

ALEXANDER SCHÖNBERG und ERICH SINGER

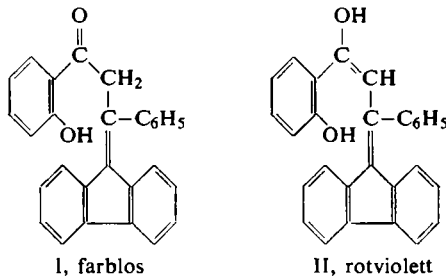
 β,γ -Ungesättigte Ketone, II¹⁾**Enolisierung und thermochrome Eigenschaften des *o*-Hydroxy- ω -phenyl- ω -fluorenyliden-propiofenons**

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 26. Juli 1960)

Das farblose *o*-Hydroxy- ω -phenyl- ω -fluorenyliden-propiofenon (I) löst sich in Toluol/Piperidin mit rotvioletter Farbe. Diese Lösungen sind in der Wärme sehr schwach farbig und tief rotviolett in der Kälte. Die Ursachen der reversiblen Thermochromie werden besprochen und Analoge von I dargestellt. Die roten Lösungsfarben von I und von 2-Phenyl-indandion-(1.3) in Dimethylsulfoxyd werden diskutiert.

Das farblose *o*-Hydroxy- ω -phenyl- ω -fluorenyliden-propiofenon (I)¹⁾, welches sich in neutralen Medien und in relativ schwachen Basen (Anilin, Pyridin) praktisch farblos auflöst, liefert mit stärkeren, organischen Basen (Piperidin, *N*-Methyl-piperidin) rotviolette Lösungen. Es wird angenommen, daß das Auftreten der rotvioletten Farbe ursächlich verknüpft ist mit der Ausbildung der Enolform II, bzw. mit der Ausbildung entsprechender Anionen, z. B. von III. Wird die rotviolette Benzol/Piperidin-Lösung von I i. Vak. zur Trockene gebracht, so erhält man eine feste, rotviolette Masse, welche jedoch nicht rein erhalten werden konnte. Aus *n*-Butanol erhält man I in farblosen Kristallen zurück.

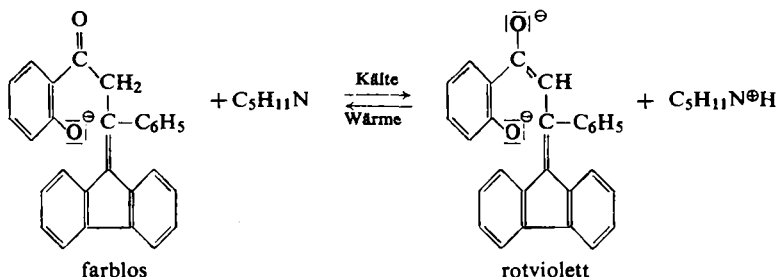


Thermochromes Verhalten: Besonders schön lassen sich die reversiblen Thermochromieerscheinungen bei den Toluol²⁾/Piperidin-Lösungen von I beobachten. Diese sind in der Wärme fast farblos und in der Kälte (Methanol-Kohlensäure-Bad) intensiv rotviolett; Toluol/*N*-Methyl-piperidin-Lösungen sind bei Raumtemperatur schwach rot und nehmen im Kältebad eine sehr intensive, rotviolette Farbe an.

¹⁾ I. Mitteil.: A. SCHÖNBERG und E. SINGER, Chem. Ber. 94, 241 [1961], vorstehend.

²⁾ Das Toluol kann auch durch andere neutrale Lösungsmittel ersetzt werden. Der Zusatz soll das Erstarren der Lösungen beim Abkühlen verhindern.

Erklärung des Thermochromie-Effektes: Bei der Auflösung von I in Piperidin/Toluol spielt die Salzbildung eine Rolle, und eine der möglichen Umsetzungen — I kann verschiedene Anionen bilden — zeigt das folgende Schema:

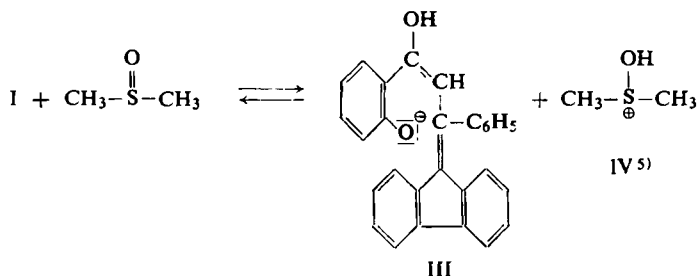


Möglichkeit einer praktischen Anwendung des Thermochromie-Effektes: Organische Systeme, die, wie die Piperidin-Lösungen von I, in der Kälte intensiv farbig, in der Wärme aber farblos (fast farblos) sind, sind sehr selten³⁾ und interessieren in Zusammenhang mit der Technologie der Satelliten.

Thermochrome Überzüge (coatings) sind als Mittel zur Regulierung der Temperatur von Satelliten vorgeschlagen worden⁴⁾. Der thermochrome Wechsel mußte derart sein, daß der Überzug heller wird, wenn die Temperatur steigt. Der hellfarbige Überzug würde mehr Sonnenstrahlung reflektieren und dadurch die Temperatur des Satelliten vermindern; hierdurch würde die Farbe des Überzugs dunkler werden und — in Folge der vergrößerten Strahlungsabsorption — die Temperatur des Satelliten zum Steigen bringen.

WEITERE FARBREAKTIONEN VON I

Farbe der Dimethylsulfoxyd-Lösungen: Während sich I in indifferenten Lösungsmitteln (z. B. Benzol) farblos löst, sind die Lösungen in Dimethylsulfoxyd rotviolett. Es wird angenommen, daß die rote Farbe auf Bildung von III und/oder des entsprechenden Enolanions beruht. Im ersteren Fall ist folgende Umsetzung anzunehmen:

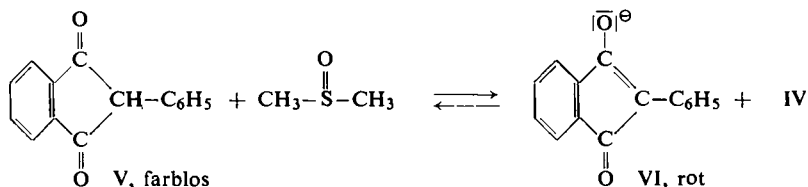


³⁾ Stark thermochrome Systeme: farblos (in der Kälte), intensiv farbig (in der Wärme), sind dagegen in großer Zahl bekannt, z. B. die besonders gut untersuchten Lösungen gewisser Spiropyrane; vgl. C. F. KOELSCH, J. org. Chemistry 16, 1362 [1951].

⁴⁾ Vgl. den Bericht über die Ausführungen von R. X. MEYER (Space Technology Laboratories, Los Angeles) in Chem. Engng. News, 27. Juli 1959, S. 43.

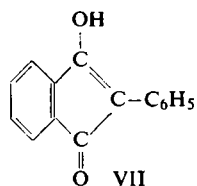
⁵⁾ Hinsichtlich IV vgl. R. G. LAUGHLIN, J. org. Chemistry 25, 864 [1960].

Wir fanden, daß sich 2-Phenyl-indandion-(1.3) (V) gegenüber Dimethylsulfoxy ähnlich wie I verhält: die farblose Substanz löst sich mit roter Farbe. Die Ähnlichkeit der Phänomene rechtfertigt eine ähnliche Formulierung:



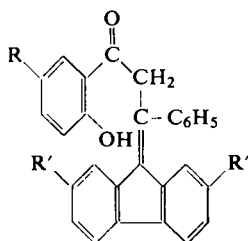
V löst sich – wie I – in Piperidin/Benzol (*N*-Methyl-piperidin/Benzol) mit roter Farbe.

Adsorptionsfarben: Versetzt man eine farblose Lösung von I in Benzol mit neutralem (basischem) Aluminiumoxyd (für Chromatographie, Merck), so färbt sich die Oberfläche des Bodenkörpers orange (rot). Eine ähnliche Farbreaktion (violett) läßt sich auch mit V durchführen⁶⁾. Diese Adsorptionsfarbe wurde wie folgt erklärt: In der farblosen Benzollösung von V liegt ein die Ketoform begünstigendes Gleichgewicht $\text{V} \rightleftharpoons \text{VII}$ vor. Durch die bevorzugte Adsorption des roten Enols VII⁷⁾ wird das Gleichgewicht in der Lösung gestört, was zur Neubildung von VII (und damit zur Adsorption neuer Mengen VII) Anlaß gibt. Ob die adsorbierte Verbindung weiterhin mit Aluminiumoxyd ein Salz (Aluminium-enolat) bildet, bleibt dahingestellt. Durch analoge Überlegungen läßt sich die Adsorptionsfarbe, die bei Behandlung der Benzollösungen von I mit Aluminiumoxyd auftritt, erklären: in der Benzollösung liegt ein Gleichgewicht $\text{I} \rightleftharpoons \text{II}$ vor, und II wird bevorzugt adsorbiert.



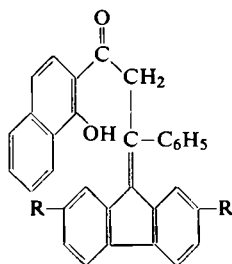
Synthese von Analogen des *o*-Hydroxy- ω -phenyl- ω -fluorenyliden-propiofenons

Durch Einwirkung von Fluoren auf 6-Methyl-flavon und von 2,7-Dibrom-fluoren auf Flavon und auf 7,8-Benzoflavon (α -Naphthoflavon) (bei Gegenwart von Natrium-äthylat) wurden die Verbindungen VIII, IX und X erhalten, welche in Toluol/Piperi-



VIII: R = CH₃, R' = H
 $\nu_{\text{CO}} = 1642/\text{cm}$

IX: R = H, R' = Br
 $\nu_{\text{CO}} = 1647/\text{cm}$



X: R = Br
 $\nu_{\text{CO}} = 1630/\text{cm}$

XI: R = H
 $\nu_{\text{CO}} = 1630/\text{cm}$

⁶⁾ A. SCHÖNBERG, A. MUSTAFA und W. ASKER, J. Amer. chem. Soc. 73, 2878 [1951].

⁷⁾ A. HANTZSCH, Liebigs Ann. Chem. 392, 286, 302 [1912].

das selbe thermochrome Verhalten zeigen wie I. Das gleiche gilt für die Verbindung XI, erhalten aus Fluorenyl-(9)-natrium und 7.8-Benzoflavon. VIII bis XI haben eine große Ähnlichkeit mit I. Es sei hier u. a. auf die Lage der Carbonyl-Bande und die Abwesenheit einer für freie Hydroxylgruppen charakteristischen Bande im IR-Spektrum verwiesen^{1,7a)}.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Thermochromes Verhalten von o-Hydroxy- ω -phenyl- ω -fluorenyliden-propiofenon (I) in Piperidin bzw. N-Methyl-piperidin

Die Apparatur bestand aus einem reagenzglasförmigen Gefäß (9 mm lichte Weite) mit aufgesetztem, eingeschlifftem Rückflußkühler. Das Gefäß wurde jeweils bis zu einer Höhe von 2 bis 2.5 cm mit den Lösungen gefüllt und der Flüssigkeitsspiegel durch eine außen angebrachte Marke festgelegt. Durch ein Glasrohr, das etwa 2 bis 3 mm über der Flüssigkeit endete, konnte die Apparatur mit Reinstickstoff (Fa. Osram, Berlin) beschickt werden. Die Vergleichslösung befand sich in einem gleichartigen Gefäß. Die Versuche 1–3 wurden in dieser Apparatur in einer Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt. Als Lösungsmittel dienten: Benzol, reinst, thiophenfrei (Merck, Darmstadt), über Natrium getrocknet; Toluol, über Natrium getrocknet, und Piperidin, reinst (Merck, Darmstadt), über Kaliumhydroxyd getrocknet.

Versuch 1: Die rotviolette Lösung aus 11 mg I in 4 ccm Toluol und 0.5 ccm Piperidin teilte man und erwärmte die eine Hälfte auf Siedetemperatur. Dabei wurde die Lösung fast farblos. Beim schnellen Abkühlen auf Raumtemperatur nahm die Lösung die gleiche rotviolette Farbe an, wie die nicht erwärmte Vergleichslösung. Dasselbe Resultat wurde nach zehnmalem Erwärmen und Abkühlen erhalten. Falls Lösungsmittelverluste durch das Erhitzen eintraten, wurde nach Beendigung des Versuchs mit Toluol bis zur Marke aufgefüllt und dann verglichen.

Versuch 2: Die Hälfte einer rotvioletten Lösung aus 25 mg I in 20 ccm Toluol und 0.5 ccm Piperidin kühlte man im Methanol-Kohlensäure-Bad auf -75° ab. Dabei verstärkte sich die Farbintensität bis zu einem fast undurchsichtigen Rotviolett. Bei Raumtemperatur trat die ursprüngliche Farbe wieder auf. Bei mehrmaliger Wiederholung dieses Versuchs mit derselben Lösung änderte sich das Resultat nicht.

Versuch 3: Die Lösung aus 33 mg I in 10 ccm Toluol und 3 ccm N-Methyl-piperidin⁸⁾ war bei Raumtemperatur rötlich. Ein Teil der Lösung wurde auf etwa -70° abgekühlt; dabei trat eine intensive, rotviolette Farbe auf. Dieser Versuch wurde mit der gleichen Lösung zehnmal wiederholt; danach zeigte sich weder bei Raumtemperatur noch bei -70° ein Farbunterschied zu der Vergleichslösung.

I und Dimethylsulfoxyd: 21 mg I wurden in 4 ccm Dimethylsulfoxyd suspendiert. Nach kurzer Zeit entstand eine rotviolette Färbung; eine klare, rotviolette Lösung erhielt man durch schnelles Erwärmen der Suspension auf 52° . Die Farbe der Lösung veränderte sich beim Abkühlen auf Raumtemperatur nicht. Durch Verdünnen mit Wasser erhielt man eine farblose Fällung, die nach Umkristallisation aus n-Butanol durch Schmp. und Misch-Schmp. als I identifiziert wurde. Zu diesen Versuchen wurde die einheitlich siedende Mittelfraktion von handelsüblichem Dimethylsulfoxyd benutzt.

Umsetzungsprodukt von I mit Piperidin: In einer Destillationsapparatur wurde unter Stickstoff und Ausschluß jeder Feuchtigkeit auf I Piperidin in Benzol aufdestilliert. Die in der

^{7a)} Die IR-Spektren wurden in festem Zustand (KBr-Preßling) aufgenommen.

⁸⁾ Präparat der Fa. L. Light & Co., Ltd., Colnbrook, England.

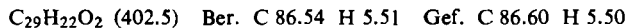
Vorlage entstandene rotviolette Lösung brachte man i. Vak. bei steigender Badtemperatur (bis 130°) zur Trockene. Es blieb eine rotviolette, feste Masse. Schmp. 154—162°.

200 mg dieser Substanz lieferten, aus n-Butanol umkristallisiert, 150 mg I zurück (Schmp. und Misch-Schmp.).

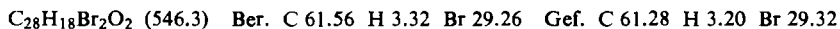
2-Phenyl-indandion-(1.3) (V) und Piperidin bzw. N-Methyl-piperidin: Wird V in Benzol mit Piperidin oder N-Methyl-piperidin versetzt, so wird die ursprünglich farblose Lösung rot. Übergießt man festes V mit diesen Basen, so erhält man sofort ein rotviolettes Salz.

Adsorption von I an Aluminiumoxyd: Eine sehr verdünnte Lösung von I in Benzol wurde mit Aluminiumoxyd geschüttelt⁹⁾; die Oberfläche des Oxyds nahm eine orangene Farbe an. Man ließ absitzen und gab zu dem überstehenden Benzol eine geringe Menge Eisessig und schüttelte: die Farbe verschwand.

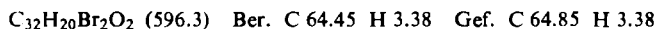
2-Hydroxy-5-methyl- ω -phenyl- ω -fluorenyliden-propiofenon (VIII): Eine Natriumäthylat-Suspension aus 3 g Natrium¹⁰⁾ in 110 ccm absol. Äther wurde mit 4 g *6-Methyl-flavon*¹¹⁾ und 3.5 g *Fluoren 2* Stdn. maschinell geschüttelt. Dabei färbte sich das Gemisch intensiv rotviolett. Nach 5 Tagen wurde der rotviolette Niederschlag abfiltriert und mit 10-proz., eiskalter Essigsäure zersetzt. Das entstehende gelb-braune Produkt lieferte aus n-Butanol gelbliche Kristalle¹²⁾, welche ab 185° unter Verfärbung sintern und bei 200—201° eine rote Schmelze geben. Die Eisen(III)-chlorid-Reaktion in Aceton ist olivgrün. Ausb. 4.8 g (70.4% d. Th.).



ω -Hydroxy- ω -phenyl- ω -[2.7-dibrom-fluorenyliden]-propiofenon (IX): Aus Natriumäthylat (2 g Natrium)¹⁰⁾, 2.3 g *Flavon* und 3.31 g *2.7-Dibrom-fluoren*¹³⁾ in 100 ccm absol. Äther erhielt man in gleicher Weise nach 24 Stdn. bei Raumtemperatur 2 g IX (35.4% d. Th.). Gelbliche Nadeln¹²⁾ (aus n-Butanol). Schmp. 213—214° (rote Schmelze); die Eisen(III)-chlorid-Reaktion in Aceton ist braunviolett.



2-Hydroxy-3.4-benzo- ω -phenyl- ω -[2.7-dibrom-fluorenyliden]-propiofenon (X): Eine Natriumäthylat-Suspension aus 2 g Natrium¹⁰⁾ in 150 ccm absol. Benzol wurde mit 3 g *7.8-Benzoflavon* (α -Naphthoflavon)¹⁴⁾ und 4 g *2.7-Dibrom-fluoren*¹³⁾ 2 Stdn. geschüttelt; dabei färbte sie sich intensiv violett. Nach 72 Stdn. Stehenlassen bei Raumtemperatur wurde mit 10-proz., eiskalter Essigsäure zersetzt, die benzolische Phase zweimal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. zur Trockene gebracht. Den Rückstand kristallisierte man aus n-Butanol um. Gelbliche Nadeln¹²⁾, Schmp. 219—220° (rote Schmelze); die Eisen(III)-chlorid-Reaktion in Aceton ist olivgrün; Ausb. 2.5 g (38.0% d. Th.).



2-Hydroxy-3.4-benzo- ω -phenyl- ω -fluorenyliden-propiofenon (XI): Ein Gemisch aus 4 g *7.8-Benzoflavon* (α -Naphthoflavon)¹⁴⁾, 4—5 g *Fluorenyl-(9)-natrium*¹⁵⁾ und 120 ccm Benzol wurde im geschlossenen Gefäß sich selbst überlassen; nach 72 Stdn. wurde wie bei X auf-

⁹⁾ Aluminiumoxyd, aktiv, neutral (E. Merck, Darmstadt).

¹⁰⁾ Das Natriumäthylat wurde durch Lösen der angegebenen Metallmenge in absol. Äthanol und Vertreiben des Lösungsmittels i. Vak. bei 170—180° Badtemperatur jeweils frisch dargestellt.

¹¹⁾ SHIZNO HATTORI, Acta phytochim. [Tokyo] 4, 41 [1928]; C. 1928 II, 1091.

¹²⁾ Schwer löslich in Äthanol und den Benzinen, mäßig löslich in heißem Toluol und Aceton.

¹³⁾ A. SIEGLITZ, Ber. deutsch. chem. Ges. 53, 1236 [1920].

¹⁴⁾ Präparat der Fa. Merck, Darmstadt.

¹⁵⁾ E. J. GREENHOW, E. N. WHITE und D. McNEIL, J. chem. Soc. [London] 1951, 2850.

gearbeitet. Hellgelbe Nadeln¹²⁾, Schmp. 220–221° (rote Schmelze). *XI* färbt sich beim Erwärmen ab 190° langsam rot. Die Eisen(III)-chlorid-Reaktion in Aceton ist olivgrün; Ausb. 2.1 g (32.6% d. Th.).

$C_{32}H_{22}O_2$ (438.5) Ber. C 87.64 H 5.06 Gef. C 87.88 H 5.16

ALEXANDER SCHÖNBERG und ERICH SINGER

β , γ -Ungesättigte Ketone, III¹⁾

Bildung und Reaktionen der Umsetzungsprodukte aus Fluorenyl-(9)-natrium und Chromonen. Über die Struktur des Reaktionsproduktes aus Fluoren-carbonsäure-(9)-ester und Phenylpropionylsäureester

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 26. Juli 1960)

Durch Anlagerung von Fluorenyl-(9)-natrium an Chromone werden die *o*-Hydroxy- ω -fluorenyliden-propiofenone I a–I e erhalten. I b–I d lagern sich in Gegenwart von Piperidin in die entsprechenden Chromanonderivate um. Das Chromanonderivat II b lagert sich bei Einwirkung von alkoholischer Kalilauge in das Propiofenonderivat I b um. Die als β -Fluorenyl-zimtsäureester beschriebene Verbindung wird als β -Phenyl- β -fluorenyliden-propionsäureester erkannt.

Die Anlagerung von Fluorenyl-(9)-natrium an Chromone verläuft im Prinzip wie diejenige an Flavon^{1a)}: die Reaktionsprodukte liefern nach Zersetzung mit Essigsäure *o*-Hydroxy- ω -fluorenyliden-propiofenone I. I a–I e sind farblos oder gelblich und lösen sich infolge Enolisierung mit roter bis rotvioletter Farbe in Piperidin^{1b)}. In einigen Fällen, so bei I b, I c und I d, sind diese Lösungen thermochrom, dagegen wurde bei I a und I e keine Thermochromie beobachtet. I a–I d lösen sich in Dimethylsulfoxyd mit roter bzw. rotvioletter Farbe, vgl. die ähnliche Lösungsfarbe von I (R = C₆H₅, R' = H)^{1b)}. Die IR-Spektren^{2a)} der Verbindungen I a–I e zeigen eine ähnliche Lage der Carbonyl-Banden, sowie – infolge von Chelatisierung – die Abwesenheit von Banden, die für freie Hydroxylgruppen charakteristisch sind; bei I (R = C₆H₅, R' = H) ist Entsprechendes beobachtet worden^{1a)}.

I a liefert bei der Ozonisierung Fluorenon, I b bei der alkalischen Hydrolyse Salicylsäure und Fluoren, vgl. das analoge Verhalten von I (R = C₆H₅, R' = H)^{1a)}.

¹⁾ a) I. Mittel.: A. SCHÖNBERG und E. SINGER, Chem. Ber. **94**, 241 [1961]; b) II. Mittel.: A. SCHÖNBERG und E. SINGER, ebenda **94**, 248 [1961], vorstehend.

^{2a)} IR-Spektren im KBr-Preßling. Die Spektren der Verbindungen I a und I d wurden auf Wunsch der Herausgeber dieser Zeitschrift der DMS-Kartei übergeben.