

stand wurde durch Sublimation i. Vak. und Umkristallisieren aus Benzol gereinigt. Ausbeute unter 10 %. Derbe, farblose Spieße, Schmp. 154°.

$C_{13}H_{10}N_4$ (222.2) Ber. C 70.24 H 4.52 N 25.24 Gef. C 70.10 H 4.45 N 24.95

Katalase- und Peroxydase-Messung nach W. LANGENBECK⁷⁾.

⁷⁾ Die organischen Katalysatoren und ihre Beziehungen zu den Fermenten, 2. Aufl., Springer-Verlag, Heidelberg 1949, S. 125.

KARL DIMROTH und GERALD NEUBAUER

Reaktionen mit Pyryliumsalzen, III¹⁾

Aromatische Verbindungen aus 2.4.6-Triphenyl-pyrylium-fluoroborat und Benzyl-lithium, Acetessigester, Acetylaceton und Cyanessigester

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

(Eingegangen am 15. April 1959)

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. Stefan Goldschmidt in Verehrung
zu seinem 70. Geburtstag gewidmet

2.4.6-Trisubstituierte Pyryliumsalze lassen sich mit geeigneten Carbanionen in aromatische Verbindungen überführen. In Analogie zu der früher beschriebenen Reaktion mit Metallsalzen des Nitromethans, wobei Derivate des Nitrobenzols entstehen, werden mit Benzyl-lithium Derivate des Biphenyls, mit Acetessigester substituierte Benzoesäureester, mit Acetylaceton substituierte Acetophenone und mit Cyanessigester substituierte aromatische Nitrile erhalten.

Bei der Umsetzung von 2.4.6-trisubstituierten Pyryliumsalzen, wie 2.4.6-Trimethyl-pyrylium-perchlorat, 2.4.6-Triphenyl-pyrylium-fluoroborat oder anderen aryl-alkyl-substituierten Pyryliumsalzen mit Nitromethan entstehen in Gegenwart stark basischer Kondensationsmittel in meist guter Ausbeute 2.4.6-trisubstituierte Derivate des Nitrobenzols. Das Verfahren eignet sich zur Darstellung bisher schwer oder nicht zugänglicher aromatischer Verbindungen, erlaubt zudem Rückschlüsse über die Konstitution bestimmter, sonst schwer aufklärbarer, aromatischer Verbindungen²⁾. Einige der auf diesem Wege zugänglichen aromatischen Verbindungen sind besonders interessant, weil man aus ihnen eine neue Klasse von *Sauerstoff-Radikalen* herstellen kann, die sich nicht nur durch ihre ungewöhnliche Stabilität³⁾, sondern durch eine Reihe von Reaktionen⁴⁾ wesentlich von ähnlichen Radikalen unterscheiden.

¹⁾ II. Mitteil.: K. DIMROTH, G. NEUBAUER, H. MÖLLENKAMP und G. OOSTERLOO, Chem. Ber. **90**, 1668 [1957]; I. Mitteil.: K. DIMROTH, G. BRÄUNIGER und G. NEUBAUER, Chem. Ber. **90**, 1634 [1957]; K. DIMROTH und G. BRÄUNIGER, Angew. Chem. **68**, 519 [1956].

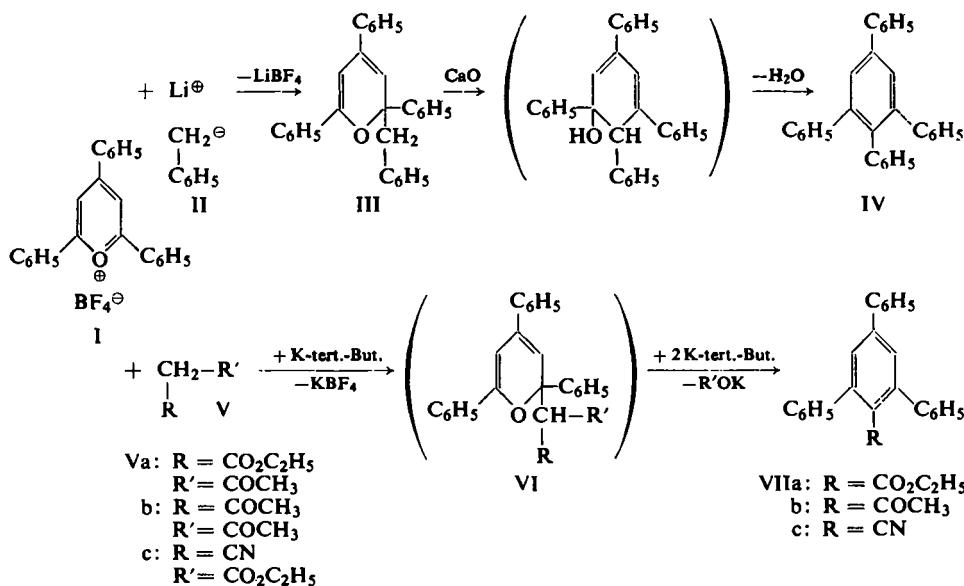
²⁾ M. SAURE, Dissertat. Univ. Marburg 1959.

³⁾ K. DIMROTH und G. NEUBAUER, Angew. Chem. **69**, 95 [1957]; K. DIMROTH, F. KALK und G. NEUBAUER, Chem. Ber. **90**, 2058 [1957].

⁴⁾ K. DIMROTH, F. KALK, R. SELL und K. SCHLÖMER, Liebigs Ann. Chem. **624**, 51 [1959].

Die Umwandlung von Pyryliumsalzen in aromatische Verbindungen lässt sich auch mit anderen Reaktionspartnern durchführen, die, ähnlich wie das Nitromethan, im basischen Medium sich als Carbanion an das α -C-Atom des Pyryliumsalzes addieren können⁵⁾, eine Addition, die ganz der Pseudobasen-Bildung aus Pyryliumsalzen und Hydroxylionen entspricht. Trägt nun das als Anion addierte C-Atom noch zwei reaktionsfähige Wasserstoffatome, so kann unter den Reaktionsbedingungen ohne weiteres Addition an die als Enolätherbrücke verkappte Carbonylgruppe erfolgen und in der letzten Phase unter Wasserabspaltung der aromatische Ring entstehen. Läßt man z. B. Benzyl-lithium (II)^{*)} auf 2.4.6-Triphenyl-pyrylium-fluoroborat (I) einwirken, so kann man die der Pseudobase entsprechende Additionsverbindung III als kristallisierte Zwischenverbindung fassen.

Erhitzt man das α -Pyran III mit Calciumoxyd, so erzwingt man auch hier die Kondensation zum aromatischen Ring und erhält 1,2,3,5-Tetraphenyl-benzol (IV).



Es ist aber durchaus nicht notwendig, daß das Primärraddukt im Sinne der Formel III an dem anionisch addierten Kohlenstoffatom bereits die beiden für die Bildung des Benzolringes erforderlichen Wasserstoffatome trägt. Man kann auch ein Carbanion addieren, das nur noch *ein* reaktionsfähiges Wasserstoffatom trägt, außerdem aber einen Rest, der ohne Mitnahme des Elektronenpaars – kationisch – während der Reaktion abgespalten werden kann. Drei Beispiele werden hier gebracht: Die Umsetzung von I mit Acetessigester (Va), mit Acetylaceton (Vb) und mit Cyanessigester (Vc). In den beiden ersten Fällen wird während der Reaktion der *Acetyl*-Rest entfernt, man erhält dementsprechend 2.4.6-Triphenyl-benzoësäureester (VIIa) bzw.

5) K. DIMROTH und G. NEUBAUER, Angew. Chem. 69, 95, 720 [1957].

^{*) Anm. b. d. Korr.: Ebenso, aber einfacher verläuft die Reaktion mit Mg-organischen Verbindungen, K. WOLF, Diplomarb. Univ. Marburg 1959.}

2.4.6-Triphenyl-acetophenon (VIIb). Setzt man jedoch mit Cyanessigester um, so wird — anders als bei der Reaktion mit Acetessigester — der *Carboxyl*-Rest abgespalten, und es entsteht 2.4.6-Triphenyl-benzonitril (VIIc), eine interessante Schlüsselsubstanz zur Herstellung zahlreicher weiterer Derivate des *symm.* Triphenylbenzols²⁾.

Setzt man I aber mit Malonester oder mit Malodinitril um, so nimmt die Reaktion einen andersartigen Verlauf⁶⁾, da hier die Abspaltung eines Carboxylrestes oder eines Cyanrestes (als Kation!) kaum möglich ist.

2.4.6-Triphenyl-benzoësäure und ihr Methylester sowie 2.4.6-Triphenyl-acetophenon (VIIb) waren bereits von E. P. KOHLER und L. W. BLANCHARD⁷⁾ dargestellt worden, ohne daß allerdings ein sicherer Beweis für ihre Konstitution erbracht wurde. Die Autoren bromierten *symm.* Triphenylbenzol und erhielten hierbei in guter Ausbeute ein krist. Monobromprodukt, das sich in eine Grignard-Verbindung überführen ließ. Aus den Eigenschaften der bei ihrer Umsetzung mit Kohlendioxyd bzw. mit Acetylchlorid entstehenden Carbonsäure bzw. des Methylketons schlossen sie, daß die Bromierung im zentralen Kern stattgefunden hat. Die Identität der von KOHLER und BLANCHARD erhaltenen Verbindungen mit den unsrigen beweist jetzt die Richtigkeit ihrer Vermutungen.

Tatsächlich läßt sich nach M. SAURE²⁾ aus 1-Nitro-2.4.6-triphenyl-benzol, dessen Konstitution völlig gesichert ist¹⁾, durch Reduktion, Diazotierung und Umsetzung nach Sandmeyer sowohl das KOHLERSCHE 2.4.6-Triphenyl-brombenzol als auch das in dieser Arbeit erstmals beschriebene 2.4.6-Triphenyl-benzonitril (VIIc) gewinnen. Damit ist die Konstitution aller dieser Triphenylbenzol-Derivate auf mehreren Wegen sicher bewiesen.

Wir danken dem FONDS DER INDUSTRIE und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für die Unterstützung unserer Arbeiten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. 1.2.3.5-Tetraphenyl-benzol (IV)

a) Zu einer Suspension von 36 g 2.4.6-Triphenyl-pyrylium-fluoroborat (I) in 500ccm absol. Äther läßt man unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luft eine Lösung von 7 g Benzyl-lithium in Äther unter heftigem Rühren zutropfen. Man benutzt hierzu einen Tropftrichter mit Fritte, bei dem man die Lösung von oben her durch einen Überdruck von Stickstoff in das Reaktionsgefäß drückt.

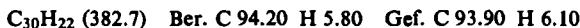
Das Reaktionsgemisch färbt sich vorübergehend rötlich. Man erhitzt 45 Min. unter Rückfluß, saugt vom gebildeten Lithium-fluoroborat und nicht umgesetzten Pyryliumsalz ab, engt das Filtrat auf etwa 1/3 ein und trennt weiter ausgefallene Salze ab. Beim Aufbewahren über Nacht scheiden sich farblose Kristalle (10g, 35% d. Th.) ab, die wiederholt vorsichtig aus Äther umkristallisiert werden: Schmp. 142—144°. Sie sind an der Luft im Dunkeln ziemlich beständig, werden aber am Licht und durch Wärme alsbald unter Gelbfärbung zersetzt. Mit Perchlorsäure entsteht eine stark fluoreszierende Lösung, mit Lauge entsteht eine rote Farbe. Die Analyse zeigt, daß die *Anlagerungsverbindung III* vorliegt.



⁶⁾ K. DIMROTH und G. NEUBAUER, Chem. Ber. 92, 2046 [1959], nachstehend.

⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. 57, 367 [1935].

b) 1 g *III* wird mit 1 g CaO gut verrieben und vorsichtig verschmolzen, dann 3 Min. bis zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen verröhrt man mit Äther. Hierbei löst sich das *Tetraphenylbenzol IV* heraus. Man kristallisiert es nach dem Abdampfen des Äthers aus Isopropylalkohol oder Eisessig um. Ausb. 0.3 g (30% d. Th.), farblose Kristalle vom Schmp. 217–218°.



2. 2.4.6-Triphenyl-benzoësäure

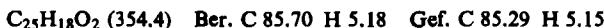
a) *2.4.6-Triphenyl-benzoësäure-äthylester (VIIa)*: In einem 1-l-Dreihalskolben suspendiert man unter Feuchtigkeitsausschluß 40 g trockenes *I* in 150ccm absol. tert.-Butanol und versetzt rasch unter starkem Rühren mit einer Mischung von *Kalium-acetessigester* in tert.-Butanol, hergestellt aus einer Lösung von 3.9 g Kalium in 150ccm absol. tert.-Butanol und 13 g frisch destilliertem Acetessigester.

Das Reaktionsgemisch färbt sich blutrot. Man kocht noch etwa 1 Stde. unter Rückfluß und ständigem Rühren; hierbei wird die Mischung allmählich braunrot. Dann trennt man die noch heiße Lösung vom Kalium-fluoroborat durch rasches Absaugen; den Niederschlag wäscht man mit Methanol. Die vereinigten Lösungen versetzt man dann unter Rühren allmählich mit einer Lösung von 5.6 g Natriumhydroxyd in 140ccm Wasser, kocht danach 1 Stde. auf dem Wasserbad und läßt schließlich erkalten. Hierbei scheiden sich etwa 30 g eines dickflüssigen Öls ab. Es wird zweimal mit Wasser ausgekocht, getrocknet und in 270ccm heißem Alkohol gelöst. Beim Abkühlen bilden sich 12 g (32% d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 93–94°.

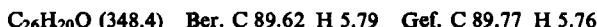


Aus der Mutterlauge läßt sich *2.4.6-Triphenyl-pyranol-(2)* isolieren.

b) *2.4.6-Triphenyl-benzoësäure*: 1.9 g des obigen Esters werden 3 Stdn. mit 50ccm 30-proz. methanol. Kalilauge unter Rückfluß gekocht. Nach einigen Stdn. versetzt man mit 100ccm Wasser und schüttelt mit Äther durch. Der Ätherauszug wird verworfen. Man säuert dann an und schüttelt erneut mit Äther aus. Aus der Ätherlösung gewinnt man nach dem Eindampfen und Umkristallisieren aus Benzol oder Eisessig farblose Nadeln vom Schmp. 256–257° (1.3 g, 74% d. Th.).



3. *2.4.6-Triphenyl-acetophenon (VIIb)* wird wie *VIIc* dargestellt; anstelle des Cyanessigesters werden 10 g *Acetylaceton* eingesetzt. Ein Teil des *Acetophenons VIIb* scheidet sich aus dem Filtrat vom Kalium-fluoroborat beim Aufbewahren über Nacht aus. Ein zweiter Teil wird durch Ätherextraktion des Filtrates gewonnen. Nach dem Umkristallisieren aus 130ccm Alkohol werden insgesamt 24.4 g vom Schmp. 125–126° (70% d. Th.) erhalten.



4. *2.4.6-Triphenyl-benzonitril (VIIc)*: Eine wie bei 2. durch Umsetzung von 11.3 g frisch destilliertem *Cyanessigester* mit einer Lösung von 3.9 g Kalium und 250ccm tert.-Butanol hergestellte dicke Suspension läßt man heiß durch einen Tropftrichter mit weitem Rohr zu einer Suspension von 39.6 g *I* in 200ccm tert.-Butanol fließen. Der Kolbeninhalt färbt sich hierbei vorübergehend rotviolett. Man kocht 1 Stde. unter Rückfluß, saugt heiß vom abgeschiedenen KBF_4 ab und läßt erkalten. Das *Nitril VIIc* fällt aus dem Filtrat in farblosen Nadeln aus, die aus 200ccm 50-proz. Methanol/Wasser umkristallisiert werden. Einen weiteren Anteil des rein bei 166–167° schmelzenden Nitrils erhält man aus dem Filterrückstand, indem man das KBF_4 durch Auskochen mit Wasser entfernt. Ausb. 27 g (81% d. Th.).

