6.01

<sup>38)</sup> R. WIZINGER, A. GRÜNE und E. JACOBI, *Helv. chim. Acta* **39**, 1 [1956]; vgl. A. TREIBS und H. BADER, *Chem. Ber.* **90**, 789 [1957].

<sup>39)</sup> Dimethylanilin gibt bekanntlich mit heißem Eisessig schon allein eine, freilich nur schwache, blaue Farbe.

<sup>40)</sup> M. BLACKBORN, G. B. SANKEY, A. ROBERTSON und W. B. WHALLEY, *J. chem. Soc. [London]* **1957**, 1573.

4'-Methoxy-4-[diacetyl-methyl]- $\gamma$ -flaven<sup>41</sup>): 330 mg (98 % d. Th.) farblose Nadeln, die nach dem Umkristallisieren aus 10 Tln. Benzol/6 Tln. Petroläther bei 132° schmelzen.

$C_{21}H_{20}O_4$  (336.4) Ber. C 74.98 H 5.99 Gef. C 75.12 H 5.77

4'-Dimethylamino-4-[diacetyl-methyl]- $\gamma$ -flaven<sup>42</sup>): 310 mg (89 % d. Th.) gelbliches Rohprodukt. Nach 2maligem Umkristallisieren aus 10 Tln. Benzol/4 Tln. Petroläther (Tierkohle) schmelzen die noch schwach gelben, silbrig glänzenden Nadeln bei 159° (Braunfärbung). Die Substanz löst sich farblos in Essigester und Benzol, rotviolett in Methyl- oder Äthylalkohol.

$C_{22}H_{23}NO_3$  (349.4) Ber. N 4.01 Gef. N 4.00

#### Mit Dimethylanilin

4-[p-Dimethylamino-phenyl]- $\gamma$ -flaven (IV)<sup>7</sup>): Das Flavylum-perchlorat löst sich nach der Dimethylanilinzugabe unter Blaufärbung, wahrscheinlich infolge teilweiser Oxydation. Nach Zusatz der methanol. Natronlauge schlägt die Farbe nach Gelb um, dann kristallisieren farblose Nadeln, die sich an der Luft oberflächlich blau färben. Schmp. 127° (Lit.<sup>7</sup>): 127°).

4'-Methoxy-4-[p-dimethylamino-phenyl]- $\gamma$ -flaven: Es ist zweckmäßig, den Ansatz nach Zugabe der methanol. Natronlauge auf dem Wasserbad unter Rühren kurz zu erwärmen. Ausb. 321 mg (94 % d. Th.). Aus 25 Tln. Äthanol farblose, sich an der Luft oberflächlich blau färbende Nadeln vom Schmp. 127°.

$C_{24}H_{23}NO_2$  (357.4) Ber. C 80.65 H 6.49 Gef. C 80.77 H 6.52

Die entsprechende Umsetzung mit 4'-Dimethylamino-flavylum-perchlorat gelang nicht.

#### Mit Dibenzoylmethan

4-[Dibenzoyl-methyl]- $\gamma$ -flaven (XIIa): Zunächst löste man unter schwachem Erwärmen 1 mMol Dibenzoylmethan in 4 ccm Äthanol, kühlte dann auf 20° ab, setzte 1 mMol I und schließlich 1 mMol methanol. Natronlauge langsam unter gutem Rühren zu. Größere Ansätze (über 0.01 Mol) mißlingen. Ausb. 335 mg (78 % d. Th.). Aus 5 Tln. Essigsäure-äthylester farblose, stumpfe Nadeln vom Schmp. 144°. Die Substanz färbt sich am Licht gelb.

$C_{30}H_{22}O_3$  (430.5) Ber. C 83.69 H 5.15 Gef. C 83.94 H 4.94

4'-Dimethylamino-4-[dibenzoyl-methyl]- $\gamma$ -flaven: Analog XIIa; vollständige Umsetzung erst nach längerem Rühren. Ausb. 438 mg (93 % d. Th.). Nach 2maligem Umkristallisieren aus 30 Tln. Essigester (Tierkohle!) blaßgelbe Tafeln, Schmp. 169–171° (Dunkelfärbung). Die Substanz löst sich in unpolaren Lösungsmitteln farblos, in Äthanol schwach rotviolett (Farbe des Kations!). Spuren von Säure (auch CO<sub>2</sub>) vertiefen die Lösungsfarbe. Nach Zugabe von wenig Dibenzoylmethan wird auch die CO<sub>2</sub>-haltige äthanol. Lösung entfärbt.

$C_{32}H_{27}NO_3$  (473.6) Ber. N 2.99 Gef. N 2.99

#### Mit Cyanessigsäure-äthylester

4-[Carbäthoxy-cyan-methyl]- $\gamma$ -flaven (XII d): Nach der allgemeinen Vorschrift mit 3 mMol Cyanessigester. Das Perchlorat I geht nach Alkalizusatz unter Dunkelrotfärbung in Lösung. Nach einträglichem Stehenlassen des Ansatzes ist die Farbe weitgehend verblaßt. Man setzt dann einige Tropfen Wasser zu und erwärmt vorsichtig, bis die anfangs entstandene Trübung

<sup>41</sup>) Darstellung des 4'-Methoxy-flavylum-perchlorates: R. WIZINGER und CH. MICHAELIDIS, Helv. chim. Acta **34**, 1766 [1951], Vorschrift a).

<sup>42</sup>) 4'-Dimethylamino-flavylum-perchlorat: R. WIZINGER und CH. MICHAELIDIS, Helv. chim. Acta **34**, 1766 [1951], Vorschrift b); jedoch wurde die Kondensation des p-Dimethylamino-acetophenons (dargestellt nach A. W. NINEHAN, J. chem. Soc. [London] **1952**, 635) mit Salicylaldehyd vorteilhaft in Essigsäure-äthylester vorgenommen.

verschwunden ist. Beim Abkühlen kristallisieren 265 mg (83 % d. Th.) *XII d*. Aus 5 Tln. Benzol/5 Tln. Petroläther blaßgelbe Prismen vom Schmp. 115° (Gelbfärbung).

$C_{20}H_{17}NO_3$  (319.3) Ber. C 75.23 H 5.37 N 4.39 Gef. C 75.23 H 5.26 N 4.48

*Di-[\gamma-flavenyl-(4)]-cyanessigsäure-äthylester (IXb)*: Führt man den gleichen Versuch unter den oben angegebenen Bedingungen aus, nimmt jedoch statt 3 nur 1 mMol Cyanessigester, so erhält man ein Substanzgemisch. Aus ihm läßt sich nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther eine schwerer lösliche Verbindung vom Schmp. 175–176° abtrennen. Man erhält sie, frei von *XII d*, in einer Ausb. von 320 mg (61 % d. Th., bez. auf I), wenn man auf 2 mMol I und 1 mMol Cyanessigester in 4 mMol Äthanol 1 mMol NaOH einwirken läßt. Aus der noch rot gefärbten Reaktionslösung kristallisiert *IXb* nach wenigen Min. farblos aus. Nach 2 maligem Umkristallisieren aus 10 Tln. Essigester/20 Tln. Petroläther kurze, zu Büscheln vereinigte farblose Nadeln vom Schmp. 175–176°.

$C_{35}H_{27}NO_4$  (525.6) Ber. C 79.97 H 5.18 N 2.67 Gef. C 79.75 H 5.17 N 2.73

Durch 10 Min. langes Erhitzen von 1 mMol *IXb* mit 5 mMol Cyanessigester auf 160° wird *IXb* zu 75 % d. Th. in *XII d* übergeführt; umgekehrt setzen sich m-molare Mengen *XII d* und I in 4 ccm Äthanol nach Zugabe von 0.5 ccm 2 *n* NaOH/CH<sub>3</sub>OH zu 48 % zur Verbindung *IXb* um, wenn man das Gemisch vorsichtig bis zur Lösung der Komponenten erwärmt.

*4'-Dimethylamino-4-[carbäthoxy-cyan-methyl]-\gamma-flaven*: Darstellung analog *XII d*; das Reaktionsprodukt beginnt nach 30 Min. sich abzuscheiden. Ausb. 272 mg (75 % d. Th.). Nach 2 maligem Umkristallisieren aus 10 Tln. Essigester (Tierkohle)/20 Tln. Petroläther erhält man lange, dünne, pfirsichblütenfarbene Spieße vom Schmp. 114–115° (Dunkelfärbung). Lösungsfarbe: in Äthanol rotviolett, in unpolaren Lösungsmitteln farblos.

$C_{22}H_{22}NO_3$  (362.4) Ber. N 7.73 Gef. N 7.53

#### Mit Malonitril

*4-[Dicyan-methyl]-\gamma-flaven (XIIc)*: Zur Suspension von 1 mMol I in 2 ccm trockenem Dioxan gibt man 3 mMol Malonitril und 1 mMol Triäthylamin. Nach 2 Stdn. wird *XIIc* durch 1 ccm Wasser zunächst ölig abgeschieden und kristallisiert nach einigen Stdn. Ausb. quantitativ. Aus 5 Tln. Benzol/2 Tln. Petroläther ganz schwach gelbe, stumpfe Nadeln. Schmp. 141° (Gelbfärbung).

$C_{18}H_{12}N_2O$  (272.3) Ber. C 79.39 H 4.44 N 10.29 Gef. C 79.40 H 4.42 N 10.51

*Di-[\gamma-flavenyl-(4)]-malonsäure-dinitril (IXa)* wird analog *IXb* dargestellt. Im gleichen Maß, wie I sich löst, fällt *IXa* aus. Ausb. 350 mg (73 % d. Th.). Aus 20 Tln. Benzol/20 Tln. Petroläther farblose, sechseckige Prismen vom Schmp. 181–182°.

$C_{33}H_{22}N_2O_2$  (478.5) Ber. C 82.83 H 4.63 N 5.86 Gef. C 82.74 H 5.12 N 5.79

Hinsichtlich der Umwandlung in *XIIc* gilt das unter *IXb* Gesagte. *IXa* → *XIIc* (120°), Ausb. 83 % d. Th. *XIIc* → *IXa*, Ausb. 61 % d. Th.

#### Mit $\omega$ -Cyan-acetophenon

*4-[Benzoyl-cyan-methyl]-\gamma-flaven (XIIb)*: Man rührt 1 mMol I in die Lösung von 3 mMol  $\omega$ -Cyan-acetophenon in 2 ccm 1 mMol NaOH enthaltendem Methanol ein. Ausb. 272 mg (78 % d. Th.). Nach 2 maligem Umkristallisieren aus 10 Tln. Essigester schwach gelbe, wenig charakteristische Kristalle. Schmp. 130–132° nach Gelbfärbung ab 125°.

$C_{24}H_{17}NO_2$  (351.4) Ber. C 82.03 H 4.88 N 3.99 Gef. C 81.85 H 5.18 N 4.12

#### Mit Methylen-bis-p-tolylsulfon

*4-[Bis-p-toluolsulfonyl-methyl]-\gamma-flaven*: 1 mMol des Sulfons löst man durch 0.5 ccm 2 *n* Natriummethylatlösung in 2 ccm Methanol und setzt unter starkem Rühren 1 mMol I

zu. Nach vorübergehender Rotfärbung der Reaktionslösung fällt das Flaven farblos aus. Aus 14 Tln. Essigester farblose Rhomben, Schmp. 152–153°. Ausb. 363 mg (69 % d. Th.).

$C_{30}H_{26}O_5S_2$  (530.7) Ber. C 67.90 H 4.94 S 12.08 Gef. C 67.98 H 5.09 S 12.07

#### Mit Benzoylacetone

4-[Benzoyl-acetyl-methyl]- $\gamma$ -flaven: Benzoylacetone (1 mMol) wird zuerst in 2 ccm Äthanol gelöst, dann 1 mMol *I* zugegeben und die berechnete Menge Alkali unter Rühren zugefügt. Ausb. 266 mg (72 % d. Th.). Aus 15 Tln. Essigester 2mal umkristallisiert, erhält man farblose, rechteckige Stäbchen vom Schmp. 140–141°.

$C_{25}H_{20}O_3$  (368.4) Ber. C 81.50 H 5.47 Gef. C 81.43 H 5.75

#### Mit Nitromethan

Di-[ $\gamma$ -flavenyl-(4)]-nitromethan (IXc): Nach der allgemeinen Vorschrift erhält man mit 1 mMol Nitromethan 177 mg (75 % d. Th.) zunächst etwas schleimiges Rohprodukt; die Abscheidung setzt sofort bei der Alkalizugabe ein. Aus 20 Tln. Essigester/40 Tln. Petroläther 2mal umkristallisiert, schmelzen die farblosen, dünnen Nadeln bei 205°. Die Substanz färbt sich im Licht grünbraun.

$C_{31}H_{23}NO_4$  (473.5) Ber. C 78.62 H 4.90 N 2.96 Gef. C 78.42 H 5.19 N 3.17

### B. Umsetzungsprodukte des 2.6-Diphenyl-pyryliums<sup>43)</sup>

Alle Reaktionen werden unter den gleichen Bedingungen wie die entsprechenden Umsetzungen in der Flavylumreihe durchgeführt.

4-[Diacetyl-methyl]-2.6-diphenyl- $\gamma$ -pyran: Ausb. 196 mg (59 % d. Th.). Aus 3 Tln. Essigester (Tierkohle)/10 Tln. Petroläther farblose Nadeln, Schmp. 110–111°. Die Substanz zersetzt sich beim Aufbewahren.

$C_{22}H_{20}O_3$  (332.4) Ber. C 79.49 H 6.06 Gef. C 79.36 H 6.25

4-Nitromethyl-2.6-diphenyl- $\gamma$ -pyran: Mit 5 mMol Nitromethan erhält man nach mehrstündigem Stehenlassen des Ansatzes 281 mg (96 % d. Th.). Aus 7 Tln. Essigester/2 Tln. Petroläther farblose Stäbchen, Schmp. 151–152°. Die Substanz färbt sich am Licht braun.

$C_{18}H_{15}NO_3$  (293.3) Ber. C 73.71 H 5.16 Gef. C 73.74 H 5.28

Bis-[2.6-diphenyl- $\gamma$ -pyranyl-(4)]-nitromethan wurde entsprechend mit 0.5 mMol Nitromethan erhalten. Ausb. 223 mg (85 % d. Th.). Aus 65 Tln. Essigester (Tierkohle)/20 Tln. Petroläther mehrfach umkristallisiert, schmelzen die farblosen, schwach grünstichigen Tafeln bei 197–198° (Braunfärbung). Die Substanz färbt sich am Licht braun.

$C_{35}H_{27}NO_4$  (525.6) Ber. N 2.67 Gef. N 2.72

4-[Carbäthoxy-cyan-methyl]-2.6-diphenyl- $\gamma$ -pyran: Ausb. 316 mg (91 % d. Th.). Nach 2maligem Umkristallisieren aus 5 Tln. Essigester/8 Tln. Petroläther schmelzen die blaßgelbstichigen, fast farblosen langen Stäbchen bei 118–120°.

$C_{22}H_{19}NO_3$  (345.4) Ber. C 76.50 H 5.55 N 4.05 Gef. C 76.36 H 5.40 N 4.21

Das 4-[Dibenzoyl-methyl]-2.6-diphenyl- $\gamma$ -pyran, wie XIIa gewonnen, entsteht in einer Ausb. von 410 mg (90 % d. Th.). Die farblosen Nadeln dieses Pyrans werden an der Luft rasch gelb und gehen beim Umkristallisieren spontan in die „Dehydroverbindung“, in das 4-[Di-

<sup>43)</sup> Das hier benutzte 2.6-Diphenyl-pyrylium-perchlorat wurde aus dem Tetrachloroferrat(III) (W. DILTHEY, Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 1008 [1917]), gelöst in warmer 10-proz. Weinsäurelösung, durch Umsetzen mit Perchlorsäure gewonnen: zitronengelbe, schmale Prismen vom Schmp. 218–220° (Zers.). —  $C_{17}H_{13}ClO_5$  (332.7) Ber. Cl 10.66 Gef. Cl 10.80.

*benzoyl-methylen*]-2.6-diphenyl-pyran, über: Gelbe, rechteckige Prismen (aus 20 Tln. Essigester/10 Tln. Petroläther) vom Schmp. 194°.

$C_{32}H_{22}O_3$  (454.5) Ber. C 84.56 H 4.88 Gef. C 84.53 H 5.06

Versetzt man 1 mMol dieser „Methylenbase“ in 4 ccm warmem Eisessig mit 0.1 ccm 70-proz. Perchlorsäure, so fällt sofort unter Farbumschlag nach Hellgelb quantitativ das 4-[*Dibenzoyl-methyl*]-2.6-diphenyl-pyrylium-perchlorat: Maisgelbe, keilförmige Kristalle vom Schmp. 184–188° (Zers.).

$C_{32}H_{23}O_3[ClO_4]$  (555.0) Ber. C 69.25 H 4.18 Cl 6.39 Gef. C 69.40 H 4.47 Cl 6.68

Die Substanz läßt sich nicht unzersetzt umkristallisieren; durch Wasser oder Äthanol wird sie unter Rückbildung der „Methylenbase“ gespalten.

### C. Umsetzungsprodukte des Xanthyliumions

9-Acetonyl-xanthen (XIa): Man übergießt 1 mMol Xanthylium-perchlorat mit 1 ccm Aceton und gibt noch 1 ccm Methanol zu. Das Perchlorat löst sich, die zunächst rotbraune Lösungsfarbe hellt sich innerhalb weniger Min. auf. Beim Eindunsten kristallisiert das Xanthen aus. Nach ca. 2 Stdn. gibt man zur weitgehend verdunsteten Lösung etwas methanol. Natronlauge, saugt ab und wäscht mit Methanol/Petroläther (1:3). Ausb. 176 mg (74 % d. Th.) farblose Nadeln vom Schmp. und Misch-Schmp.<sup>29</sup> 103°. Aus der Mutterlauge können nach völligem Eindunsten weitere 60 mg gewonnen werden; Gesamtausb. nahezu quantitativ.

9-Phenacyl-xanthen (XIb): 1 mMol Xanthylium-perchlorat wird in 2 ccm Methanol gelöst und 0.25 ccm Acetophenon zugegeben. Auch hier erfolgt bald Aufhellung der ursprünglich rotbraunen Lösungsfarbe und Kristallisation des Reaktionsproduktes. Nach 2 Stdn. gibt man bis zur völligen Entfärbung der Lösung etwas methanol. Natronlauge zu. Ausb. 270 mg (89% d. Th.) farblose, dünne, oft zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmp. und Misch-Schmp. 90° (aus 30 Tln. Äthanol umkristallisiert; S. AKAGI und T. IWASHIGE<sup>29</sup>) geben den Schmp. 86–88° für das aus der Benzoyl-essigester-Verbindung durch Ketonspaltung mittels  $Ba(OH)_2$  gewonnene Präparat an).

9-[Benzoyl-phenyl-methyl]-xanthen (XIc): Zur Lösung von 1 mMol Xanthylium-perchlorat in 2 ccm Methanol gibt man 1 mMol Desoxybenzoin, in 2.5 ccm Methanol gelöst. Nach 30 Min. beginnt die Kristallisation des Reaktionsproduktes. Man läßt das Lösungsmittel verdunsten, übergießt den grünlichen Rückstand mit 1 ccm Methanol und gibt etwas methanol. Natronlauge zu, worauf die grünliche Farbe verschwindet. Ausb. nach Waschen mit kaltem Methanol 280 mg (75 % d. Th.). Aus 10 Tln. Essigester/30 Tln. Petroläther farblose Nadeln vom Schmp. 157–158°.

$C_{27}H_{20}O_2$  (376.4) Ber. C 86.15 H 5.36 Gef. C 85.94 H 5.02

### D. Verhalten gegenüber Säuren

Alle unter A. und B. beschriebenen Flavene und Pyrane werden ausnahmslos schon durch Eisessig gespalten; die Lösungen zeigen dann die Farbe der zugrundeliegenden mesomeren Oxoniumionen. — Die Lösungen der Xanthe (nach C.) in Eisessig bleiben ebenso wie die des Xanthydrols farblos. Erst nach Zusatz von Mineralsäure erscheint die gelb-orange Farbe des Xanthyliumions. Ionisierung, auch des Xanthydrols, dürfte daher in Eisessig kaum eintreten<sup>44</sup>).

4-Phenyl-flaven (VII) wird erst durch starke Säure angegriffen: Zur siedenden Lösung von 2 g VII in 20 ccm Eisessig gibt man eine Mischung von 0.9 ccm 63.5-proz. Borfluorwasserstoffsäure (aus  $H_2F_2$  des Handels und  $BF_3$  bereitet), 0.9 ccm Acetanhydrid und 8.2 ccm

<sup>44</sup>) Gegenteilige Ansicht: E. SAWICKI und V. T. OLIVERIO, J. org. Chemistry 21, 183 [1955].

Essigsäure (entspr. 0.01 Mol wasserfreier  $\text{HBF}_4$ ). Sofort färbt sich die vorher nur ganz schwach gelb gefärbte Lösung intensiv gelb. Man läßt 15 Min. kochen und versetzt die abgekühlte Lösung mit 60 ccm absol. Äther. Es fällt 1.0 g (38.4 % d. Th.) *4-Phenyl-flavylium-fluoroborat* (VIII). Aus 13 Tln. Eisessig gelbe, stumpfe Prismen vom Schmp. 184–185°.

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{OJBF}_4$  (370.2) Ber. C 68.13 H 4.08 Gef. C 68.23 H 4.22

Aus dem ätherisch-essigsuren Filtrat von VIII wurden nach mehrmaligem Ausschütteln mit Wasser und Hydrogencarbonatlösung 1.13 g eines noch nicht aufgeklärten Nebenproduktes isoliert. Aus 7 Tln. Essigester/15 Tln. Petroläther farblose, kurze Stäbchen oder Sternchen vom Schmp. 141–142°. — Die Ausb. an VIII bleibt die gleiche, wenn der Versuch unter luftfreier Kohlensäure ausgeführt wird. — Mit 1 ccm 70-proz. Perchlorsäure statt mit  $\text{HBF}_4$  erhält man unter den gleichen Bedingungen 1.35 g (50 % d. Th.) *4-Phenyl-flavylium-perchlorat* vom Schmp. 217–218<sup>5)</sup> und 0.81 g des Nebenproduktes vom Schmp. 141–142°. — Die Bildung von molekularem Wasserstoff konnte in allen Fällen nicht nachgewiesen werden, jedoch wird eine siedende Eisessiglösung von Methylenblau oder Indigo durch VII nach Zusatz von  $\text{HClO}_4$  oder  $\text{HBF}_4$  reduktiv entfärbt.

### E. Dehydrierungen von Flavenen vom Typ XII

Bewährt hat sich folgende allgemeine Dehydrierungsmethode: Jeweils 5 mMol der Verbindungen XII werden in 30 ccm Dimethylformamid gelöst und auf 0° abgekühlt. 0.525 g (3.3 mMol) fein gepulvertes Kaliumpermanganat werden in 30 ccm vorher im Kältegemisch gekühltem Dimethylformamid durch 10 Min. langes Schütteln (Kühlen mit Eiswasser) gelöst. Die beiden so bereiteten Lösungen werden vereinigt und bei 0° über Nacht stehengelassen. Dann läßt man den Ansatz in ca. 1 l Wasser einfließen und löst die Mangandioxydausscheidung durch Zugabe von 100 ccm 3-proz. Wasserstoffperoxyd und 50 ccm Eisessig. — Bei Raumtemperatur reagiert Kaliumpermanganat nach langsamer Selbsterwärmung heftig mit Dimethylformamid; bei 0° aufbewahrte Lösungen sind einige Tage ohne Zersetzung haltbar.

*4-[Dibenzoyl-methylen]-flaven (XIIIa)*: Nach Zersetzung des Mangandioxyds verbleibt ein dunkelgelber Niederschlag; er wird auf Ton abgepreßt und getrocknet. Der Rückstand wird in 30 ccm siedendem Äther gelöst und die filtrierte Lösung im offenen Becherglas stehengelassen. Beim Verdunsten des Äthers kristallisieren zunächst 410 mg eines roten Produktes (21 % d. Th.), dann scheidet sich eine gelbweiße Substanz ab, aus der bei weiterem Umkristallisieren nur unverändertes Ausgangsmaterial isoliert werden konnte. Aus dem ersten Anteil erhält man nach 2 maligem Umkristallisieren aus 8 Tln. Eisessig oder 40 Tln. Essigester ziegelrote, glitzernde Rhomben vom Schmp. 173°.

$\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_3$  (428.5) Ber. C 84.09 H 4.71 Gef. C 84.20 H 4.95

Gibt man zur tiefroten, warmen Lösung von 1 mMol XIIIa in 4 ccm Eisessig 0.1 ccm 70-proz. Perchlorsäure, so schlägt die Lösungsfarbe nach Gelborange um, und das *4-[Dibenzoyl-methyl]-flavylium-perchlorat* (XIV) kristallisiert in nahezu quantitativer Ausb. aus: Tiefgelbe, rautenförmige Kristalle vom Schmp. 167° (Zers.).

$\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{ClO}_4$  (529.0) Ber. C 68.11 H 3.91 Cl 6.70 Gef. C 68.13 H 4.14 Cl 6.74

Die Substanz läßt sich aus Eisessig/Perchlorsäure nicht unzersetzt umkristallisieren; durch Wasser oder Äthanol wird sie unter Rückbildung der „Methylenbase“ (XIIIa) zerlegt.

*4-[Benzoyl-cyan-methylen]-flaven (XIIIb)*: Die auf Ton abgepreßten und getrockneten gelben Flocken von XIIIb werden aus 20 ccm Eisessig umkristallisiert: 750 mg (43 % d. Th.) etwas grünstichiges Produkt, das, aus 85 Tln. Essigester nochmals umkristallisiert, eigelbe, filzige, lange Spieße vom Schmp. 185° bildet.

$\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{NO}_2$  (349.4) Ber. C 82.50 H 4.33 N 4.01 Gef. C 82.80 H 4.35 N 4.10



4-[Dicyan-methylen]-flaven (XIIIc): Nach der Zersetzung des Mangandioxyds verbleibt eine gelbe klumpige Masse, die abgetrennt wird. Die wäbr. Lösung enthält noch etwas XIIIc kolloidal gelöst und wird, da sie schwer filtrierbar ist, 2 mal mit 200 ccm Äther extrahiert. Der getrocknete Rückstand der äther. Lösung wird zusammen mit der schon abgetrennten Masse aus 5 ccm Eisessig umkristallisiert: 620 mg (46 % d. Th.) sattgelbe, säbelförmige Kristalle vom Schmp. 179–180°.

$C_{18}H_{10}N_2O$  (270.3) Ber. C 79.98 H 3.73 N 10.37 Gef. C 79.70 H 3.93 N 10.07

4-[Carbäthoxy-cyan-methylen]-flaven (XIIIId): Der nach der Zersetzung des Mangandioxyds verbliebene gelbe Niederschlag wird auf Ton abgepreßt, getrocknet, in 8 ccm heißem Eisessig gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von 2 ccm Wasser ausgefällt: 700 mg (44 % d. Th.). Aus 11 Tln. Essigester/4 Tln. Petroläther zitronengelbe, rechteckige Nadeln vom Schmp. 160°.

$C_{20}H_{15}NO_3$  (317.3) Ber. C 75.70 H 4.76 N 4.42 Gef. C 75.68 H 4.64 N 4.43

### F. Oxydative Kupplungen

4-[p-Amino-phenyl]-flavylum-perchlorat (XV): Eine Lösung von 1 mMol I in 5 ccm Eisessig wird mit 0.09 ccm (1 mMol) frisch dest. Anilin versetzt und einige Min. gekocht. Aus der violett gefärbten Lösung fällt nach Zusatz von 15 ccm absol. Äther das dunkelviolette Reaktionsprodukt aus; es setzt sich am Gefäßrand klebrig fest. Man dekantiert von der nur noch schwach gefärbten Flüssigkeit und kocht den Rückstand mit 10 ccm 20-proz. Perchlorsäure, wobei die violette Ausscheidung bis auf einen schwarzen amorphen Anteil sich mit schwach gelber Farbe löst. Aus der filtrierten Lösung kristallisieren 100 mg des Diperchlorates XVI in gelben Nadeln. Sie werden aus 15 Tln. 33-proz. Perchlorsäure umkristallisiert und mit wenig absol. Äther gewaschen. Ausb. 85 mg (17 % d. Th.) gelbe rechteckige Tafeln, die sich zwischen 160 und 180° zersetzen. Die Substanz ist sehr hygroskopisch.

$C_{21}H_{17}NO](ClO_4)_2$  (498.3) Ber. Cl 14.23 N 2.81 Gef. Cl 14.37 N 3.03

Die gelben Tafeln des Diperchlorates XVI wandeln sich bei der Berührung mit wenig Wasser pseudomorph in das violette Monoperchlorat XV um. Zur präparativen Darstellung von XV aus XVI verfährt man besser wie folgt: 1 g XVI wird mit 25 ccm absol. Äthanol übergossen, kurz geschüttelt, die blauviolette Lösung abgegossen und der grünviolette Rückstand aus 150 ccm Eisessig umkristallisiert. Die erst mit wenig Eisessig, dann mit 20 ccm absol. Äther gewaschenen „messingglänzenden“ Spieße schmelzen bei 232° (Zers.). Ausb. 420 mg (52 % d. Th., bez. auf XVI bzw. 11 % d. Th. bez. auf I).

$C_{21}H_{16}NO]ClO_4$  (397.8) Ber. Cl 8.72 N 3.52 Gef. Cl 8.50 N 3.48

2,6-Diphenyl-4-[p-dimethylamino-phenyl]-pyrylium-perchlorat: Eine Lösung von 0.01 Mol 2,6-Diphenyl-pyrylium-perchlorat in 50 ccm Acetanhydrid wird mit 0.03 Mol (3.8 ccm) Dimethylanilin kurz aufgeköcht. Aus der sich blauviolett färbenden Lösung kristallisieren beim Abkühlen 1.61 g (36 % d. Th.) blaugrüne Stäbchen, die sich in Äthanol violett lösen und bei 300° noch nicht geschmolzen sind.  $\lambda_{\max}$  der alkoholischen Lösung liegt, wie WIZINGER<sup>38)</sup> angibt, bei 540 m $\mu$ . — Dieses Pyryliumsalz wurde nach dem Verfahren von K. DIMROTH<sup>14)</sup> mit Nitromethan zum 2,6-Diphenyl-4-[p-dimethylamino-phenyl]-nitrobenzol umgesetzt: Aus 15 Tln. Äthanol sattgelbe, lange Spieße vom Schmp. 161–162°.

$C_{26}H_{22}N_2O_2$  (394.5) Ber. C 79.15 H 5.62 N 7.10 Gef. C 79.20 H 6.31 N 7.36