

ihrem Absorptionsspektrum eine „ungehinderte“ cis-Form; ihr starker cis-peak macht es wahrscheinlich, dass cis-Konfiguration an der mittelständigen Doppelbindung vorliegt.

Die trans-Form absorbiert in CS₂ ca. 10 m μ längerwellig als das entsprechende 1,18-Diphenyl-3,7,12,16-tetramethyl-octadecanonaen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

225. Untersuchungen in der Benztrropylium-Reihe.

I. Das 2',3',4'-Tetramethoxy-benztrropylium-Kation

von W. H. Schaeppi¹⁾, R. W. Schmid, E. Heilbronner und A. Eschenmoser.

(13. X. 55.)

Im Cycloheptatrienylium-(= Tropylium)-Kation,



dem Stammkörper der Troponverbindungen, liegt ein nichtalternierendes, aromatisches System vor. Dieser Klasse von Aromaten kommt vom theoretischen Standpunkt aus ein besonderes Interesse zu, da in ihnen, bedingt durch das Fehlen gewisser kombinatorischer Symmetrien in den beschreibenden MO's, gegenüber den benzenoiden Aromaten ein allgemeinerer Fall eines π -Elektronensystems vorliegt.

Die Aromatizität des Tropylium-Kations war bereits 1938 von E. Hückel²⁾ auf Grund MO-theoretischer Überlegungen postuliert worden; diese Voraussage hat in den letzten Jahren, vorab in den Ergebnissen der Chemie der Tropolon- und Troponverbindungen³⁾ und schliesslich in der Synthese des Tropylium-Kations selbst⁴⁾, ihre experimentelle Bestätigung gefunden.

Ausgedehnte Untersuchungen über die Eigenschaften von Tropylium-Verbindungen erfolgten bisher zum überwiegenden Teil an Abkömmlingen des monocyclischen Grundsystems. Vom Standpunkt der Theorie aus ist nun auch das Studium der polycyclischen Vertreter von Interesse, da daraus zusätzliche Beiträge zur Kenntnis des

¹⁾ Vgl. W. H. Schaeppi, Diss. ETH., Zürich 1955.

²⁾ E. Hückel, Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen, Berlin 1938, S. 71—85.

³⁾ Vgl. die zusammenfassende Darstellung von P. L. Pauson, „Tropones and Tropolones“ in Chem. Rev. **55**, 9 (1955).

⁴⁾ W. v. E. Doering & L. H. Knox, J. Amer. chem. Soc. **76**, 3203 (1954); H. G. Dauben & D. L. Pearson, Abstr. of Papers, Amer. chem. Soc. Meeting **1954**, 18 O; M. J. S. Dewar & R. Pettit, Chemistry & Ind. **1955**, 199.

Tropylium-Systems zu erwarten sind, ähnlich wie z. B. das Studium der klassischen, polycyclischen Aromaten zur Vertiefung unseres Verständnisses des aromatischen Zustandes bei alternierenden Systemen beigetragen hat.

In diesem Sinne haben wir eine Anzahl von Verbindungen der Benzotropylium-Reihe untersucht; die Ergebnisse dieser Arbeiten werden im folgenden in einer Reihe von Abhandlungen mitgeteilt.

Der vorliegende erste Teil behandelt von einem eher präparativen Gesichtspunkt aus einen leicht zugänglichen, substituierten Vertreter dieses Systems, das 2',3',4',4-Tetramethoxy-benzotropylium-Kation. Im Zuge präparativ orientierter Arbeiten hatten wir vor einiger Zeit festgestellt, dass das Reaktionsprodukt der LiAlH_4 -Reduktion von Purpurogallin-tetramethyläther beim Kontakt mit verd. Mineralsäuren tiefrot gefärbte, wässrige Lösungen bildet, von denen angenommen werden konnte, dass in ihnen das erwähnte substituierte Benzotropylium-Kation enthalten ist¹⁾. Im Anschluss daran haben wir nun zum Nachweis der Existenz und zur Feststellung der Eigenschaften dieses Kations einige zusätzliche Untersuchungen angestellt.

Wird Purpurogallin-tetramethyläther (I) mit einem Überschuss von LiAlH_4 bei 0° reduziert und das Reaktionsgemisch unter Ausschluss von Säure aufgearbeitet, so kann in Ausbeuten bis zu 90% eine einheitliche Dihydroverbindung $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_5$ in Form von wasserunlöslichen, bei 88° schmelzenden Kristallen isoliert werden. Dieser Verbindung muss auf Grund der Entstehungsweise und ihrer charakteristischen Eigenschaften die Konstitution des 2',3',4',4-Tetramethoxy-benzocycloheptatrien-(1,4,6)-ols-(3) II zuerteilt werden; im Ultraviolettspektrum findet sich ein Absorptionsmaximum bei 298 m μ (4,09)²⁾ (vgl. Fig. 1) und im Infrarot die Absorptionsbande der Hydroxylgruppe bei 3500 cm⁻¹ (vgl. exp. Teil); nach *Zerevitinoff* sind ein aktives Wasserstoffatom und nach *Zeisel* vier Methoxylgruppen nachweisbar. Vor allem ist ihr charakteristisches Verhalten gegenüber Säuren bemerkenswert; die farblose Substanz löst sich sehr leicht in Ameisensäure, Essigsäure oder allgemein in verdünnten, wässrigen Säuren ($\text{pH} \approx 2$) mit tiefroter Farbe. Wie im besonderen die Resultate der in den nachfolgenden Abschnitten zu besprechenden physico-chemischen Messungen zeigen, liegen in solchen Lösungen Salze des 2',3',4',4-Tetramethoxy-benzotropylium-Kations (III) vor. Als Salze dieses Kations sind auch die charakteristischen roten, kristallinen Produkte zu betrachten, die durch Umsetzung des Alkohols II mit Pikrinsäure und mit Platinchlorwasserstoffsäure erhalten werden; die aus den Elementaranalysen abgeleiteten Bruttoformeln $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_{11}\text{N}_3$

¹⁾ *A. Eschenmoser & H. H. Rennhard, Helv.* **36**, 290 (1953).

²⁾ Die den Wellenlängen (in m μ) jeweils in Klammern beigefügten Werte bedeuten den $\log E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}$ des betreffenden Maximums ($\log E_{1\text{cm}}^{1\text{m}} = \log D - \log C - \log L$; D = optische Dichte, C = Konzentration in Mol/l und L = Schichtdicke in cm).

und $C_{30}H_{34}O_8Cl_6Pt$ dieser bei 147° bzw. 178° unter Zersetzung schmelzenden Derivate zeigen, dass die erwähnten Umsetzungen mit der Elimination von einem Äquivalent Wasser verbunden sind, d. h. dass sich dabei der Alkohol II als einsäurige Pseudobase verhält¹⁾.

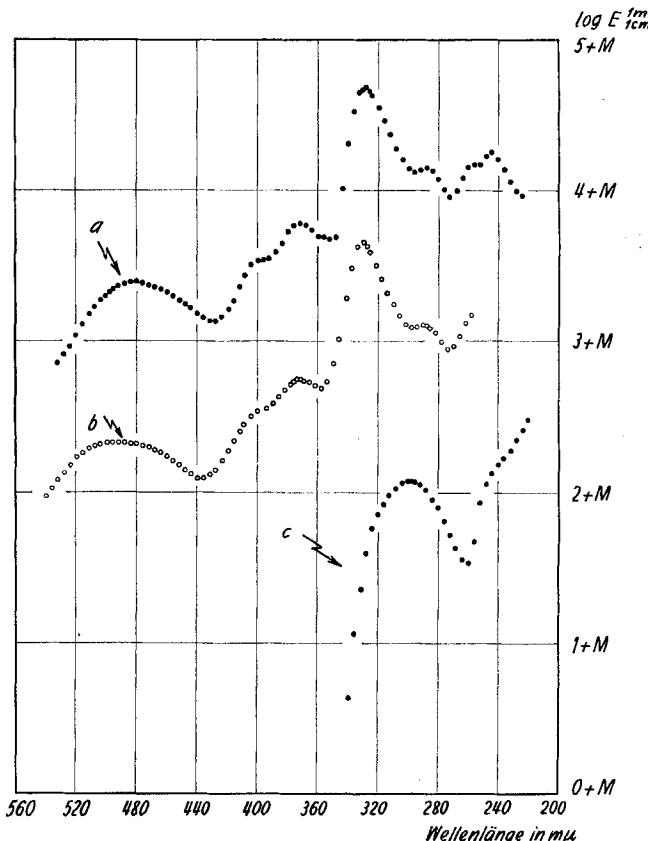


Fig. 1.

Absorptionsspektrum der Pseudobase III. (Die angegebenen Spektren sind gegeneinander, entsprechend dem Parameter M, um je eine Einheit in $\log E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}$ verschoben.)

Lösungsmittel: Schwefelsäure 25-proz.: Spektrum a, $M = 0$.

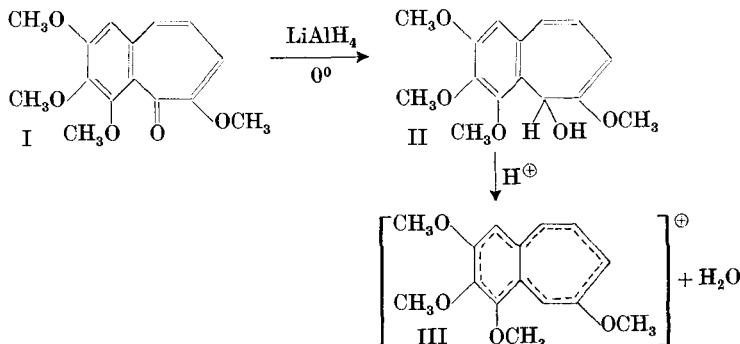
Ameisensäure: Spektrum b, $M = 1$.

Äthylalkohol 96-proz.: Spektrum c, $M = 2$.

In Fig. 1 und Tab. 1 sind die Absorptionsspektren der in Äthylalkohol, 99-proz. Ameisensäure und 25-proz. wässriger Schwefelsäure gelösten Pseudobase II im Spektralbereich von $220 - 600 \text{ m}\mu$

¹⁾ Bei der Umsetzung des Carbinols II mit Phenylisocyanat in Benzol entsteht ein kristallines Derivat, welches infolge seiner leichten Zersetzlichkeit nicht rein erhalten wurde. Auf Grund der charakteristischen roten Farbe dieses Produktes ist anzunehmen, dass es sich dabei nicht um das normale Phenylurethan, sondern um das Phenylcarbaminat des Kations III handelte.

dargestellt. Der extreme Unterschied der Spektren in saurer Lösung gegenüber demjenigen in Äthylalkohol demonstriert in eindrücklicher Weise die tiefgreifende Veränderung des chromophoren Systems, die bei der Auflösung des Alkohols II in Säure statthat. Gemäss der



Formulierung II → III sind die Spektren in Ameisensäure und Schwefelsäure dem Kation III zuzuordnen; eine solche Zuordnung steht im Einklang mit den Feststellungen über das UV.-Spektrum des unsubstituierten Benzotropylium-Kations¹⁾.

Tabelle 1.
Absorptionsspektren der Pseudobase II²⁾.

Lösungsmittel	Maxima							
	³⁾	1	2	3	4	5	6	7
Schwefelsäure ⁴⁾ 25-proz.	λ_{\max} $\log E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}$	480 3,38	(399) (3,53)	372 3,78	329 4,68	288 4,15	(257) 4,16	244 4,24
Ameisensäure ⁴⁾ 99-proz.	λ_{\max} $\log E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}$	491 3,31	(398) (3,54)	373 3,75	331 4,66	290 4,11		
Äthylalkohol 96-proz.	λ_{\max} $\log E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}$	299 4,08	(234) (4,3)					

Einen direkteren Hinweis für die Richtigkeit der Formulierung II → III lieferte die Messung der spezifischen Leitfähigkeit von Lösungen des Alkohols II in 99-proz. Ameisensäure.

In wasserfreier Ameisensäure liegen schwache Basen B ($pK_{BH^+} < 1$) völlig in Form ihrer konjugaten Säure BH^+ vor, so dass solche Lösungen gegenüber der wasserfreien Ameisensäure eine zusätzliche,

¹⁾ H. H. Rennhard, E. Heilbronner & A. Eschenmoser, Chemistry and Ind. 1955, 415.

²⁾ Wellenlängen in m μ . Werte in Klammern beziehen sich auf Banden, die nur als Schulterstelle erkennbar sind.

³⁾ Fehler in den Wellenlängen: $\pm 0,5$ m μ . Fehler in $\log E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}$: $\pm 0,05$.

⁴⁾ Bei der Berechnung des $\log E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}$ wurde das Molgewicht 278,3 der Pseudobase, nicht jenes des sich bildenden Kations III von 261,3 verwendet.

spezifische Leitfähigkeit aufweisen. Dabei werden rund $\frac{4}{5}$ des Stromtransportes durch jene Formiat-Anionen übernommen, die entsprechend der Gleichung



durch eine n -säurige Base gebildet werden¹⁾). Trägt man nun die spezifischen Leitfähigkeiten α von verdünnten Lösungen verschiedener Basen B in Funktion der Konzentration [B] auf, so erhält man Kurven, deren Steigung im linearen Teil im wesentlichen einzig durch die Wertigkeit der Basen B bestimmt wird. Dadurch ergibt sich eine Gruppierung der Leitfähigkeitskurven entsprechend der Wertigkeit n. In dem hier interessierenden Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass sich Wasser in 99-proz. Ameisensäure und im untersuchten Konzentrationsgebiet nicht als Base verhält ($n = 0$). (Vgl. Fig. 2.)

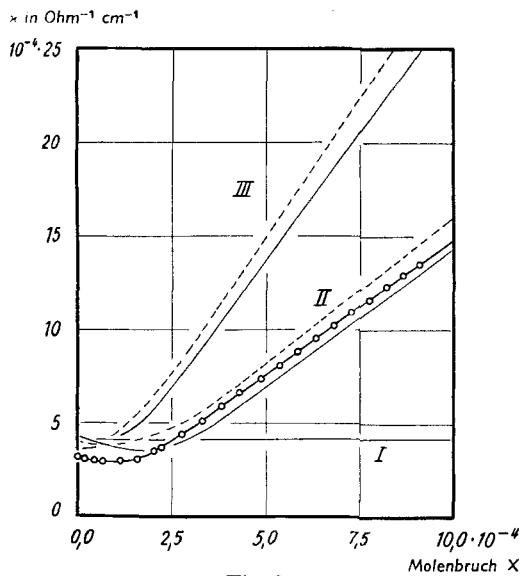


Fig. 2.

Spezifische Leitfähigkeiten in 99-proz. Ameisensäure.

- I: — Wasser.
- II: — Anilin, - - - Triethylamin,
○—○—○ Pseudobase II.
- III: — p-Phenylenediamine, - - - Äthyldiamine.

In Fig. 2 ist die spezifische Leitfähigkeit α von Lösungen der Pseudobase II in Funktion der Konzentration x (in Molenbruch) aufgetragen (vgl. Tab. 3 des experimentellen Teils). Zum Vergleich sind die entsprechenden Kurven einer Reihe repräsentativer Basen mit in die Fig. 2 einbezogen worden²⁾. Wie aus der Fig. 2 und den in

¹⁾ H. I. Schlesinger & E. N. Bunting, J. Amer. chem. Soc. **41**, 1934 (1919).

²⁾ Pl. A. Plattner, E. Heilbronner & S. Weber, Helv. **35**, 1036 (1952).

Tab. 2 vereinigte Werten der Steigungen des linearen Teils der Leitfähigkeitskurven hervorgeht, reiht sich die Kurve des Alkohols II in die Gruppe der einsäurigen Basen ein.

Tabelle 2.

Quotient $\Delta\chi/\Delta x$ für den linearen Teil der Leitfähigkeitskurven von Fig. 2.

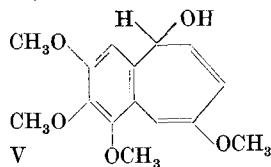
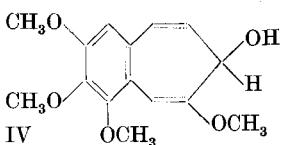
Gruppe	Verbindung	$\Delta\chi/\Delta x$ in $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ Molenbruch ⁻¹
I	Wasser	0,00
II	Anilin	1,50
	Triäthylamin	1,57
	Pseudobase II	1,48
III	p-Phenyldiamin	2,74
	Äthylendiamin	2,96

Ein quantitatives Mass für die relative Stabilität des Kations III bezüglich der Pseudobase II stellt die Gleichgewichtskonstante $K_3^1)$ des Gleichgewichtes (1) dar²⁾.

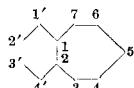


$$K_3 = [\text{II}] [\text{H}_3\text{O}^\oplus] / [\text{III}] [\text{H}_2\text{O}]^2 \quad (2)$$

Eine direkte Messung der Konstanten K_3 ist nun aber nicht ohne weiteres möglich, da angenommen werden muss, dass das Kation III nicht nur entsprechend der Gleichung (1) mit II, sondern simultan und in analoger Weise auch noch mit anderen Pseudobasen im Gleichgewicht steht. Die Diskussion soll sich hier auf die Pseudobasen II, IV und V beschränken; ein solches Vorgehen findet seine Begründung in einer qualitativen Beurteilung der relativen Stabilitäten der formell möglichen Pseudobasen³⁾.



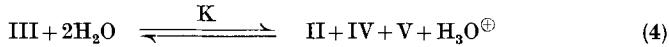
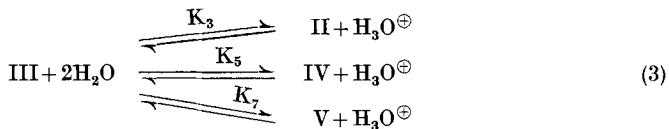
¹⁾ Der untere Index der Gleichgewichtskonstanten K_i soll auf die Stellung i der Hydroxylgruppe in der betreffenden Pseudobase hinweisen. Bezuglich der hier verwendeten Art der Numerierung vgl. z. B. R. D. Haworth et al., J. chem. Soc. 1948, 1045.



²⁾ Die Symbole in eckigen Klammern sollen die Aktivitäten (bzw. Konzentrationen ideal verdünnter Lösungen) der entsprechenden Verbindungen bedeuten.

³⁾ Vgl. auch die für eine solche Beurteilung massgebenden Ergebnisse MO-theoretischer Berechnungen am Benzotropylium-Kation; E. Heilbronner & A. Eschenmoser, Helv. 36, 1101 (1953).

Das zwischen dem Kation III und den Pseudobasen II, IV und V bestehende Gleichgewichtssystem (3) lässt sich entsprechend der Gleichung (4) durch K charakterisieren, wobei nun diese summarische Gleichgewichtskonstante der üblichen Messung zugänglich ist.



$$K = [\text{II} + \text{IV} + \text{V}] [\text{H}_3\text{O}^\oplus] / [\text{III}] [\text{H}_2\text{O}]^2; K = K_3 + K_5 + K_7 \quad (5)$$

Nach der im experimentellen Teil beschriebenen Methode wurde das Verhältnis

$$a = [\text{II} + \text{IV} + \text{V}] / [\text{III}]$$

für eine Reihe von pH-Werten im Bereich von pH = 1 bis 5,5 in wässriger Schwefelsäure auf kolorimetrischem Wege bestimmt. In Fig. 3 ist die Grösse $\alpha = (a + 1)^{-1}$ in Funktion des pH dargestellt.

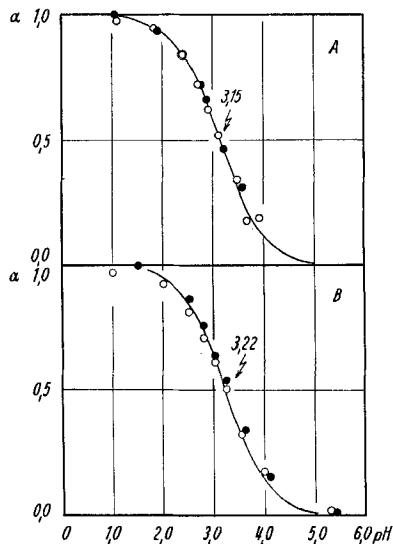


Fig. 3.
pH-Abhängigkeit des Gleichgewichtes (4),
A: ausgehend von der Pseudobase II,
B: ausgehend von der Pseudobase V (vgl. S. 1883).
 ○ Versuchsreihe 1.
 • Versuchsreihe 2.

Aus der Kurve ist ersichtlich, dass bei einem pH von 3,15 die Hälfte des eingesetzten Materials in Form des Kations III vorliegt ($a = 1; \alpha = \frac{1}{2}$). Auf Grund der Beziehung (5) identifiziert sich dieser

pH-Wert mit der gemäss Gleichung (6) definierten Grösse pK' , welche als ein Mass für die „Lewis-Acidität“ des Kations III zu werten ist.

$$pK' = \text{pH} - 2 \log [\text{H}_2\text{O}] \quad (6)$$

Der Wert $pK' = 3,15$ kann nun allerdings nicht unmittelbar mit den üblichen für Brönstedt-Säuren definierten pK -Werten verglichen werden, da er sich von diesen um den negativen Logarithmus der Aktivität des Wassers in der betreffenden Lösung unterscheidet¹⁾.

Die experimentell ermittelten Punkte der Kurve in Fig. 3 fallen innerhalb des Messfehlers mit der nach der Formel

$$\alpha = (1 + 10^{n(\text{pH} - pK')})^{-1}$$

berechneten, theoretischen Kurve zusammen, wenn man für den Parameter $n = 1$ und für $pK' = 3,15$ setzt. Diese Übereinstimmung bestätigt die der obigen Diskussion zugrunde gelegte Annahme, dass es sich um ein echtes Gleichgewichtssystem handelt, in welchem sich die entsprechenden Pseudobasen einsäurig verhalten.

Im Hinblick auf eine nähere experimentelle Untersuchung des Gleichgewichtssystems (3) wäre es von Interesse gewesen, neben dem Alkohol II auch die Pseudobasen IV und V in reiner Form zur Hand zu haben. Versuche, diese beiden Verbindungen direkt durch Hydratisierung des Kations III zu isolieren, schlugen fehl; die unter verschiedenen Bedingungen durchgeföhrte Neutralisation einer wässerigen Sulfatlösung von III mit verdünnter Natronlauge führte stets zu einem Produkt, welches sich gegenüber Säuren im wesentlichen gleich verhielt wie die Pseudobase II, sich aber nicht in kristalline Komponenten auftrennen liess²⁾.

Die Darstellung der Pseudobase V gelang schliesslich im Rahmen von Untersuchungen, die im Hinblick auf eine nähere Kenntnis der chemischen Eigenschaften des Alkohols II bzw. des Kations III und der diesen Verbindungen innewohnenden präparativen Möglichkeiten durchgeföhrte wurden.

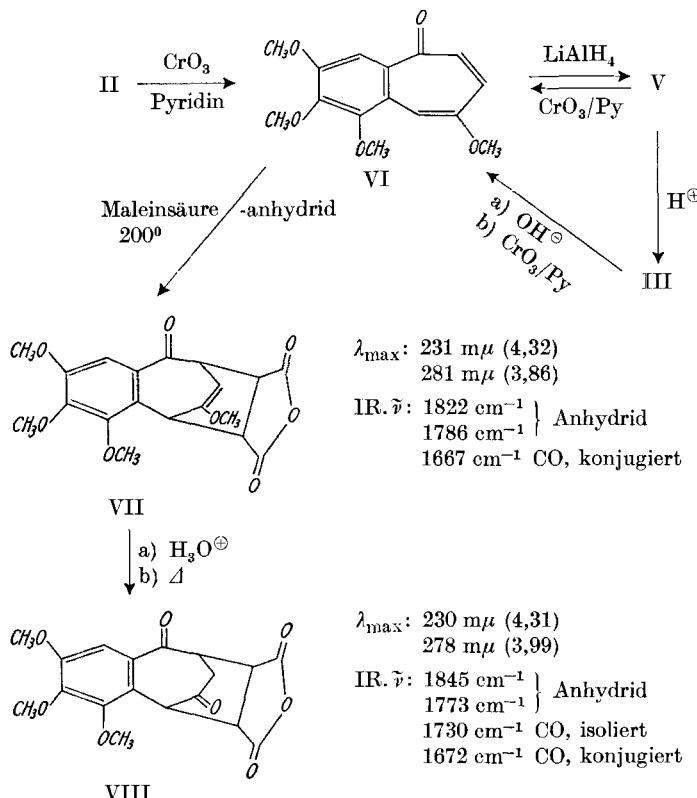
Oxydation der Pseudobase II mit Chromtrioxyd in Pyridin³⁾ führte nicht zu Purpurogallin-tetramethyläther zurück, sondern in bis zu 80% Ausbeute zu einer isomeren, in gelblichen Nadeln vom Smp. 107° kristallisierenden Substanz $C_{15}H_{16}O_5$. Ihr UV.-Spektrum weist flache Absorptionsmaxima bei $242 \text{ m}\mu$ (4,39), $286 \text{ m}\mu$ (4,13),

¹⁾ Vgl. z. B. V. Gold & B. W. V. Haws, J. chem. Soc. 1951, 2102; V. Gold, Chemistry and Ind. 1955, 172.

²⁾ Die Oxydation dieses offenbar zur Hauptsache aus einem Gemisch von Pseudobasen bestehenden Produkts mit Chromtrioxyd in Pyridin lieferte nach eingehender chromatographischer Auf trennung des Reaktionsprodukts als einzige kristalline Komponente in 58% Ausbeute das der Pseudobase V entsprechende Tetramethoxy-benzotropon VI (vgl. unten).

³⁾ Vgl. G. J. Poos, G. E. Arth, R. E. Beyeler & L. H. Sarett, J. Amer. chem. Soc. 75, 427 (1953).

330 m μ (3,91) und 398 m μ (3,80) auf; die Verbindung bildet ein oranges Pikrat (Smp. 111°) und reagiert im Gegensatz zu Purpurogallin-tetramethyläther leicht mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin. Wie auf Grund dieser Eigenschaften (vgl. auch das IR.-Spektrum im exp. Teil) und durch Überführung in die entsprechende Pseudobase des Kations III nachgewiesen werden konnte (vgl. unten), liegt in diesem Oxydationsprodukt ein isomeres Tetramethoxy-benztropon vor; dass es sich dabei um das Isomere VI mit der Carbonylgruppe in Stellung 7 handelt, konnte vorab aus dem Ergebnis der Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid gefolgert und schliesslich durch eine unabhängige Synthese des alternativen Isomeren XI bestätigt werden.



Das neue Tetramethoxy-benztropon liess sich durch Erhitzen mit Maleinsäureanhydrid¹⁾ glatt zu einem farblosen Addukt C₁₉H₁₈O₈ vom Smp. 180° kondensieren, bei welchem sich in Übereinstimmung mit der Konstitutionsformel VII eine der vier Methyläther-Gruppierungen mit verdünnter Mineralsäure als leicht hydrolysierbar

¹⁾ Vgl. die von J. Kapko beschriebene Addition von Maleinsäureanhydrid an Purpurogallin-tetramethyläther, Roczniki Chemii **26**, 34 (1952).

erwies. Der Verlauf dieser Umsetzungen und speziell die spektralen Eigenschaften der Derivate $C_{19}H_{18}O_8$ (VII) und $C_{18}H_{16}O_8$ (VIII) sind für die Stellung der Carbonylgruppe in der Verbindung VI signifikant¹⁾.

Unter gleichen Reaktionsbedingungen, wie sie bei der $LiAlH_4$ -Reduktion von Purpurogallin-tetramethyläther verwendet wurden, lieferte die Verbindung VI in ebenfalls hoher Ausbeute den entsprechenden Alkohol V (Smp. 102° ; λ_{max} $286\text{ m}\mu$ (3,94); IR.-Spektrum vgl. exp. Teil). Als neue Pseudobase des Kations III verhält sich diese Verbindung gegenüber Säuren genau gleich wie der Alkohol II; mit Ameisensäure oder wässriger Schwefelsäure wurden spektrographisch identische Lösungen von III, mit Pikrinsäure und Platinchlorwasserstoffsäure die gleichen kristallinen Salze und schliesslich bei der pK' -Messung der innerhalb des Messfehlers als identisch zu betrachtende Wert von 3,22 erhalten (vgl. Fig. 3).

Die Oxydation des Alkohols V mit Chromtrioxyd und Pyridin führte erwartungsgemäss ohne Umlagerung zum Tetramethoxybenztropion VI zurück.

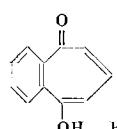
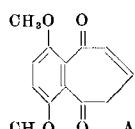
Die bemerkenswerte Tatsache, dass die gleiche Verbindung in praktisch einheitlich verlaufender Reaktion auch bei der Oxydation des Alkohols II entsteht, deutet auf die intermediäre Bildung eines gemeinsamen Zwischenproduktes bei der Oxydation der beiden Pseudobasen hin. Man könnte z. B. in Anlehnung an den Westheimer'schen Mechanismus der Chromsäureoxydation sekundärer Alkohole in wässrigen Medien²⁾ annehmen, dass die Reaktion über ein Gleichgewicht zwischen Pyridinium-chromatestern der einzelnen Pseudobasen verläuft, wobei einerseits die Lage dieses Gleichgewichtes und andererseits das Verhältnis zwischen den Geschwindigkeiten der Wasserstoff-Elimination aus den einzelnen Estern die Stellung der entstehenden Carbonylgruppe bestimmen würden. Bei einem Versuch zur Deutung des Reaktionsverlaufes wäre neben den hier massgebenden, elektronischen Faktoren (vgl. eine diesbezügliche Diskussion in einer späteren Abhandlung dieser Reihe) im Hinblick auf die Stellung 3 auch ein sterischer Faktor in Erwägung zu ziehen; Modellbetrachtungen am Kation III zeigen, dass zwischen den Methoxylgruppen an C-4' und C-4 und einer Sauerstoffs Funktion in Stellung 3 sterische Wechselwirkungen bestehen müssen (vgl. Fig. 4)³⁾.

¹⁾ Die Ausbeute an dem bei 180° schmelzenden Addukt VII betrug unter den gewählten Reaktionsbedingungen rund 50%; es wurden weder Versuche zur Isolierung eines zweiten Stereoisomeren, noch solche zur Festlegung der relativen Konfiguration des erhaltenen Adduktes unternommen.

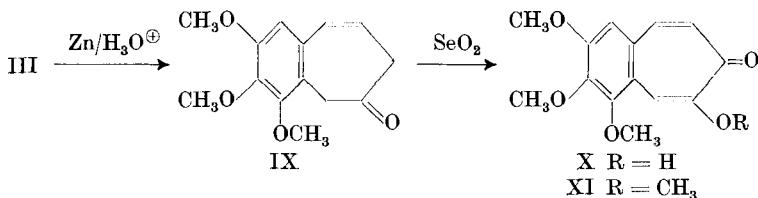
²⁾ M. Cohen & F. H. Westheimer, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4387 (1952), und frühere Arbeiten.

³⁾ Die in Fig. 4 eingezzeichneten Kreise entsprechen dem Van der Waals-Radius eines Äther-Sauerstoffatoms (vgl. L. Pauling, Nature of the Chemical Bond, Ithaca 1938).

Im Zusammenhang mit der Annahme einer sterischen Wechselwirkung zwischen Sauerstoffs Funktionen an C-4' und C-3 sei noch auf die kürzlich von A. J. S. Sorrie & R. H. Thomson (J. chem. Soc. 1955, 2233) beschriebene Tatsache hingewiesen, wonach die Verbindung A im Gegensatz zum Buchanan'schen Benztopolon B in der Diketonform vorliegt.



Die bereits oben angedeutete Synthese des dritten isomeren Tetramethoxybenztropons XI geht vom Keton IX¹⁾ aus, welches durch Reduktion des Kations III mit Zink in schwefelsaurer Lösung leicht zugänglich ist²⁾.



Die Oxydation von IX mit Selendioxyd in Dioxan lieferte in mässiger Ausbeute eine Verbindung C₁₄H₁₄O₅ vom Smp. 140°. Dieses Produkt zeigt in Übereinstimmung mit der Konstitutionsformel X die typischen Eigenschaften eines β,γ -Benztropolons³⁾ (λ_{\max} : 252 m μ (4,40), 294 m μ (4,60), 388 m μ (3,69); IR.-Spektrum vgl. exp. Teil;

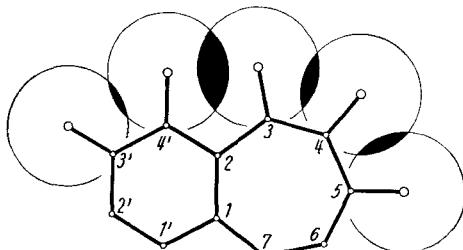


Fig. 4.

FeCl₃-Probe: braunviolett); im besonderen bildet es mit wässriger Kupferacetat-Lösung ein in Chloroform mit grüner Farbe lösliches Cu-Komplex-Salz C₂₈H₂₆O₁₀Cu, dessen Entstehung für die α -Tropolon-Gruppierung charakteristisch ist. Methylierung des Natriumsalzes mit Methyljodid in Methanol ergab schliesslich den entsprechenden Methyläther XI vom Smp. 130°, der sich erwartungsgemäss vom Oxydationsprodukt der Pseudobase II als verschieden erwies.

Bezüglich der Eigenschaften dieser letzteren Verbindung ist noch hervorzuheben, dass sie sich in ihrer Reaktivität gegenüber LiAlH₄ von den beiden isomeren Tetramethoxy-Benztroponen I und VI merklich unterscheidet. Bei Versuchen zur Reduktion mit LiAlH₄

¹⁾ Die Doppelbindung in diesem Keton (λ_{\max} : 222 m μ (4,40), 258 m μ (4,00)) befindet sich entgegen einer früheren Annahme²⁾ in β,γ -Stellung zur Carbonylgruppe; die Carbonylbande im IR.-Spektrum liegt praktisch an gleicher Stelle wie diejenige des entsprechenden gesättigten Ketons²⁾ (1706 bzw. 1709 cm⁻¹); das Semicarbazon von IX besitzt ein UV.-Absorptionsmaximum bei 222 m μ (4,46).

²⁾ A. Eschenmoser & H. H. Rennhard, l. c.

³⁾ Vgl. D. S. Tarbell & J. C. Bill, J. Amer. chem. Soc. **74**, 1234 (1952); F. Fernholz, E. Hartwig & J.-Ch. Salfeld, Liebigs Ann. Chem. **576**, 131 (1952); G. A. Nicholls & D. S. Tarbell, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4935 (1952).

geland es nicht, die entsprechende Pseudobase IV zu isolieren. Reaktionsbedingungen, bei denen aus den Verbindungen I und VI praktisch quantitativ die Pseudobasen II bzw. V gebildet werden, führten hier im wesentlichen zur Isolierung von Ausgangsmaterial. Bei längerer Reaktionsdauer und höherer Temperatur (25°) verlief die Reduktion uneinheitlich und führte zu einem Gemisch, aus welchem die gemäss den Ergebnissen qualitativer Teste in untergeordneter Menge vorhandene Pseudobase IV nicht isoliert werden konnte.

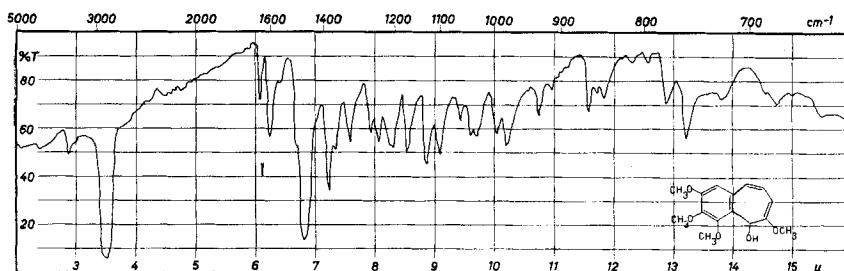
Der eine von uns (A. E.) dankt dem *Battelle Memorial Institute* in Genf für die Gewährung eines Stipendiums; E. H. für eine Unterstützung durch die *Rockefeller Foundation* in New York.

Experimenteller Teil¹⁾.

$2',3',4',4$ -Tetramethoxy-benzo-cycloheptatrien-(1,4,6)-ol-(3) (II). 11,0 g Purpurogallin-tetramethyläther (I)²⁾ wurden in 240 cm^3 absolutem Äther suspendiert und auf 0° abgekühlt. Unter Feuchtigkeitsabschluss und gutem Röhren gab man aus einem Tropftrichter innerhalb 30 Min. eine Suspension von 1,9 g Lithiumaluminiumhydrid in 240 cm^3 absolutem Äther portionenweise zu. Es wurde dabei derart gekühlt, dass die Temperatur im Reaktionskolben nie über 2° stieg. Nach beendeter Zugabe rührte man bei 0° noch $3\frac{1}{2}$ Std. weiter. Innerhalb einer halben Std. liess man hierauf unter guter Kühlung vorsichtig zuerst Methanol und dann langsam Wasser zur Reaktionsmischung fliessen, um das überschüssige Lithiumaluminiumhydrid zu zerstören. Anschliessend wurde dreimal mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung mit Wasser neutral gewaschen. Nach Eindampfen der mit Natriumsulfat getrockneten Lösung wurden 10,0 g gelbliche Kristalle vom Smp. 86° erhalten, welche nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äther praktisch farblos waren und einen konstanten Smp. von 88° zeigten.

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_5$	Ber. C 64,73	H 6,52	4-OCH ₃ 44,61	„H“ 0,36%
	Gef. „	64,73	,, 6,56	,, 44,61 „, 0,38%

UV.-Spektrum: vgl. Fig. 1 und Tab. 1; IR.-Spektrum: Banden bei 3500, 1647, 1603 cm^{-1} .



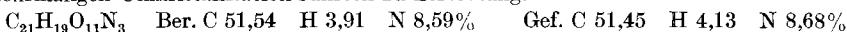
Bei mehreren, nach dieser Methode durchgeföhrten Ansätzen wurde der Alkohol II stets in einer Ausbeute von 80–90% erhalten. Die Verbindung erwies sich als ziemlich unstabil, indem sie sich sowohl bei unvorsichtigem Umkristallisieren, als auch bei längerem Aufbewahren bei Zimmertemperatur veränderte.

$2',3',4',4$ -Tetramethoxy-benzotropylium-Kation (III). *Pikrat*: 300 mg II wurden in 3 cm^3 Dioxan gelöst und mit einer Lösung von 247 mg Pikrinsäure in 3 cm^3

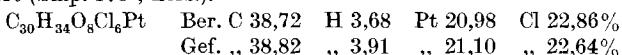
¹⁾ Alle Smp. sind korrigiert und im offenen Röhrchen auf dem Kupferblock bestimmt. — Die UV.-Spektren wurden, sofern nicht anders angegeben, mit einem *Beckman*-Spektrophotometer in äthanolischer Lösung, die IR.-Spektren mit einem *Baird-Zweistrahl-Spektrographen* in Nujol-Suspension aufgenommen.

²⁾ J. A. Barltrop & J. S. Nicholson, J. chem. Soc. 1948, 116.

Dioxan bei 40° versetzt. Sofort bildete sich ein roter, kristalliner Niederschlag (435 mg); 86 mg dieses Materials wurden aus einer gesättigten, alkoholischen Pikrinsäurelösung einmal umkristallisiert. Die erhaltenen roten Nadeln (55 mg) wusch man eingehend mit Äther; das auf diese Weise gereinigte Pikrat schmolz bei 147,5° (Zers.). Versuche zur mehrmaligen Umkristallisation führten zu Zersetzung.



Chlorplatinat: Die Lösung von 200 mg II in Äther wurde mit verdünnter wässriger Platinchlorwasserstoffsaure durchgeschüttelt. Nach Entfernung des Äthers wurden die gebildeten, roten Kristalle gesammelt (171 mg) und aus Chloroform-Methanol viermal umkristallisiert (Smp. 178°, Zers.).



Andere Salze des Kations III, z.B. das Bromid oder das Perchlorat, konnten nicht in kristalliner Form erhalten werden.

Leitfähigkeitsmessungen: Die Messung der spezifischen Leitfähigkeit von Lösungen des Alkohols II in 99-proz. Ameisensäure wurde nach einer früher beschriebenen Methode ausgeführt¹⁾. In Tab. 3 sind die so erhaltenen Resultate angegeben, die der Fig. 2 und den Werten der Tab. 2 zugrunde liegen. Der Fehler in den Molenbrüchen x beträgt $\pm 0,01 \cdot 10^{-4}$, in den spezifischen Leitfähigkeiten $\alpha \pm 0,05 \cdot 10^{-4} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Tabelle 3.

Spezifische Leitfähigkeit α von Lösungen des Alkohols II in 99-proz. Ameisensäure.

Molenbruch $X_{II} \cdot 10^4$ ²⁾	Spez. Leit- fähigkeit $\cdot 10^4$ $\text{Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	Molenbruch $X_{II} \cdot 10^4$	Spez. Leit- fähigkeit $\cdot 10^4$ $\text{Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
0	3,21	4,32	6,59
0,23	3,14	4,89	7,33
0,47	3,05	5,38	8,07
0,70	3,00	5,88	8,74
0,92	2,96	6,36	9,49
1,15	2,96	6,84	10,15
1,60	3,10	7,30	10,84
2,04	3,48	7,77	11,46
2,26	3,64	8,22	12,12
2,80	4,37	8,67	12,82
3,34	5,13	9,11	13,43
3,86	5,86		

Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten K: Rund 8 mg der Pseudobase II, bzw. der Pseudobase V, wurden in 2,5 cm³ Dioxan gelöst und mit destilliertem Wasser zu einer Stammlösung von 25 cm³ verdünnt. Je 1 cm³ der Stammlösung wurde mit destilliertem Wasser und verd. Schwefelsäure derart versetzt, dass 10 cm³ einer Lösung von gewünschtem pH entstanden, welch letzterer jeweils mittels einer Glaselektrode und einem direkt anzeigenden Instrument der Firma *Polymetron*, Zürich, relativ zu einem Puffer von bekanntem pH gemessen wurde³⁾.

¹⁾ *Pl. A. Plattner, E. Heilbronner & S. Weber, Helv. 35, 1043 (1952).*

²⁾ In der zitierten Arbeit von *Pl. A. Plattner, E. Heilbronner & S. Weber* wurden die Konzentrationen an Base in Molprozenten angegeben.

³⁾ Da sowohl die Stammlösungen als auch die verdünnten Lösungen mit höheren pH unstabil waren (Auftreten einer leichten Trübung nach ca. ¾ Std.), wurden für die kolorimetrischen Messungen stets frische Lösungen verwendet.

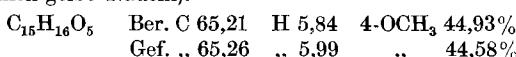
Der Gehalt der so erstellten Lösungen an Kation III wurde durch eine kolorimetrische Bestimmung der Absorption dieser Lösungen im Bereich um $540 \text{ m}\mu$ (*Evelyn*-Filter 540) gemessen¹⁾. Aus den gemessenen optischen Dichten wurden, bezogen auf die optische Dichte einer Lösung von 1 cm^3 Stammlösung und $9,0 \text{ cm}^3$ 1-n. Schwefelsäure, die in der Tab. 4 vereinigten Werte α bestimmt (vgl. Fig. 3).

Tabelle 4.

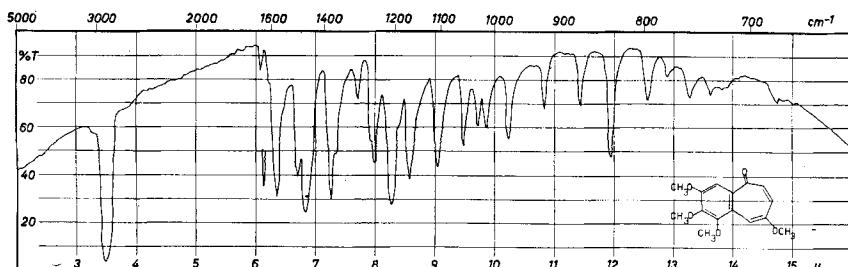
Pseudobase II				Pseudobase V			
1. Messreihe		2. Messreihe		1. Messreihe		2. Messreihe	
pH	α	pH	α	pH	α	pH	α
1,05	1,000	1,10	0,976	1,50	1,000	1,00	0,970
1,89	0,939	1,83	0,946	2,10	0,988	2,08	0,924
2,40	0,838	2,40	0,837	2,53	0,868	2,50	0,810
2,78	0,721	2,70	0,723	2,80	0,756	2,80	0,706
2,88	0,658	2,90	0,622	3,02	0,635	3,03	0,612
3,18	0,468	3,10	0,520	3,25	0,542	3,25	0,506
3,55	0,310	3,45	0,340	3,63	0,342	3,55	0,325
3,65	0,177	3,90	0,191	4,10	0,156	3,98	0,175
				5,40	0,015	5,30	0,022

2',3',4',4-Tetramethoxy-benzo-cycloheptatrien-(1,3,5)-on-(7) (VI). 10,0 g II wurden in 100 cm^3 Pyridin gelöst. Zu dieser Lösung gab man unter Kühlung portionenweise eine Suspension von 10,0 g Chromtrioxyd in 100 cm^3 Pyridin. Nach Stehenlassen über Nacht goss man auf Eis-Salzsäure, extrahierte vorsichtig dreimal mit viel Äther und entfernte das Pyridin aus der ätherischen Lösung durch Waschen mit verdünnter Salzsäure. Schliesslich wurde mit Wasser neutral gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgedampft. Nach Kristallisation des Rückstandes (8,0 g) aus Äther erhielt man 5,90 g orange Kristalle vom Smp. 106° ; aus der Mutterlauge konnten weitere 0,76 g vom Smp. 105° gewonnen werden.

Zur Analyse wurde noch zweimal aus Äther bis zum konst. Smp. von 107° umkristallisiert (grünlich-gelbe Nadeln).



UV.-Spektrum: vgl. theoret. Teil; IR.-Spektrum: Banden bei 1650, 1577; Schulter bei 1613 cm^{-1} .



¹⁾ Die Messung der Absorption auf der langwelligeren Seite des bei $480 \text{ m}\mu$ liegenden Absorptionsmaximums des Kations III erwies sich als günstig, da so Einflüsse durch die Ausläufer der Maxima von II (bzw. V) vermieden werden.

2,4-Dinitrophenylhydrazone: Dunkelviolette Nadeln vom Smp. 222° aus Chloroform-Methanol. Zur Analyse wurden die Kristalle vier Tage am Hochvakuum bei 125° getrocknet.

$C_{21}H_{20}O_8N_4$ Ber. C 55,26 H 4,42 N 12,28% Gef. C 55,11 H 4,52 N 12,42%

Pikrat: Orange Nadeln vom Smp. 111° nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol.

$C_{21}H_{19}O_8N_3$ Ber. C 49,90 H 3,79 N 8,32% Gef. C 49,89 H 3,86 N 8,42%

Maleinsäureanhydrid-Addukt VII. 960 mg VI und 294 mg Maleinsäureanhydrid wurden in einem Reagenzglas, das mit einem Chlorgalciumrohr abgeschlossen war, 20 Min. bei 200—210° im Ölbad erhitzt. Nach dem Abkühlen gab man zur erstarrten Schmelze Benzol zu, wobei 856 mg Kristalle vom Smp. 171° erhalten wurden. Zur Analyse wurden diese nach Behandlung mit Aktivkohle in heissem Benzol viermal aus Benzol-Cyclohexan umkristallisiert (farblose Kristalle, Smp. 180°).

$C_{19}H_{18}O_8$ Ber. C 60,96 H 4,85 4-OCH₃ 33,16%
Gef. „ 60,69 „ 4,92 „ 32,52; 32,66%

UV.- und IR.-Spektrum: vgl. theoret. Teil.

Partielle Hydrolyse von VII zu VIII. 910 mg VII wurden in 20 cm³ Dioxan gelöst und mit 10 cm³ Wasser und 10 cm³ 2-n. Salzsäure 2 Std. auf dem Wasserbad erhitzt. Das nach Extraktion mit Äther erhaltene Rohprodukt (784 mg) erhitzte man zur Rückbildung der Anhydridgruppierung eine halbe Std. auf 200°. Hierauf wurde in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung zweimal mit eiskühlter Natriumhydrogencarbonatlösung zur Entfernung eventuell vorhandener Dicarbonsäure geschüttelt und schliesslich mit Eiswasser neutral gewaschen. Nach Entfernung des Lösungsmittels erhielt man 441 mg eines braunen Öles, welches nach Zugabe von Benzol kristallisierte. Nach Behandlung der Kristalle (141 mg, Smp. 182°) mit Aktivkohle in Benzol-Cyclohexan wurde viermal aus dem gleichen Lösungsmittelgemisch bis zum konstanten Smp. von 183° umkristallisiert.

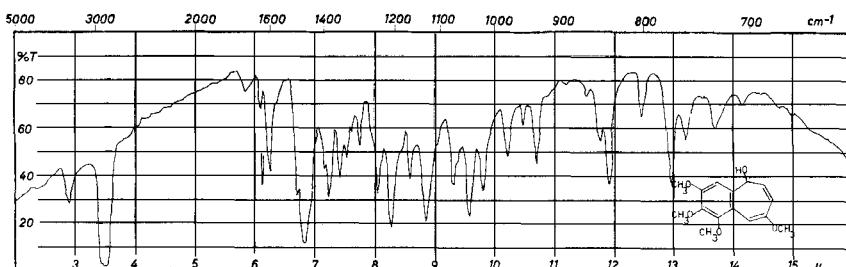
$C_{18}H_{16}O_8$ Ber. C 60,00 H 4,48 3-OCH₃ 25,84%
Gef. „ 60,00 „ 4,59 „ 25,90%

UV.- und IR.-Spektrum: vgl. theoret. Teil.

2',3',4',4-Tetramethoxy-benzo-cycloheptatrien-(1,3,5)-ol-(7) (V). 3,0 g der Verbindung VI wurden mit 0,517 g LiAlH₄ in insgesamt 340 cm³ absolutem Äther in gleicher Weise reduziert, wie es bei der Reduktion von I beschrieben ist. Man erhielt 2,83 g farblose Kristalle, welche nach Kristallisation aus Äther bei 101° schmolzen. Eine Probe wurde zur Analyse noch viermal aus Äther umkristallisiert (Smp. 102°).

$C_{15}H_{18}O_5$ Ber. C 64,73 H 6,52 4-OCH₃ 44,60 „H“ 0,34%
Gef. „ 64,46 „ 6,63 „ 44,17 „ 0,47%

UV.-Spektrum: vgl. theoret. Teil; IR.-Spektrum: Banden bei 3455, 1715, 1642, 1605 cm⁻¹.



Das *Pikrat* und das *Chlorplatinat* dieses Alkohols wurden in analoger Weise hergestellt wie beim Alkohol II; die erhaltenen Derivate (Smp. 147° bzw. 178°) gaben bei Mischproben mit den entsprechenden, aus II erhaltenen Derivaten keine Depression der Smp.

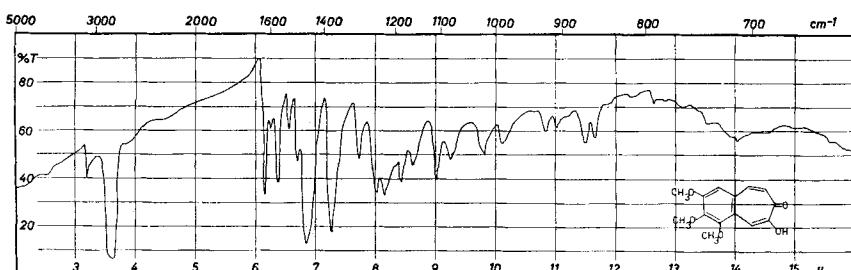
Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten K vgl. oben.

Rückoxydation zu VI: 800 mg V wurden in 8 cm³ Pyridin gelöst und mit einer Suspension von 800 mg reinem Chromtrioxyd in 8 cm³ Pyridin versetzt. Man schüttelte kurze Zeit und liess über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Nach der oben beschriebenen Aufarbeitungsmethode wurden 627 mg eines kristallinen Rohproduktes erhalten, das nach zweimaliger Kristallisation aus Äther bei 106,5° (446 mg) schmolz und sich nach Misch-Smp., IR.- und UV.-Spektrum mit der Verbindung VI als identisch erwies.

2',3',4'-Trimethoxy-Benzo-cycloheptatrien-(1,3,6)-ol-(4)-on-(5) (X). 2,57 g 2',3',4'-Trimethoxy-benzo-cycloheptadien-(1,6)-on-(4) (IX) wurden in 60 cm³ absolutem Dioxan mit 1,16 g sublimiertem Selendioxyd 50 Min. am Rückfluss erhitzt. Man goss das braungefärbte Reaktionsgemisch auf Wasser, extrahierte das Reaktionsprodukt mit Äther und trennte die sauren Anteile durch Extraktion der ätherischen Lösung mit verdünnter Natronlauge vom Neutralteil ab. Der beim Versetzen der alkalischen Lösung mit eisgekühlter, konzentrierter Salzsäure gebildete flockige Niederschlag wurde in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit gesättigter Kochsalzlösung neutral gewaschen. Nach Entfernung des Lösungsmittels hinterblieben 1,29 g eines braungefärbten, kristallinen Produktes; zweimalige Sublimation am Hochvakuum bei 120° lieferte 802 mg hellgelbe Kristalle vom Smp. 140° (intensiv braun-violette Färbung mit methanolischem FeCl₃).

C ₁₄ H ₁₄ O ₅	Ber. C 64,11	H 5,38	3-OCH ₃ 35,50	,H“ 0,38%
Gef. „	64,12	„ 5,47	„ 35,78	„ 0,37%

UV.-Spektrum: vgl. theoret. Teil; IR.-Spektrum: Banden bei 3125, 1623, 1595, 1565, 1523 cm⁻¹.



Kupferkomplex: Eine Lösung von 50 mg X in 25 cm³ Chloroform wurde mit 25 cm³ einer kalt gesättigten Kupferacetatlösung 5 Min. im Scheidetrichter geschüttelt. Dabei färbte sich die Chloroformschicht grün. Nach Abtrennung der wässrigen Phase wurde die Chloroformlösung zweimal mit Wasser gewaschen. Beim Einengen der mit Natriumsulfat getrockneten Chloroformlösung bildete sich ein grüner Niederschlag, der zweimal aus Chloroform umgefällt und mehrmals mit Äther gewaschen wurde. Das gelb-grüne Pulver (27 mg) trocknete man 4 Tage am Hochvakuum bei 135°; es schmolz bis 300° nicht.

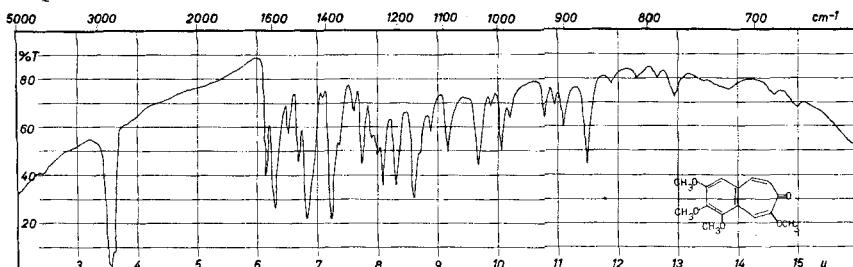
C ₂₈ H ₂₆ O ₁₀ Cu	Ber. C 57,38	H 4,47	Cu 10,84%
Gef. „	57,22	„ 4,56	„ 10,81%

2',3',4',4'-Tetramethoxy-benzo-cycloheptatrien-(1,3,6)-on-(5) (XI). Zu einer Lösung von 63 mg Natrium und 592 mg X in 30 cm³ absolutem Methanol liess man 10 g Methyljodid in 10 cm³ Methanol zufliessen und erhitzte das Reaktionsgut unter Feuchtigkeitsausschluss so lange am Rückfluss, bis die Lösung auf Lackmus neutral reagierte (ca. 7 Std.). Hierauf nahm man das Reaktionsgemisch in Äther auf und entfernte die sauren Anteile durch mehrmalige Extraktion mit verdünnter Natronlauge¹). Die Aufarbeitung des Neutralteiles ergab 300 mg hellgelbe Kristalle, welche nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol-Cyclohexan bei 130° schmolzen.

C ₁₅ H ₁₆ O ₅	Ber. C 65,21	H 5,84	4-OCH ₃ 44,93%
Gef. „	65,06	„ 5,94	„ 44,21%

¹⁾ Die Aufarbeitung der sauren Anteile ergab 286 mg Ausgangsmaterial.

UV.-Spektrum: λ_{max} 251 m μ (4,42); 292 m μ (4,60); 374 m μ (3,74) (Äthanol);
 IR.-Spektrum: Banden bei 1630, 1585, 1537 cm $^{-1}$.



2,4-Dinitrophenyl-hydrazone: Dunkelviolette Kristalle vom Smp. 227° aus Chloroform-Methanol.

C₂₁H₂₀O₈N₄ Ber. C 55,26 H 4,42 N 12,28% Gef. C 55,22 H 4,41 N 12,22%

Die Analysen wurden in der mikroanalytischen Abteilung der ETH. (Leitung W. Manser) durchgeführt.

SUMMARY.

The preparation of the 2',3',4',4-tetramethoxy-benzotropylium cation and some of its chemical and physico-chemical properties are described.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

226. Zur Kenntnis der Triterpene.

190. Mitteilung¹⁾.

Eine stereochemische Interpretation der biogenetischen Isoprenregel bei den Triterpenen

von A. Eschenmoser, L. Ruzicka, O. Jeger und D. Arigoni.

(13. X. 55.)

Für die erstmals von K. Bloch & D. Rittenberg²⁾ beschriebene Biosynthese des Cholesterins aus Essigsäure ist ein Schema vorgeschlagen worden, das auf der Annahme des Squalens als hypothetischem Zwischenprodukt dieser biologischen Reaktionsfolge beruht³⁾. Zu diesen Vorstellungen lieferte, neben den von der bio-

¹⁾ 189. Mitt., vgl. Helv. **38**, 1857 (1955).

²⁾ K. Bloch & D. Rittenberg, J. biol. Chemistry **159**, 45 (1945); vgl. auch die zusammenfassende Darstellung über die Biogenese des Cholesterins von J. W. Cornforth, Review of Pure and Applied Chemistry **4**, 275 (1954).

³⁾ R. B. Woodward & K. Bloch, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2023 (1953); vgl. auch W. G. Dauben, S. Abraham, S. Hotta, I. L. Chaikoff, H. L. Bradlow & A. H. Soloway, ibid. **75**, 3038 (1953).