

## 110. Untersuchungen in der Benztropylium-Reihe.

### VII.) 2,3-Benztropon und Benztropylium-Kation

von H. H. Rennhard, G. Di Modica<sup>2)</sup>,  
W. Simon, E. Heilbronner und A. Eschenmoser.

(25. IV. 57.)

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über Verbindungen der Benztropylium-Reihe<sup>1)</sup> war die Darstellung und die Ermittlung einiger Eigenschaften des Stammkörpers dieser Reihe, des unsubstituierten Benztropylium-Kations (V), wünschenswert. Wie wir in einer vorläufigen Veröffentlichung<sup>3)</sup> mitteilten, war es bereits vor einiger Zeit gelungen, sowohl Salze dieses Kations als auch das bis dahin noch unbekannte, im vorliegenden Zusammenhang aber ebenfalls interessierende 2,3-Benztropon (III) auf relativ einfache Art herzustellen; die experimentellen Einzelheiten dieser Untersuchungen sollen nun in der vorliegenden Arbeit beschrieben werden<sup>4)</sup>.

Auf Grund früher gemachter Erfahrungen über den Verlauf der Reduktion von Tetramethoxy-benztroponen mit Lithiumaluminiumhydrid<sup>5)</sup>, wonach sich wohl Abkömmlinge des 2,3-Benztropons, nicht aber solche des 4,5-Benztropons in präparativ befriedigender Weise zu den entsprechenden Pseudobasen reduzieren lassen, kam von vornherein das 2,3-Benztropon als das Zwischenprodukt der Wahl für die Bereitung des Benztropylium-Kations in Betracht. Bezüglich der Darstellung des genannten Zwischenproduktes war aus gleichen Gründen zu erwarten, dass es sich durch analoge Reduktion des von G. L. Buchanan<sup>6)</sup> beschriebenen 4-Hydroxy-2,3-benztropons (I) würde her-

<sup>1)</sup> Vgl. Teil VI dieser Reihe: R. W. Schmid & E. Heilbronner, Helv. **40**, 950 (1957).

<sup>2)</sup> Istituto Chimico della Università di Torino.

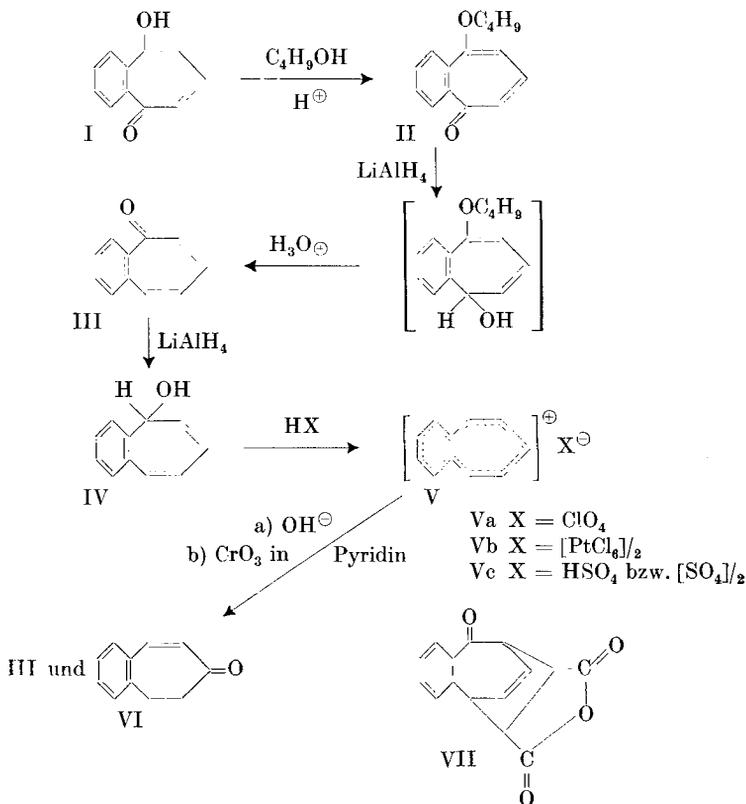
<sup>3)</sup> H. H. Rennhard, E. Heilbronner & A. Eschenmoser, Chemistry & Ind. **1955**, 415.

<sup>4)</sup> Als Orientierung über den heutigen Stand der Kenntnisse bezüglich der Synthese und der Eigenschaften von Tropylium-Ionen vgl. die zusammenfassende Darstellung von W. v. E. Doering & H. Krauch, Angew. Chem. **68**, 661 (1956).

<sup>5)</sup> a) A. Eschenmoser & H. H. Rennhard, Helv. **36**, 290 (1953); b) W. H. Schaeppi, R. W. Schmid, E. Heilbronner & A. Eschenmoser, Helv. **38**, 1874 (1955). Vgl. in diesem Zusammenhang auch die Versuche von Ch. Grundmann, G. Ossmann & G. Gollmer, Liebigs Ann. Chem. **582**, 178 (1953), über den Verlauf der Reaktion von 4,5-Benztropon mit Methylmagnesiumjodid. Reduktion eines 2,3-Naphtotropons mit LiAlH<sub>4</sub>: S. A. Julia, Y. Bonnet & W. H. Schaeppi, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. **243**, 1121 (1956).

<sup>6)</sup> a) G. L. Buchanan, J. chem. Soc. **1954**, 1060; b) G. L. Buchanan & J. K. Sutherland, *ibid.* **1956**, 2620.

stellen lassen. Der gemäss diesen Ausführungen experimentell beschrittene Weg ist im Reaktionsschema I  $\rightarrow$  V zusammengestellt<sup>7)</sup>.



Die Hydroxylgruppe in I lässt sich, auf Grund ihrer relativ zum Benzolring speziellen Stellung<sup>8)</sup>, säurekatalysiert leicht durch eine

<sup>7)</sup> Orientierende Versuche hatten ergeben, dass in Übereinstimmung mit den oben angedeuteten Erfahrungen<sup>5)</sup> die Reduktion des 4,5-Benzotropolons uneinheitlich verläuft. Der durch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit ermöglichte Vergleich des UV.-Spektrums schwefelsaurer Lösungen eines solchen Reaktionsgemisches mit dem UV.-Spektrum des authentischen Benzotropyliums-Kations hat indessen gezeigt, dass obige Reduktion, wenn auch nur zu einem untergeordneten Teil, zu der dem 4,5-Benzotropolon entsprechenden Pseudobase geführt hatte. (Unveröffentlichte Versuche von R. W. Schmid, ETH., Zürich 1953.)

<sup>8)</sup> Benzotropylium-Derivate mit Hydroxyl-Gruppen in den Stellungen 3 oder 5 entsprechen in ihren Eigenschaften (säurekatalysierte Substitution der Hydroxylgruppe, Acidität usw.) weitgehend den monocyclischen Tropolonen; im Gegensatz dazu weist die Hydroxylgruppe in Stellung 4 des Benzotropyliumkernes eher phenolischen Charakter auf<sup>9)</sup>. Vgl. das unterschiedliche Verhalten des Methyläthers von I<sup>6)</sup> und z. B. des  $\beta$ ,  $\gamma$ -Benzotropolon-methyläthers gegenüber verd. Mineralsäuren [D. S. Tarbell & J. C. Bill, J. Amer. chem. Soc. **74**, 1234 (1952); H. Fernholz, E. Hartwig & J. Ch. Salfeld, Liebigs Ann. Chem. **576**, 131 (1952)].

<sup>9)</sup> Die für ein Benzotropylium-Kation-Modell nach der üblichen LCAO-Näherung der MO-Theorie durchgeführte Berechnung der Atomlokalisierungsenergien  $A^{\oplus}$  ergab für die Stellungen 3 und 5 nicht signifikant verschiedene Werte; vgl. E. Heilbronner & A. Eschenmoser, Helv. **36**, 1101 (1953).

Alkoxygruppe substituieren. Als präparativ besonders günstig erwies sich die Umsetzung mit Isobutanol in Benzol, in Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure, wobei sich in hoher Ausbeute der Isobutyläther II (Smp. 46°) gewinnen liess. Reduktion dieser Verbindung mit Lithiumaluminiumhydrid bei 0–20° und Behandlung des Reaktionsgemisches mit verdünnter Schwefelsäure führte in einheitlich verlaufender Reaktion zum 2,3-Benzotropen (III). Diese über ihr Pikrat (C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>; Smp. 115°) gereinigte Verbindung wurde als eine bei 93°/0,04 Torr siedende, blassgelbe Flüssigkeit erhalten, welche bei tiefer Temperatur zu beinahe farblosen, bei ca. 2° schmelzenden Nadeln erstarrt. In Übereinstimmung mit der ihr zugeschriebenen Konstitution gab sie bei der Umsetzung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin-hydrochlorid in Methanol ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon (C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, Smp. 231°) und beim Erhitzen mit Maleinsäureanhydrid ein kristallisiertes *Diels-Alder*-Addukt C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> (VII); schliesslich führte die katalytische Hydrierung in Gegenwart von Pd-CaCO<sub>3</sub>-Katalysator nach Aufnahme von rund zwei Mol Wasserstoff zu 2,3-Benzuberon, das als sein 2,4-Dinitrophenylhydrazon vom Smp. 208°<sup>10)</sup> identifiziert wurde.

Von den physikalischen Eigenschaften des 2,3-Benzotropens sind das Dipolmoment<sup>11)</sup> (= 3,61 ± 0,06 D in Benzol) sowie die charakteristischen polarographischen Reduktionspotentiale<sup>1)</sup>

$$(E_{\frac{1}{2}}^{(1)})^0 = -0,56 \pm 0,01; E_{\frac{1}{2}}^{(1)} = -1,33 \pm 0,01,$$

relativ zu einer normalen Kalomel-Elektrode gemessen) bereits in früheren Abhandlungen dieser Reihe diskutiert und mit den entsprechenden Daten des 4,5-Benzotropens verglichen worden. Auf das Ultraviolettpektrum wird weiter unten (vgl. Seite 963) eingegangen werden; vom Infrarotspektrum sind in Fig. 1 die im Bereiche von 1550–1700 cm<sup>-1</sup> auftretenden Absorptionsbanden wiedergegeben und den entsprechenden Banden des 4,5-Benzotropens<sup>12)</sup> gegenübergestellt.

Auf die Interpretation des Spektrums in diesem Absorptionsbereich, bzw. auf die Unsicherheit, die einer eindeutigen Zuordnung der darin auftretenden Absorptionsbanden entgegensteht, ist bereits in einer vorangehenden Arbeit<sup>13)</sup> eingegangen worden<sup>14)</sup>.

Die Umsetzung von 2,3-Benzotropen mit Lithiumaluminiumhydrid bei 0°, gefolgt von schonender Zersetzung des Reaktionsgutes mit Wasser, lieferte ein nicht kristallisierendes farbloses Reduktionsprodukt, auf dessen Reinigung infolge seiner leichten Zersetzlichkeit verzichtet werden musste. Dass in ihm zur Hauptsache das Carbinol

<sup>10)</sup> R. Huisgen & W. Rapp, Chem. Ber. **85**, 834 (1956).

<sup>11)</sup> T. Gäumann, R. W. Schmid & E. Heilbronner, Helv. **39**, 1985 (1956).

<sup>12)</sup> Vgl. G. A. Nicholls & D. St. Tarbell, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4935 (1952).

<sup>13)</sup> Else Kloster-Jensen, N. Tarköy, A. Eschenmoser & E. Heilbronner, Helv. **39**, 786 (1956).

<sup>14)</sup> Wie Fig. 1 zeigt, ist die damals vorgenommene Zuordnung der Bande bei 1609 cm<sup>-1</sup> zur Carbonylschwingung des 2,3-Benzotropens willkürlich.

IV, d. h. eine Pseudobase des Kations V vorlag, geht aus den folgenden Feststellungen hervor.

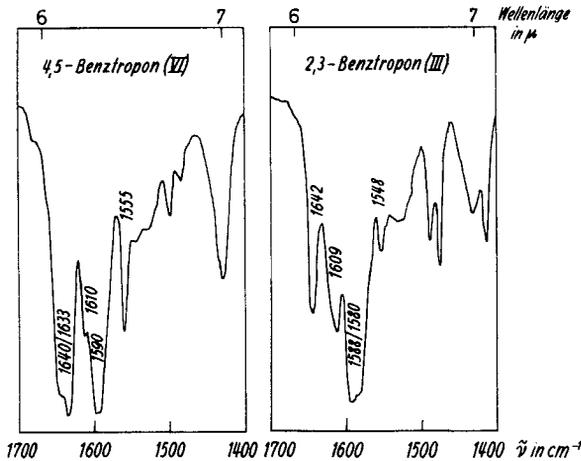


Fig. 1.

IR.-Banden im Bereiche von 1550 bis 1700  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CHCl}_3$ -Lösung).  
4,5-Benztropon (VI)    2,3-Benztropon (III)

Im UV.-Spektrum, aufgenommen in Hexanlösung, findet sich ein einzelnes Absorptionsmaximum bei 272  $\text{m}\mu$  ( $\log E_{1\text{cm}}^{1\text{m}} = 3,87$ ; vgl. Fig. 2) und im Infrarot eine ausgeprägte Absorption in der  $\nu(\text{OH})$ -Region. Aus ätherischer Lösung liess sich die Substanz mit 60-proz. Schwefelsäure praktisch quantitativ extrahieren; die dabei erhaltenen Lösungen sind tiefgelb und zeigen im Ultraviolett ein gegenüber Cyclohexanolösungen von IV völlig verändertes Absorptionsspektrum, welches sinngemäss dem Benztropylium-Kation V zuzuordnen ist (vgl. Fig. 2).

Die Neutralisation derartiger Benztropyliumsulfat-Lösungen (Vc) führte zu ätherlöslichen Produkten, die als ein Pseudobasengemisch anzusprechen sind<sup>15)</sup> und deren direkte Oxydation mit Chromtrioxyd in Pyridin ein Reaktionsprodukt lieferte, aus welchem die beiden isomeren Benztropone III und VI in Form ihrer 2,4-Dinitrophenylhydrazone isoliert und identifiziert werden konnten. Die Bildung von 4,5-Benztropon bei dieser Reaktionsfolge ist bemerkenswert<sup>16)</sup>, sie steht indessen in Übereinstimmung mit den aus der Theorie abgeleiteten Erwartungen bezüglich der Reaktivität des Benztropyliumsystems<sup>9)</sup>.

<sup>15)</sup> Auf eine Auftrennung dieses Gemisches musste aus gleichen Gründen wie im Falle der Reduktion von III verzichtet werden. Lösungen des Neutralisationsgemisches in 60-proz. Schwefelsäure zeigten das gleiche UV.-Spektrum wie entsprechende Lösungen der Pseudobase IV.

<sup>16)</sup> Vgl. in diesem Zusammenhang den Verlauf der Oxydation mit Chromsäure in Pyridin im Falle der Pseudobasen VIII und IX<sup>5 b)</sup>.

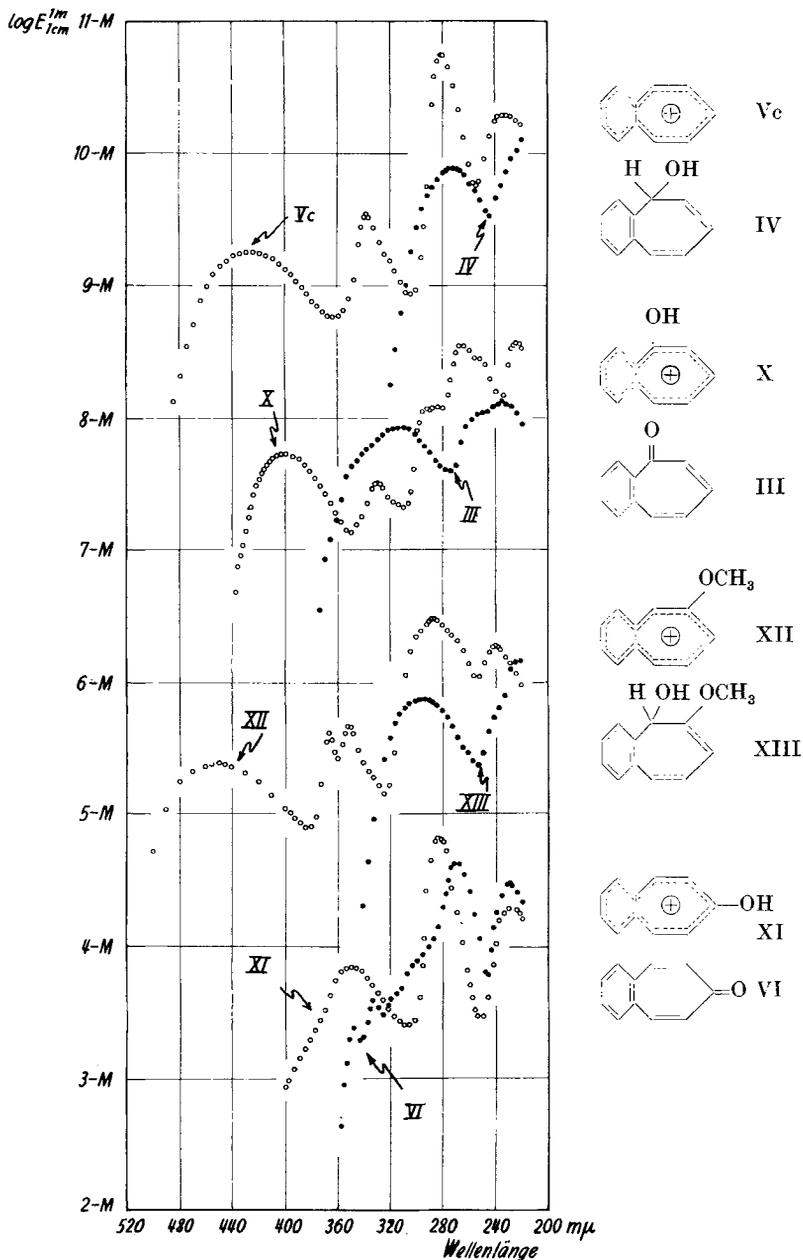
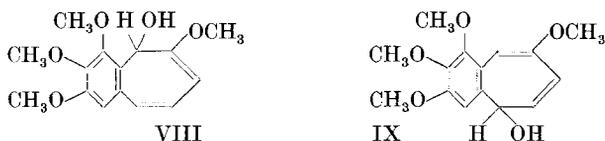


Fig. 2.

Absorptionsspektren. Die Spektren wurden mittels eines *Beckman*-Spektrophotometers (Modell DU) aufgenommen. Betreffend Lösungsmittel siehe weiter unten. Die offenen Kreise beziehen sich auf die Kationen, die schwarzen Punkte auf die entsprechenden konjugaten Basen.

An kristallisierten Salzen des Benzropylium-Kations liessen sich aus der Pseudobase IV das Perchlorat Va und das Chlorpatinat Vb herstellen; beide wurden in Form tiefgelber, bei 160–170° ohne zu schmelzen sich zersetzender Kristalle erhalten, deren Analysenwerte mit den zu erwartenden Bruttoformeln  $C_{11}H_9O_4Cl$  bzw.  $C_{22}H_{18}PtCl_6$  vereinbar waren.

Ein semiquantitativer Vergleich der relativen Basizität der Pseudobase IV mit jener der bereits früher beschriebenen Pseudobasen VIII



und IX<sup>5b)</sup> liess sich durch Mikrotitration der betreffenden Verbindungen in 99,5-proz. Eisessig mit 0,1-n. Perchlorsäure in Eisessig erzielen, wobei p-Nitroanilin und p-Aminoazobenzol als Standard Verwendung fanden<sup>17)</sup>. Den Potentialen, welche den zur Hälfte neutralisierten Standardverbindungen p-Nitroanilin und p-Aminoazobenzol entsprechen, wurden die bekannten  $pK'$ -Werte<sup>18)</sup> 0,99 bzw. 2,76 der konjugaten Säuren dieser Verbindungen zugeordnet, worauf mittels der für IV, VIII und IX gemessenen Potentiale die  $pK'$ -Werte der zugehörigen Kationen durch lineare Inter- bzw. Extrapolation<sup>19)</sup> abgeschätzt werden konnten. Diese in Tab. 1 zusammen mit den gemessenen Potentialen angeführten Werte sind nur als Hinweise auf die Sequenz der interessierenden Basizitäten zu betrachten, da den absoluten Werten, bedingt durch das angewandte Messverfahren, das Auftreten von unbekanntem Flüssigkeitspotentialen, das Arbeiten mit Glaselektrodenmessketten in nicht wässrigen Medien und die Bildung von Ionenpaaren in dem verwendeten Medium kleiner Dielektrizitätskonstante, keine definierte thermodynamische Bedeutung zukommt,

Tabelle 1.

Verbindung	p-Nitroanilin	p-Aminoazobenzol	IV	VIII	IX
$pK'$ . . . . .	0,99	2,76	1,5 <sub>6</sub>	3,6 <sub>4</sub>	3,7 <sub>0</sub>
Potential in – mV .	97	228	139	291	296

<sup>17)</sup> Die verwendete Apparatur entspricht früheren Angaben: Mikrobürette konstanter Ausflussgeschwindigkeit für automatische Titrationsanlagen: *W. Simon*, *Helv.* **39**, 883 (1956). Notiz über eine Glas-/Kalomelektroden-Messkette zur Mikrotitration in inerte Atmosphäre: *W. Simon*, *Chimia* **10**, 286 (1956). Vgl. auch *W. Simon*, *E. Kováts*, *L. H. Chopard-dit-Jean & E. Heilbronner*, *Helv.* **37**, 1872 (1954), sowie exp. Teil.

<sup>18)</sup> *M. A. Paul & F. A. Long*, *The H<sub>0</sub> Acidity Function*, Cornell University (1955).

<sup>19)</sup> Es wurde nicht abgeklärt, inwieweit eine solche Extrapolation zulässig ist.

und schliesslich das zu messende Gleichgewicht für die Verbindungen IV, VIII und IX aus Teilgleichgewichten, bedingt durch das Vorliegen mehrerer mit dem entsprechenden Kation im Gleichgewicht stehender Pseudobasen, resultiert.

Für das Pseudobasenpaar VIII und IX wurde in einer vorhergehenden Arbeit<sup>5b)</sup> in wässrigem Medium der Wert  $pK' = 3,2$  gefunden, in befriedigender Übereinstimmung mit dem oben zitierten Wert von 3,6<sub>4</sub> resp. 3,7<sub>0</sub>.

Zusammen mit dem für das Tropylium-Kation (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sup>⊕</sup> von W. von E. Doering & L. H. Knox<sup>20)</sup> angegebenen  $pK'$ -Wert von ca. 5 (gemessen in Wasser) entspricht die gefundene Basizitätsreihenfolge und Abstufung den Erwartungen.

In Fig. 2 sind das UV.-Spektrum des Benzotropylium-Kations in 60-proz. Schwefelsäure sowie jenes der Pseudobase IV in Hexan wiedergegeben. Um eine Korrelation der spektroskopischen mit den in einer späteren Abhandlung zu erörternden MO-theoretischen Daten für das Kation V zu ermöglichen, haben wir unter gleichen Bedingungen auch die Spektren des 3-Hydroxy- (X), 5-Hydroxy- (XI) sowie des 4-Methoxy-benzotropylium-Kations (XII) bestimmt. Diese Spektren finden sich ebenfalls in Fig. 2 und sind dort jenen ihrer konjugaten Basen, d. h. des 2,3-Benzotropons (III), 4,5-Benzotropons (VI) sowie des Carbinols XIII<sup>21)</sup> gegenübergestellt. Die den einzelnen Absorptionsmaxima zukommenden charakteristischen Daten sind im Folgenden zusammengefasst; dabei bedeuten die kursiv geschriebenen Zahlen jeweils die Wellenlängen in  $m\mu$  und die in Klammern gesetzten Zahlen den zugehörigen Wert in  $\log E_{1\text{cm}}^m$  (S bezeichnet Schulterstellen).

Benzotropylium-Kation (V). Lösungsmittel: Schwefelsäure 60-proz. 426 (4,30); 338 (4,74); 282 (3,54); 234 (3,25).

Pseudobase IV. Lösungsmittel: Cyclohexan. 272 (3,87).

3-Hydroxy-benzotropylium-Kation (X). Lösungsmittel: Schwefelsäure 60-proz. 401 (3,72); 330 (3,52); 293 (4,07); 285 (4,09); 266 (4,55); 252 (S) (4,44); 230 (S) (4,09).

2,3-Benzotropon (III). Lösungsmittel: Cyclohexan. Ca. 340 (S) (3,65); 314 (3,92); 255 (S) (4,00); 225 (4,56).

4-Methoxy-benzotropylium-Kation (XII). Lösungsmittel: Schwefelsäure 60-proz. 450 (3,38); 366 (3,60); 352 (3,65); 286 (4,47); 240 (4,26).

Pseudobase XIII. Lösungsmittel: Feinsprit. 295 (3,86).

5-Hydroxy-benzotropylium-Kation (XI). Lösungsmittel: Schwefelsäure 60-proz. 380 (S) (3,32); 357 (S) (3,82); 346 (3,84); 228 (4,29).

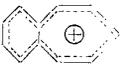
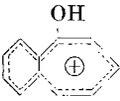
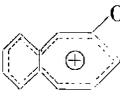
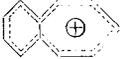
4,5-Benzotropon (VI). Lösungsmittel: Cyclohexan. 341 (3,10); 326 (3,37); 312 (S) (3,52); 265 (4,52); 234 (4,53).

<sup>20)</sup> W. von E. Doering & L. H. Knox, J. Amer. chem. Soc. **76**, 3203 (1954).

<sup>21)</sup> Diese Verbindung wurde, ganz analog wie die Pseudobase IV aus 2,3-Benzotropon, durch Reduktion des  $\alpha, \beta$ -Benzotropolon-methyläthers (J. W. Cook, A. R. M. Gibb, R. A. Raphael & A. R. Somerville, J. chem. Soc. **1952**, 603) mit Lithiumaluminiumhydrid erhalten (vgl. exp. Teil). Es ist zu erwarten<sup>8)9)</sup>, dass in XII die säurekatalysierte Substitution der Methoxygruppe durch eine OH-Gruppe nicht leicht erfolgen würde; es wurden deshalb keine Versuche in dieser Richtung unternommen.

Tabelle 2.

Verschiebungen der langwelligsten Bande durch Hydroxyl- bzw. Methoxyl-Substitution.  $\Delta\lambda$  und  $\Delta\tilde{\nu}$  bedeuten die Verschiebung in  $m\mu$  resp. in  $\text{cm}^{-1}$ . Die Grösse  $\Delta c_f^2$  wurde nach den zitierten Verfahren<sup>22)23)</sup> aus den MO-theoretischen Daten berechnet und soll, Gültigkeit des verwendeten Modells vorausgesetzt, den in Wellenzahlen ausgedrückten Differenzen  $\Delta\tilde{\nu}$  parallel gehen.

	$\lambda_{\text{max}}$ $m\mu$	$\log E_{1\text{cm}}^{1\text{m}\mu}$	$\Delta\lambda$	$\tilde{\nu}$ $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu}$	$\Delta c_f^2$
	426	3,25	0	23470	0	0
	401	3,72	-25	24940	+1470	+0,156
	450	3,38	+24	22220	-1250	-0,108
	348	3,84	-78	28740	+5270	+0,237

Aus theoretischen Gründen war zu erwarten, dass einzig das 4-Hydroxy-benzotropylium-Kation, bzw. sein Methoxy-Derivat XII, eine bathochrome Verschiebung der langwelligsten Bande seines Absorptionsspektrums, relativ zur entsprechenden Bande des unsubstituierten Kations V, aufweisen würde, während die jeweils langwelligste Bande der beiden Hydroxy-Kationen X und XI eine entsprechende hypsochrome Verschiebung aufweisen sollten. Wie die Tab. 2 zeigt, hat sich diese Voraussage, die aus den MO-theoretischen Daten nach einem von *L. C. Longuet-Higgins & R. G. Sowden*<sup>22)</sup> sowie von *C. A. Coulson*<sup>23)</sup> angegebenen Verfahren erhalten wurde, bestätigt. Auf Einzelheiten soll in einer späteren Abhandlung dieser Reihe eingegangen werden.

*G. Di Modica* dankt für die ihm vom *Consiglio Nazionale delle Ricerche* gewährte Unterstützung und *A. Eschenmoser* für ein Stipendium des *Battelle Memorial Institute* in Genf.

### Experimenteller Teil<sup>24)</sup>.

4-Isobutoxy-2,3-benzotropon (II). Ein Gemisch von 3 g 4-Hydroxy-2,3-benzotropon (I)<sup>25)</sup>, 13  $\text{cm}^3$  Isobutylalkohol, 0,4 g p-Toluolsulfonsäure und 80  $\text{cm}^3$  Benzol

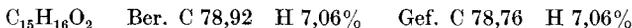
<sup>22)</sup> *H. C. Longuet-Higgins & R. G. Sowden*, *J. chem. Soc.* **1952**, 1404.

<sup>23)</sup> *C. A. Coulson*, *Proc. phys. Soc. London* **65**, 933 (1952).

<sup>24)</sup> Die Smp. sind korrigiert und im offenen Röhrchen bestimmt. Die IR.-Spektren wurden, sofern nicht anders angegeben, auf einem *Perkin-Elmer-Mod.-21*-Spektrographen aufgenommen; relative Intensitätsbezeichnungen: (w) = schwach, (m) = mittel, (s) = stark.

<sup>25)</sup> Hergestellt nach *G. L. Buchanan*<sup>6a)</sup>; bezüglich einiger präparativer Verbesserungen der Synthese vgl. *H. H. Rennhard*, *Diss. ETH.* (1955).

wurden 6 Std. am Wasserabscheider unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten nahm man in Äther auf, wusch die Lösung zweimal mit eisgekühlter Natriumhydrogencarbonat- und anschliessend mit gesättigter Kochsalz-Lösung. Nach Entfernung des Lösungsmittels erhielt man ein hellgelbes Öl, welches rasch und vollständig durchkristallisierte (Smp. 42—43°, Ausbeute 3,27 g; 94%). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äther bei -60° lag der Smp. konstant bei 46—47° (hellgelbe Nadeln). Die Verbindung ist im Hochvakuum destillierbar (Sdp. 145°/0,02 Torr).

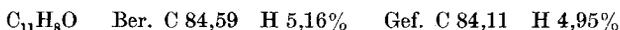


UV.-Spektrum:  $\lambda_{\text{max}} = 230 \text{ m}\mu$  (log  $E_{1\text{cm}}^{1\text{m}} = 4,66$ ); 360—368  $\text{m}\mu$  (4,16); Schulter bei 250  $\text{m}\mu$  (4,46).

IR.-Spektrum: (auf *Baird*-IR.-Spektrophotometer; in Nujol) u. a. Banden bei 1630 (m), 1608 (m), 1567 (s) und 1553 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

2,3-Benzotropen (III). Zu einer auf -10° gekühlten Suspension von 0,5 g Lithiumaluminiumhydrid in 60  $\text{cm}^3$  abs. Äther wurde innert 40 Min. eine Lösung von 2,22 g der Verbindung II in 40  $\text{cm}^3$  abs. Äther getropft; dann wurde das Reaktionsgemisch 3 Std. bei 0° und anschliessend 1 Std. bei Zimmertemperatur gerührt. Hierauf setzte man unter Eiskühlung tropfenweise Wasser und, nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung, 20  $\text{cm}^3$  20-proz. Schwefelsäure zu. Das Gemisch wurde in einem Scheidetrichter einige Min. kräftig durchgeschüttelt. Hierauf liess man die wässrige Phase in einen zweiten Scheidetrichter fließen, in welchem sie mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und wieder mit Äther extrahiert wurde. Die ätherischen Lösungen wurden dann zweimal mit 10-proz. Schwefelsäure und anschliessend mit Wasser gewaschen. Das nach Entfernung des Lösungsmittels erhaltene gelbe Öl destillierte einheitlich bei 111°/0,2 Torr (Ausbeute 1,15 g; 75%).

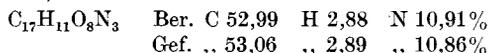
Zwecks Reinigung über das Pikrat wurde das rohe 2,3-Benzotropen mit einigen Tropfen Methanol verdünnt und dann mit einer heissen, gesättigten Lösung von 1,77 g Pikrinsäure in Methanol versetzt. Die aus der gekühlten Lösung kristallisierte Pikratfraktion wog 2,11 g und wies einen nur um 0,5° tiefer liegenden Smp. als das analysenreine Produkt (s. unten) auf, so dass auf eine weitere Reinigung verzichtet werden konnte. Zur Spaltung wurden die Kristalle in Chloroform gelöst und auf eine Säule Alox (45 g, Akt. II) gegeben; mit Chloroform liess sich praktisch quantitativ das 2,3-Benzotropen eluieren. Nach erneuter Destillation unter Stickstoff wurde dieses als eine bei 93—94° (0,04 mm) siedende, blassgelbe Flüssigkeit erhalten, die bei tiefer Temperatur zu langen, beinahe farblosen Nadeln erstarrt (Smp. ca. 20°).  $d_4^{22} = 1,1566$  (Mittelwert aus 5 Messungen);  $n_D^{22} = 1,673$ .



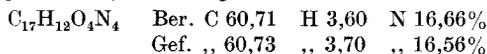
UV.-Spektrum: vgl. theoretischer Teil, Fig. 2.

IR.-Spektrum: vgl. theoretischer Teil, Fig. 1.

Pikrat von III: Zur Analyse wurden Kristalle, welche auf die oben beschriebene Weise erhalten worden waren, zweimal aus wenig Methanol/Äther bei -50° umkristallisiert; Smp. 115—116°<sup>26)</sup>.



2,4-Dinitrophenylhydrazon von III: Dunkelviolett-braune Nadeln aus Chloroform/Methanol; tiefrote, schuppige Blättchen aus Methylenchlorid (Smp. 231°); zur Analyse drei Tage bei 120°/0,01 Torr getrocknet.



Umsetzung von 2,3-Benzotropen mit Maleinsäureanhydrid (Addukt VII): 50 mg 2,3-Benzotropen wurden 20 Min. mit 35 mg Maleinsäureanhydrid unter Feuchtigkeitsausschluss auf 200° erhitzt. Nach dem Abkühlen nahm man das Reaktions-

<sup>26)</sup> Wie zu einem späteren Zeitpunkt festgestellt wurde, eignet sich Chloroform besser zum Umkristallisieren.

gemisch in Benzol auf und behandelte mit Aktivkohle. Nach Zusatz von Cyclohexan zur benzolischen Lösung schied sich das Addukt in farblosen, würfeligen Kristallen vom Smp. 165—167° ab (74 mg; 90%). Zur Analyse wurde noch zweimal aus Benzol/Cyclohexan und einmal aus Benzol umkristallisiert (farblose Nadeln, Smp. 167—168°).

$C_{15}H_{16}O_4$  Ber. C 70,86 H 3,96% Gef. C 71,03 H 3,89%

UV.-Spektrum:  $\lambda_{\max} = 248 \text{ m}\mu$  ( $\log E_{1\text{cm}}^{1\text{m}} = 3,84$ ); 294 m $\mu$  (3,31).

Hydrierung von 2,3-Benzotropion zu 2,3-Benzsuberon: 100 mg 2,3-Benzotropion wurden in 6 cm<sup>3</sup> Feinsprit in Gegenwart von vorhydriertem Pd/CaCO<sub>3</sub>-Katalysator bei Zimmertemperatur hydriert. Nach 60 Min. waren 35,5 cm<sup>3</sup> Wasserstoff aufgenommen (ber. für zwei Doppelbindungen: 32 cm<sup>3</sup>), worauf sich die Hydrierung abrupt verlangsamte. Während für die Aufnahme des ersten Mols Wasserstoff 36 Min. benötigt wurden, war das zweite Mol innert 24 Min. aufgenommen. Die Hydrierkurve stimmt ungefähr mit derjenigen überein, welche bei der Hydrierung von 2-Methyl- und 2,7-Dimethyl-4,5-benzotropion beobachtet worden war<sup>27</sup>).

Nach Abfiltrieren des Katalysators und Entfernung des Lösungsmittels wurden 80 mg eines farblosen Öls erhalten. Ein Teil wurde in das 2,4-Dinitrophenylhydrazon übergeführt, welches nach einmaligem Umkristallisieren aus Chloroform/Methanol bei 207,5—208° schmolz und bei der Mischprobe mit dem Derivat von authentischem 2,3-Benzsuberon (gleicher Smp.) keine Depression des Smp. zeigte.

Benzropylium-Kation (V). Zu einer Suspension von 157 mg Lithiumaluminiumhydrid in 12 cm<sup>3</sup> abs. Äther wurde bei -5° eine Lösung von 500 mg 2,3-Benzotropion in 15 cm<sup>3</sup> abs. Äther getropft. Nach dreistündigem Rühren bei 0° wurde das Reaktionsgemisch mit feuchtem Äther zersetzt, der flockige Niederschlag abfiltriert und gründlich mit Äther gewaschen. Die vereinigten Ätherlösungen wurden mit Wasser neutral gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum und anschließendem Trocknen im Hochvakuum bei Zimmertemperatur erhielt man 487 mg beinahe farbloses, viskoses Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte, sich auch bei 0,001 Torr nicht unzersetzt destillieren liess, und welches mit einer methanolischen Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin-hydrochlorid im Gegensatz zu III keine sichtbare Reaktion zeigte.

UV.-Spektrum: vgl. theoretischer Teil, Fig. 2.

IR.-Spektrum: Starke Bande im Bereiche 3620—3100 cm<sup>-1</sup> ( $\tilde{\nu}_{\max} = 3350 \text{ cm}^{-1}$ , Schulter bei 3550 cm<sup>-1</sup>); sehr schwache Banden bei 1633, 1605, 1593, 1562 cm<sup>-1</sup> (in Nujol).

Es liegt ein Rohprodukt der Pseudobase IV vor.

Benzropylium-perchlorat (Va): 100 mg rohe Pseudobase IV wurden in Äther gelöst und mit einigen Tropfen 60-proz. Perchlorsäure versetzt, wobei sofort ein kanariengelber Niederschlag ausfiel, der nach Zufügen von etwas Eisessig abfiltriert wurde. Die anhaftende Perchlorsäure wurde mit Eisessig ausgewaschen und das Perchlorat zweimal aus Eisessig umkristallisiert und mit Äther gewaschen: reingelbe Nadeln, die sich beim Erhitzen gegen 160° schwarz färbten, ohne zu schmelzen. In einer evakuierten Kapillare erhitzt, konnte bei dieser Temperatur eine Gasentwicklung beobachtet werden. Das äusserst feuchtigkeitsempfindliche Derivat ist nur bei tiefer Temperatur und nur in besonders getrockneter Atmosphäre längere Zeit haltbar.

$C_{11}H_9O_4Cl$  Ber. C 54,90 H 3,77 Gef. C 54,57 H 3,92%

Äquivalentgewichts-Bestimmung (elektrometrische Titration): Ber. 240, Gef. 230.

IR.-Spektrum<sup>28</sup>): Banden in cm<sup>-1</sup>: (2920, 2850), 1617 (w), 1539 (m), 1508 (w), (1470), 1410 (m), (1385), 1275 (w), 1143 (w), **1090** (s), 805 (m) (in Nujol).

UV.-Spektrum:  $\lambda_{\max} = 274 \text{ m}\mu$  ( $\log E_{1\text{cm}}^{1\text{m}} = 3,89$ ) in Äthanol; die Lage dieses Absorptionsmaximums entspricht dem Erwartungswert für den Äthyläther der Pseudobase IV.

<sup>27</sup>) M. E. Vol'pin & A. F. Plate, Chem. Abstr. **44**, 6846 (1950).

<sup>28</sup>) Die starke Bande bei 1090 cm<sup>-1</sup> ist dem ClO<sub>4</sub>-Anion zuzuordnen (vgl. K. W. F. Kohlrusch, „Raman Spektren“, Leipzig 1943, S. VI, 151). Die eingeklammerten Werte betreffen Banden des Nujols.

Benzotropylium-chlorplatinat (Vb): 50 mg rohe Pseudobase IV wurden in Äther gelöst und mit einer Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure in Äther/Methanol versetzt. Sofort fiel ein gelber, mikrokristalliner Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Äthanol und Äther erschöpfend gewaschen wurde, aber infolge seiner extremen Unlöslichkeit nicht umkristallisiert werden konnte. Die Untersuchung des Produktes im Polarisationsmikroskop bestätigte dessen kristalline Struktur. Auch dieses Derivat wies keinen definierten Smp. auf, sondern zersetzte sich unter Schwarzfärbung in der Gegend von 170°.

$C_{22}H_{18}PtCl_6$	Ber. C 38,30	H 2,63	Pt 28,30%
	Gef. ,, 37,67	,, 2,59	,, 28,25%

Durch Umsetzung der Pseudobase IV mit einer Lösung von Pikrinsäure in Chloroform/Äther konnte ein kristallines Pikrat erhalten werden; infolge des leicht erfolgenden Zerfalls und der im Vergleich zur Pikrinsäure höheren Löslichkeit gelang aber die Reinigung bis zur Analysenreinheit nicht.

Überführung von Benzotropylium-sulfat (Vc) in 2,3-(III) und 4,5-Brenztrupon (VI). Eine ätherische Lösung von 150 mg roher Pseudobase IV wurde mit 60-proz. wässriger Schwefelsäure erschöpfend ausgeschüttelt. Die übliche Aufarbeitung der verbliebenen ätherischen Lösung ergab Spuren eines Öls, das nicht weiter untersucht wurde.

Die tiefgelb gefärbte, schwefelsäure Benzotropyliumsulfatlösung wurde mit festem Natriumcarbonat sorgfältig neutralisiert und der ätherlösliche Anteil in üblicher Weise aufgearbeitet. Man erhielt 143 mg eines Öls, dessen UV.-Spektrum in 60-proz. Schwefelsäure mit demjenigen einer Benzotropyliumsulfat-Lösung (durch Auflösen der Pseudobase IV in 60-proz. Schwefelsäure erhalten) praktisch übereinstimmte.

127 mg dieses Öls wurden in 3 cm<sup>3</sup> Pyridin gelöst und zu einem Gemisch von 234 mg Chromtrioxyd in 3 cm<sup>3</sup> Pyridin gegeben. Nach Stehenlassen über Nacht bei Zimmertemperatur goss man auf Eis und extrahierte dreimal mit Äther. Die ätherischen Lösungen wurden zur Entfernung des Pyridins mit verd. Salzsäure und anschliessend mit Wasser gewaschen. Das ölige Reaktionsprodukt (112 mg) konnte weder durch Chromatographie an Alox, noch durch Destillation in Komponenten zerlegt werden; das UV.-Spektrum [ $\lambda_{\max} = 228 \text{ m}\mu$  (4,43); 270 m $\mu$  (4,32); 333 m $\mu$  (3,62); 348 m $\mu$  (3,57)] wies indessen auf das Vorliegen eines Gemisches, u. a. von 2,3- und 4,5-Benztropon hin. Nach Behandlung mit Aktivkohle wurde deshalb das Produkt mit einer methanolischen Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin-hydrochlorid umgesetzt. Durch fraktionierte Kristallisation des Niederschlages (82 mg) aus Chloroform/Methanol liessen sich 31 mg eines nach Umkristallisation bei 257° schmelzenden 2,4-Dinitrophenylhydrazons isolieren, das sich nach Smp. und Misch-Smp. mit dem Derivat des 4,5-Benztropons (Smp. 258–259°) als identisch erwies. Aus der Mutterlauge konnten 20 mg des leichter löslichen Derivats von 2,3-Benztropon isoliert werden (dunkelviolette Nadeln, Smp. 228° nach Kristallisation aus Methylenchlorid/Methanol; keine Smp.-Depression bei der Mischprobe mit einem authentischen Präparat vom Smp. 231°).

6-Methoxy-1,2-benzo-cycloheptatrien-(1,3,5)-7-ol (XIII) und 4-Methoxybenzotropylium-Kation (XII). Zu einer auf –10° abgekühlten Lösung von 560 mg  $\alpha$ , $\beta$ -Benzotropolon-methyläther<sup>29</sup>) liess man unter Rühren innert 20 Min. eine Suspension von 170 mg LiAlH<sub>4</sub> in 10 cm<sup>3</sup> abs. Äther zufließen. Nach vierstündigem Rühren bei Zimmertemperatur arbeitete man das Reaktionsgemisch auf, wie oben im Falle der Reduktion des 2,3-Benztropons beschrieben. Dabei erhielt man 500 mg eines blassgelben, nicht kristallisierenden und unstabilen Öls.

UV.-Spektrum: in Hexan:  $\lambda_{\max} 292 \text{ m}\mu$  (log  $E_{1\text{cm}}^{1\text{m}} = 3,95$ ); in Äthanol und 60-proz. Schwefelsäure, vgl. theoretischer Teil, Fig. 2; in 98-proz. Ameisensäure:  $\lambda_{\max} = 450 \text{ m}\mu$  (log  $E_{1\text{cm}}^{1\text{m}} = 3,33$ ); 366 m $\mu$  (3,57); 352 m $\mu$  (3,62); 286 m $\mu$  (4,42).

<sup>29</sup>) Erhalten durch Umsetzung von  $\alpha$ , $\beta$ -Benzotropolon (Smp. 78°) mit Methyljodid in methanolischer Natriummethylatlösung; Sdp. (0,04 mm) = 120° (vgl. *J. W. Cook et al.*<sup>21</sup>)).

XII-Chlorplatinat: Herstellung gleich wie bei Vb; rote instabile Kristalle, Smp. 170—171° (Zers.).

$C_{24}H_{22}O_2PtCl_6$	Ber. C 38,41	H 2,96	Pt 26,02%
	Gef. ,, 37,70	,, 3,16	,, 26,96%

XII-Perchlorat: Orange Kristalle aus Eisessig, Smp. 120—121° (infolge Zersetzlichkeit nicht analysenrein erhalten).

Basizitätsmessungen:  $3,5 \cdot 10^{-6}$  Mol der zu untersuchenden Verbindungen (vgl. theoretischer Teil) wurden in 1 cm<sup>3</sup> Eisessig (0,5 proz. Wasser) gelöst und bei 25° unter Verwendung der früher beschriebenen<sup>17)</sup> Glas-/Kalomelektroden-Messkette in Stickstoffatmosphäre mit 0,1-n. Perchlorsäure in Eisessig mikrotitriert, wobei eine automatische Mikrobürette<sup>17)</sup> Verwendung fand. Die Potentialmessung erfolgte mit einem direkt anzeigenden pH-Messgerät, Typ 44 der Firma *Polymetron AG*, Zürich, und die Registrierung der Titrationskurve mit einem Linienschreiber Speedomax der Firma *Leeds & Northrup*, Philadelphia. Die Titrationsgeschwindigkeit betrug rund  $1,5 \cdot 10^{-7}$  g-Äquiv. pro Min. Vor jeder Messung erfolgte eine Eichung der Messkette mit 0,1-n. Perchlorsäure in Eisessig. Die Potentiale der Tab. 1 entsprechen denjenigen Potentialen, die jeweils relativ zu diesem arbiträren Nullpunkt gemessen wurden. Zwischen den Messungen wurde die Elektrode mit Eisessig gefüllt. Als Brückenflüssigkeit zur Verbindung der Kalomelektrode mit dem Messgut fand Eisessig gesättigt an Lithiumchlorid Verwendung.

*Materialien:* Eisessig Handelsprodukt wurde über Chromtrioxyd destilliert. Die Ermittlung des Wassergehaltes erfolgte durch *Karl-Fischer*-Titration.

p-Nitroanilin und p-Aminoazobenzol wurden mehrmals aus Methanol/Wasser umkristallisiert und schlussendlich bei 0,01 Torr getrocknet.

0,1-n. Perchlorsäure in Eisessig wurde durch Mischen einer abgewogenen Menge ca. 60-proz. Perchlorsäure (*Merck p. a.*) mit absolutem Eisessig unter guter Kühlung erhalten.

#### SUMMARY.

The preparation and some of the physico-chemical properties of the benzotropylum cation and of 2,3-benzotropone are described.

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

### III. Fluoreszierende Stoffe aus *Drosophila melanogaster*.

6. Mitteilung

von **M. Viscontini** und **P. Karrer**.

(26. IV. 57.)

Die 3 aus den Augen von *Drosophila melanogaster* kürzlich isolierten roten Pigmente Drosoplerin, Neodrosoplerin und Isodrosoplerin<sup>1)</sup> verhalten sich gegenüber dem polarisierten Licht bemerkenswert verschieden, worüber wir hier kurz berichten.

Für die Messung der optischen Drehungen verwendeten wir Lösungen, die 2,5 mg der betreffenden Substanz in 100 ml Wasser ent-

<sup>1)</sup> *M. Viscontini, E. Hadorn & P. Karrer, Helv. 4, 579 (1957).*