

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

87. Jahrg. Nr. 9

S. 1197 – 1384

194. Wilhelm Treibs und Walter Heyer: Über ein Oxy-furo-tropolon

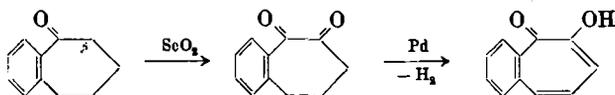
[Aus dem Institut für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig]

(Eingegangen am 21. Juni 1954)

Ausgehend von der Furylvaleriansäure wurde über das Furo-cycloheptanon ein Oxy-furo-tropolon synthetisch gewonnen.

Durch ihren aromatischen Charakter, ihre natürlichen Vorkommen und ihre bemerkenswerten physikalischen, chemischen und physiologischen Eigenschaften haben die Tropolone in neuerer Zeit besonderes Interesse gefunden. An der Erschließung dieses Gebietes sind die Arbeitskreise um I. W. Cook, R. D. Haworth, H. Erdtmann und T. Nozoe in erster Linie beteiligt. Während mannigfache Synthesen und Abwandlungen des Tropolons, seiner Derivate und kondensierter Tropolone beschrieben wurden, sind Synthesen von Tropolonen mit ankondensierten heterocyclischen Fünfringen – Furan-, Thiophen- und Pyrrolringen – unseres Wissens bisher noch nicht verwirklicht. Schwierigkeiten waren hierbei aus der großen Säureempfindlichkeit der Heterocyclen zu erwarten.

Die bekannteste Synthese des Tropolons von I. W. Cook¹⁾ geht vom Cycloheptanon aus, das zunächst mittels Selenioxyds zum Diketon oxydiert und anschließend in einer Bromierungs-Debromierungs-Reaktion, unter Entfernung des letzten Bromatoms durch katalytische Hydrierung, in das Tropolon übergeführt wird. Bei der Synthese des Benzotropolons²⁾ und anderer kondensierter Tropolon-Systeme vereinfachte sich die Darstellung, da im ankondensierten aromatischen Ring des Ausgangskörpers, des Benzcycloheptenons, bereits eine Doppelbindung vorhanden ist. Aus dem durch Selenioxyd erhaltenen Diketon mußten nur noch zwei Wasserstoff-Atome dehydrierend entfernt werden.



Bei der im folgenden beschriebenen Synthese des Oxy-furo-tropolons war eine Dehydrierung überhaupt nicht notwendig, da die erforderlichen Doppelbindungen durch Enolisierung von Ketogruppen entstanden.

Die als Ausgangsstoff benötigte Furylvaleriansäure (I) wurde am besten durch Hydrierung von Furfuryliden-crotonensäureester mittels Raney-Nickels

¹⁾ J. chem. Soc. [London] 1951, 503.

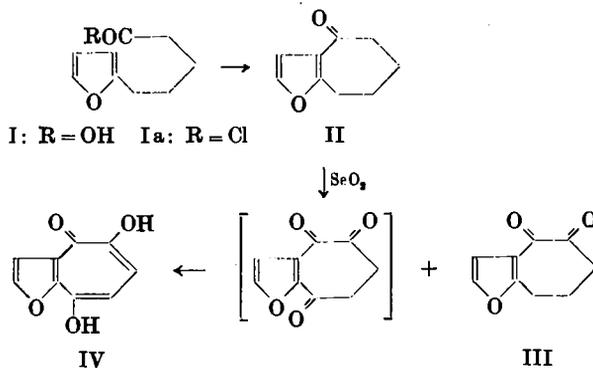
²⁾ I. W. Cook u. A. R. Somerville, Nature [London] 163, 410 [1949].

bei Zimmertemperatur dargestellt, nachdem R. Paul³⁾ früher festgestellt hatte, daß der Furankern unter diesen milden Bedingungen nicht hydriert wird.

Die schwierigste Umsetzung war wegen der bekannten Säureempfindlichkeit von Furan-Derivaten die Cyclisierung der Säure I zum Furo-cycloheptenon(II). Die Überführung der Säure I in das Säurechlorid Ia gelang erst mit Thionylchlorid. Der Ringschluß nach L. F. Fieser und R. G. Kenelly⁴⁾ mittels Zinntetrachlorids in Schwefelkohlenstoff mißlang zunächst, da durch die freiwerdende Salzsäure völlige Verharzung eintrat. Nach vielen ergebnislosen Versuchen gelang schließlich die Synthese des Furo-cycloheptenons in guter Ausbeute, als wir das Säurechlorid und das Zinntetrachlorid – jedes in Schwefelkohlenstoff gelöst – gleichzeitig in siedenden Schwefelkohlenstoff unter kräftigem Rühren eintropfen ließen. Die entstehende Salzsäure entwich dann, ohne auf das Reaktionsgemisch verharzend einwirken zu können. Bei der Oxydation des Furo-cycloheptenons mit Selendioxyd wurde zwar das erwartete Diketon $C_9H_8O_3$ (III) erhalten. Daneben war aber ein hochschmelzender, in gelben Nadeln kristallisierender Körper $C_9H_8O_4$ entstanden, der keine Ketonreaktionen, wohl aber eine olivgrüne Eisen(III)-chlorid-Reaktion gab. Die Oxydation war also über die Stufe des Diketons hinausgegangen.

Nun sind bekanntlich in Heterocyclen Methyl- und Methylengruppen in α -Stellung zum Heteroatom besonders reaktionsfähig und lassen sich – z. B. im Chinaldin und Benzo-aza-hydrinden – durch Selendioxyd zu Aldehyd- bzw. Ketogruppen oxydieren⁵⁾.

Wir nehmen daher an, daß im vorliegenden Fall die dem Furanring benachbarte CH_2 -Gruppe oxydiert wurde. Die unerwartete zusätzliche Oxygruppe mußte aus der so entstandenen Ketogruppe durch Enolisierung zum 3.4-[Furo-(2.3)]-5-oxy-tropolon(IV) entstanden sein. Die beschriebenen Abwandlungen werden durch die folgende Formelreihe wiedergegeben:



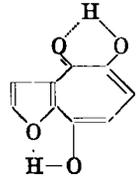
³⁾ Bull. Soc. chim. France 5 [5], 1053 [1938].

⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. 57, 1611 [1935].

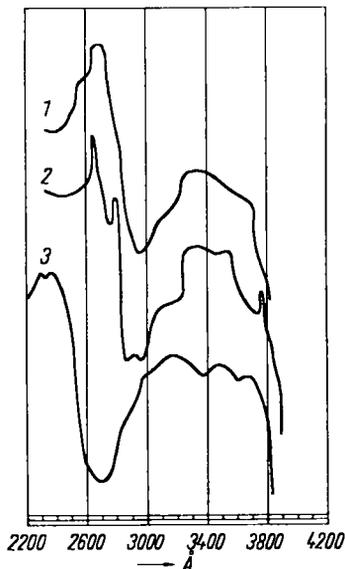
⁵⁾ L. Monti, Atti Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 18, 505 [1933]; W. Borsche u. H. Hartmann, Ber. dtsh. chem. Ges. 73, 839 [1940].

Das Oxy-furo-tropolon IV ist für ein Furan-Derivat sehr beständig, wohl infolge doppelter Stabilisierung durch den Tropoloncharakter und eine Wasserstoffbrücke am Furansauerstoff entsprechend der nebenstehenden Formel.

Bei der Behandlung mit Diazomethan in Äther wurde zunächst die stärker saure Tropolongruppe veräthert, wobei die charakteristische grüne Eisen(III)-chlorid-Reaktion verschwand und eine rotbraune Reaktion auftrat. Vollständige Verätherung in Cyclohexan führte zum Dimethyläther, der nun natürlich nicht mehr mit Eisen(III)-chlorid reagierte.



Das Oxy-furo-tropolon besitzt die charakteristischen Tropolon-Absorptionsbanden im UV-Gebiet, die gegenüber denen des Grundtropolons nach längeren Wellen hin verlagert sind (Abbild. 1).



Lichtabsorption von Oxy-furo-tropolon (1), Dimethyläther des Oxy-furo-tropolons (2), Tropolon nach I. W. Cook (3). Sämtliche Spektren wurden in Alkohol aufgenommen

Mit der Dehydrierung des Diketons III zum einfachen Furo-tropolon und der weiteren Erschließung dieses Gebietes sind wir zur Zeit beschäftigt.

Die Spektren wurden mit dem Quarzspektrographen „Steinheil“ nach der Methode Hartley-Baly von Hrn. Dipl.-Chem. E. Hoffmann, die Analysen durch Hrn. R. Martin in unserem Institut angefertigt.

Beschreibung der Versuche

Äthylester der Furfurylvaleriansäure (I): 500 g Furfuryliden-crotonsäure-äthylester in 500 ccm Äthylalkohol wurden i. Ggw. von 15 g Raney-Nickel bei Zimmertemperatur und 80–100 atm Wasserstoffdruck hydriert. Die theoret. Wasserstoffmenge von 2 H₂ je Mol. wurde in 1/2 bis 1 Stde. aufgenommen, wonach auch innerhalb 24 Stdn.

keine weitere Wasserstoff-Aufnahme mehr beobachtet wurde. Eine Kernhydrierung findet also nicht statt. Der Ester ging bei 77–78°/1 Torr als farblose Flüssigkeit von angenehmem, fruchtartigem Geruch über. d_{20} 1.0230; n_D^{25} 1.4622 (Ausb. 450–460 g = 88 bis 90% d.Th.).

$C_{11}H_{16}O_3$ (196.2) Ber. C 67.32 H 8.22 Gef. C 67.10 H 7.82

Furylvaleriansäure (I): 100 g Furylvaleriansäure-äthylester, 250 ccm Methanol und 100 ccm Wasser wurden mit 40 g Natriumhydroxyd 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Aus der ausgeätherten alkal. Lösung wurde beim Ansäuern mit Salzsäure die Säure I als gelbes Öl erhalten, das bei 122–125°/2 Torr destillierte (Ausb. 75 g = 87% d. Th.).

Die Furylvaleriansäure erstarrte zu einer weißen, festen Masse, die, aus Petroläther umkristallisiert, flache, farblose Nadeln vom Schmp. 44–45° bildete.

Furylvaleriansäure-chlorid (Ia): 75 g Furylvaleriansäure wurden in 250 ccm absol. Äther gelöst, mit 38 ccm frisch dest. Thionylchlorid in der Kälte versetzt und unter Rückfluß auf einem Wasserbad 5 Stdn. zum Sieden erhitzt. Durch Absaugen an der Wasserstrahlpumpe unter Stickstoff und Erwärmen des Kolbens im Wasserbad auf ungefähr 70–80° wurde der Äther und das überschüss. Thionylchlorid vertrieben. Bei 3 Torr unter Stickstoff destillierte das Säurechlorid Ia als blaßgelbe Flüssigkeit in der Hauptmenge bei 95° (Ausb. 50 g = 60% d.Th.).

Das Säureamid wurde aus dem Chlorid und Ammoniumcarbonat in weißen Nadeln vom Schmp. 118–119° erhalten.

$C_9H_{13}O_2N$ (167.2) Ber. N 8.38 Gef. N 8.52

Furo-cycloheptenon (II): In einen 2-l-Vierhalskolben, versehen mit Rührer, 2 Tropftrichtern und Rückflußkühler wurden 1.5 l über Aluminiumchlorid dest. Schwefelkohlenstoff gegeben. 50 g Furylvaleriansäure-chlorid, gelöst in 150 ccm Schwefelkohlenstoff und 34 ccm Zinntetrachlorid, gelöst in 150 ccm Schwefelkohlenstoff, ließ man getrennt und gleichzeitig innerhalb 2 Stdn. unter Rühren in den siedenden Schwefelkohlenstoff bei einer Badtemperatur von 60° eintropfen. Danach wurde noch 1 Stde. unter Sieden weitergerührt. Durch Abdestillieren des überschüss. Schwefelkohlenstoffs aus dem Reaktionskolben bei einer Badtemperatur von 80° wurde das Reaktionsprodukt auf etwa 100 ccm eingengt, nach dem Zersetzen mit Eiswasser in Äther aufgenommen, mit Natriumcarbonat gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Der gelbbraune Ätherrückstand destillierte unter Stickstoff bei 83–85°/2 Torr als farblose Flüssigkeit, die in langen Nadeln vom Schmp. 43–44° erstarrte (Ausb. 24 g = 60% d.Th.).

$C_9H_{10}O_2$ (150.2) Ber. C 71.98 H 6.71 Gef. C 71.87 H 6.77

Das Semicarbazon bildete weiße Kristalle vom Schmp. 189–190° (Zers.).

$C_{10}H_{13}O_2N_3$ (207.2) Ber. N 20.28 Gef. N 20.30

Oxy-furo-tropolon (IV): Zu 15.6 g Furo-cycloheptenon in 40 ccm Alkohol ließ man während 1 Stde. die Lösung von 14 g Selendioxyd in 120 ccm Alkohol unter Sieden zutropfen und erhitzte das Reaktionsgemisch 6 Stdn. unter Rückfluß. Nach dem Erkalten wurde vom ausgefallenen Selen abfiltriert, der Alkohol vertrieben und der Rückstand bei 125–140°/2 Torr (Hauptmenge 129–130°) als gelbes Öl destilliert (Ausb. 13 g). Aus dem Öl schieden sich nach mehreren Tagen Kristalle aus, die nach Verdünnen des flüssigen Anteiles mit 30 ccm Alkohol abgesaugt und, aus Alkohol umkristallisiert, gelbe Nadeln vom Schmp. 194° ergaben (Ausb. 0.5 g = 2.7% d.Th.).

$C_9H_6O_4$ (178.1) Ber. C 60.68 H 3.4 Gef. C 60.92 H 3.79

Aus dem flüssigen Anteil des Oxydationsgemisches ließ sich das Diketon III gewinnen. Durch Erhöhen der Selendioxyd-Menge auf $1\frac{1}{2}$ Moll. wurde die Ausbeute an Oxy-furo-tropolon auf 10% gesteigert. Bei Verwendung von 2 Moll. Selendioxyd nahm sie infolge Verharzung wieder ab.

Dimethyläther des Oxy-furo-tropolons: Durch Einwirkung von Diazomethan auf das Oxy-furo-tropolon in Äther-Alkohol und schließlich in Cyclohexan entstand ein rotbraunes zähflüssiges Öl, das langsam kristallisierte. Aus Cyclohexan bildete der Dimethyläther lange blaßgelbe Nadeln, die bei 96° sinterten und bei 100° schmolzen.

$C_{11}H_{10}O_4$ (206.2) Ber. C 64.07 H 4.89 Gef. C 64.56 H 4.79