

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 Phenylpropionol-säureester

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.

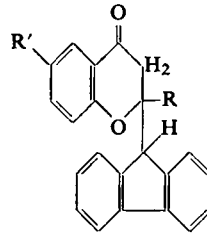
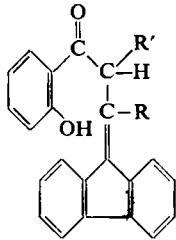
Die Anlagerung von Fluorenyl-(9)-natrium an Chromone verläuft im Prinzip wie diejenige an Flavon^{1a)}: die Reaktionsprodukte liefern nach Zersetzung mit Essigsäure *o*-Hydroxy- ω -fluorenyliden-propiofenone I. I a–I e sind farblos oder gelblich und lösen sich infolge Enolisierung mit roter bis rotvioletter 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.

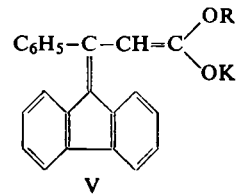
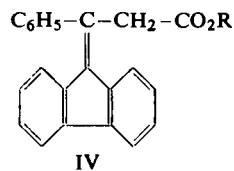
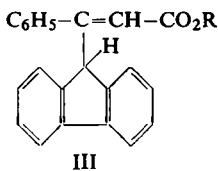
^{2a)} IR-Spektren im KBr-Preßling. Die Spektren der Verbindungen I a und I d wurden auf Wunsch der Herausgeber dieser Zeitschrift der DMS-Kartei übergeben.

Die *o*-Hydroxy- ω -fluorenyliden- ω -alkyl-propiophenone *Ib*–*Id* lagern sich bei Raumtemperatur unter Einwirkung von Piperidin in kurzer Zeit in die Chromanone *IIb*–*IId* um, welche sich von den Verbindungen *I* u. a. durch die Lage der Carbonyl-Banden^{2a)} und durch das Ausbleiben der Eisen(III)-chlorid-Reaktion unterscheiden; mit Piperidin geben sie im Gegensatz zu *I* keine Farbreaktion. *IIb* läßt sich durch alkoholische Kalilauge in *Ib* überführen.



	[cm ⁻¹]		[cm ⁻¹]
Ia: R = R' = H	1638		
Ib: R = CH ₃ , R' = H	1637	IIb: R = CH ₃ , R' = H	1683
Ic: R = CH ₃ , R' = H, CH ₃ an C-5	1638	IIc: R = CH ₃ , R' = CH ₃	1690
Id: R = C ₂ H ₅ , R' = H	1647	IId: R = C ₂ H ₅ , R' = H	1697
Ie: R = H, R' = CH ₃	1630		

ω -Phenyl- ω -fluorenyliden-propionsäureester (*IV*): Da die Einwirkung von Fluorenyl-(9)-natrium auf Chromone zur Bildung von β - γ -ungesättigten Ketonen führte, schien es wünschenswert, die von S. RUHEMANN^{2b)} durchgeführte Anlagerung der Natriumverbindung des Fluoren-carbonsäure-(9)-esters an Phenylpropionsäureester, die unter Decarboxylierung verläuft, zu überprüfen. RUHEMANN nimmt ohne Konstitutionsbeweis die Bildung des α - β -ungesättigten Esters *III* an. Nach unseren Untersuchungen liegt der β - γ -ungesättigte Ester *IV* vor, da der Ester bei der Ozonisierung Fluorenon liefert. Die bei Zusatz von alkoholischer Kalilauge zur farblosen, alkoholischen Lösung des Esters beobachtete momentane Rotfärbung ist zwanglos durch Bildung von *V* aus *IV* zu erklären.

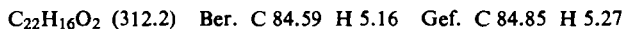


R = C₂H₅

^{2b)} Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 287 [1920].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

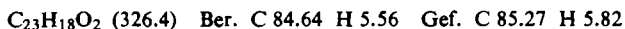
o-Hydroxy- ω -fluorenyliden-propiofenon (*Ia*): Die Lösung von 2 g Chromon³⁾ in 100 ccm absol. Äther wurde mit 3–4 g Fluorenyl-(9)-natrium⁴⁾ versetzt. Das Gemisch färbte sich langsam rot; nach 72 Stdn. zersetzte man mit 10-proz. eiskalter Essigsäure. Der aus der äther. Phase fallende hellgelbe Niederschlag wurde aus *n*-Propanol umkristallisiert. Gelb-stichige Nadeln, Schmp. 174–175°, gelbe Schmelze, Ausb. 1.9 g (45% d. Th.).



Ia ist schwerlöslich in Äther und Benzin und relativ gut löslich in Aceton und gibt mit Eisen(III)-chlorid⁵⁾ eine violette Färbung. Die farblose, benzolische Lösung von *Ia* wird nach Zusatz von Piperidin rot; die Lösung ist nicht thermochrom.

Ozonisierung von Ia: In die Lösung von 1 g *Ia* in 200 ccm Essigester wurde bei –70° im Laufe von 14 Min. 1.1 Mol Ozon eingeleitet. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur schüttelte man mit 10-proz. Natriumsulfit-Lösung⁶⁾, trocknete die organische Phase über Calciumchlorid und verjagte den Essigester i. Vak. Das zurückbleibende, gelbe Öl wurde mit 10-proz. Natronlauge ausgezogen. Dabei ging ein Teil in Lösung und der Rest wurde fest. Der Niederschlag wurde abfiltriert, alkalifrei gewaschen und i. Vak. bei 140° Badtemperatur sublimiert. Man erhielt so 0.53 g Fluorenon (91.3% d. Th.) in gelben Kristallen (Schmp., Misch-Schmp., Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure).

o-Hydroxy- ω -methyl- ω -fluorenyliden-propiofenon (*Ib*): Aus 3.2 g 2-Methyl-chromon⁷⁾ und 4–5 g Fluorenyl-(9)-natrium in 100 ccm absol. Äther wurden analog *Ia* 4 g *Ib* (61.3% d. Th.) erhalten. Fast farblose Nadeln aus *n*-Propanol, Schmp. 161–162°, gelbe Schmelze, Löslichkeit und Reaktion mit Eisen(III)-chlorid wie *Ia*.



Mit Piperidin gibt *Ib* in Benzol eine intensive, rote Farbe, die bei Raumtemperatur allmählich verschwindet und einem schwachen Gelb Platz macht. Die roten Lösungen entfärben sich in der Wärme, beim Abkühlen tritt die Farbe wieder auf.

Alkalische Hydrolyse von Ib: Die Suspension von 1 g *Ib* in 75 ccm Äthanol wurde mit 2.5 g Natriumhydroxyd in 25 ccm Wasser 4.5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die zunächst rot-violette Lösung hellte sich auf und war nach 1.5 Stdn. gelb. Dann wurde sie mit etwa 40 ccm Wasser verdünnt und der größte Teil des Äthanol auf dem Wasserbad abdestilliert. Man filtrierte den Inhalt des Destillationskolbens (50 ccm) ab (Niederschlag A), säuerte das Filtrat mit Salzsäure an, ätherte aus, trocknete die äther. Phase über Calciumchlorid, filtrierte und verjagte das Lösungsmittel i. Vak. Die Sublimation des Rückstandes i. Vak. lieferte 340 mg Salicylsäure (80.4% d. Th.) (Schmp., Misch-Schmp. und Eisen(III)-chlorid-Reaktion), der Niederschlag A (480 mg), aus verd. Äthanol umkristallisiert und dann i. Vak. sublimiert, Fluoren, durch Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum identifiziert.

2-Methyl-2-fluorenyl-(9)-chromanon (Iib): Die Suspension von 0.6 g *Ib* in 70 ccm absol. Benzol wurde in einem geschlossenen Gefäß mit 10 ccm Piperidin versetzt. Es entstand eine tiefrote Lösung, die nach 20 Min. bei Raumtemperatur orange, nach 1.5 Stdn. gelb war.

³⁾ A. SCHÖNBERG und ALI SINA, J. Amer. chem. Soc. **72**, 3396 [1950].

⁴⁾ E. J. GREENHOW, E. N. WHITE und D. MC NEIL, J. chem. Soc. [London] **1951**, 2848.

⁵⁾ Die Eisen(III)-chlorid-Reaktion wurde in Acetonlösung durchgeführt.

⁶⁾ E. BRINER und S. DE NEMITZ, Helv. chim. Acta **21**, 762 [1938]; PH. S. BAILEY, Chem. Reviews **58**, 990 [1958].

⁷⁾ G. G. BADCOCK, F. M. DEAN, A. ROBERTSON und W. B. WHALLEY, J. chem. Soc. [London] **1950**, 903.

Nach 2 Stdn. verjagte man das Lösungsmittel i. Vak. und kristallisierte den Rückstand aus *n*-Propanol um. Farblose Kristalle, die bei 149–150° eine farblose Schmelze geben. Ausb. fast quantitativ.

$C_{23}H_{18}O_2$ (326.4) Ber. C 84.64 H 5.56

Gef. C 84.82 H 5.56 Mol.-Gew. 297 (in Campher)

II b gibt weder eine Farbreaktion mit Eisen(III)-chlorid, noch, in Benzol gelöst, mit Piperidin.

Umlagerung von II b in Ib: Die Suspension von 100 mg *II b* in 5 ccm Äthanol wurde mit 10 ccm einer etwa 2 *n* alkohol. Kalilauge versetzt. Bei Raumtemperatur färbte sich die Lösung rotviolett. Nach 24 Stdn. neutralisierte man sie mit stark verd. Essigsäure. Der entstehende schwach gefärbte Niederschlag wurde aus *n*-Propanol umkristallisiert. Ausb. 60 mg *Ib* (60% d. Th.) (Schmp. und Misch-Schmp.).

2-Hydroxy-5-methyl- ω -methyl- ω -fluorenyliden-propiofenon (Ic): Zu 6 g *2.6-Dimethyl-chromon*⁸⁾ in 150 ccm absol. Äther gab man 8–10 g *Fluorenyl-(9)-natrium*; die Lösung färbte sich sofort tiefrot. Nach 96 Stdn. wurde mit 10-proz., eiskalter Essigsäure zersetzt. Aus der äther. Phase fiel ein gelber Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Äthanol gewaschen und aus *n*-Butanol umkristallisiert wurde. Farblose Nadeln mit Löslicheitseigenschaften wie *Ia* und oliv-grüner Eisen(III)-chlorid-Reaktion⁵⁾; bei 183–185° erhält man eine gelbe Schmelze; Ausb. 9.6 g (82% d. Th.). *Ic* verhält sich gegen Piperidin wie *Ib*.

$C_{24}H_{20}O_2$ (340.4) Ber. C 84.68 H 5.92 Gef. C 84.66 H 6.02

Schüttelt man eine Probe *Ic* bei Raumtemperatur mit Dimethylsulfoxyd, so erhält man nach wenigen Min. eine rotviolette Lösung^{1b)}, die sich nach etwa 1 Stde. entfärbt hat.

2.6-Dimethyl-2-fluorenyl-(9)-chromanon (IIc): 2 g *Ic* in 100 ccm absol. Benzol und 20 ccm Piperidin lieferten eine rote Lösung, die sich langsam entfärbte. Ihre Aufarbeitung nach 48 Stdn. (Raumtemperatur) analog *II b* lieferte farblose Kristalle (aus *n*-Propanol), die bei 160–161° eine farblose Schmelze geben. Ausb. 1.9 g (95% d. Th.).

$C_{24}H_{20}O_2$ (340.4) Ber. C 84.68 H 5.92 Gef. C 84.75 H 6.16

IIc gibt weder mit Eisen(III)-chlorid noch mit Piperidin (reinst, Merck) eine Farbreaktion. Gibt man jedoch zu der farblosen Lösung von *IIc* in Piperidin einige Tropfen Wasser, so entsteht sofort eine rotviolette Farbe.

o-Hydroxy- ω -äthyl- ω -fluorenyliden-propiofenon (Id): Zu 10 g *2-Äthyl-chromon*⁹⁾ in 100 ccm absol. Äther gab man 12–13 g *Fluorenyl-(9)-natrium*. Nach 96 Stdn. bei Raumtemperatur wurde mit 10-proz., eiskalter Essigsäure zersetzt; dabei fiel aus der äther. Phase ein gelber Niederschlag aus. Die äther. Schicht wurde ohne vorheriges Abfiltrieren des Niederschlages i. Vak. zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Äthanol verrieben, abfiltriert und aus *n*-Butanol umkristallisiert. Gelbstichige Nadeln, die bei 155–157° eine gelbe Schmelze geben; Ausb. 15 g (76.9% d. Th.).

$C_{24}H_{20}O_2$ (340.4) Ber. C 84.68 H 5.92 Gef. C 84.76 H 5.99

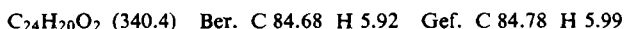
Die Löslicheitseigenschaften von *Id* gleichen denen von *Ia*, gegen Piperidin verhält es sich wie *Ib*. Mit Eisen(III)-chlorid gibt *Id* in Methanol eine violette Farbreaktion.

2-Äthyl-2-fluorenyl-(9)-chromanon (II d): Aus 1 g *Id*, 75 ccm absol. Benzol und 5 ccm Piperidin entstand eine intensiv rote Lösung, die sich langsam entfärbte. Nach 48 Stdn. bei Raumtempera-

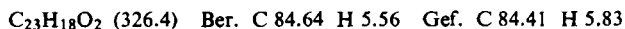
⁸⁾ G. WITTIG, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 94 [1924].

⁹⁾ R. MOZINGO und H. ADKINS, J. Amer. chem. Soc. 60, 669 [1938]; vgl. Org. Syntheses, Bd. 21, 42 [1941].

tur brachte man i. Vak. zur Trockne und kristallisierte den festen Rückstand aus n-Propanol um. Farblose Kristalle, Schmp. 169–170°, farblose Schmelze, Ausb. 0.82 g (82% d. Th.). II d entspricht in allen Eigenschaften der Verbindung II c.



o-Hydroxy- α -methyl- ω -fluorenyliden-propiofenon (Ie): Zu 2 g 3-Methyl-chromon¹⁰⁾ in 110 ccm absol. Äther gab man 2–3 g Fluorenyl-(9)-natrium, zersetzte die Lösung nach 48 Stdn. wie bei Ia angegeben, trennte und trocknete die äther. Phase über Calciumchlorid. Nach dem Verjagen des Äthers i. Vak. blieb ein mit Dekalinresten (aus der Darstellung des Fluorenyl-(9)-natriums) verunreinigter öliger Rückstand, der mit wenig Benzin (80–110°) und wenig Äthanol versetzt wurde. Bei –10° kam Ie aus n-Propanol im Laufe eines Monats in gelblichen Kristallen vom Schmp. 103–105°, die eine violette Eisen(III)-chlorid-Reaktion⁵⁾ geben und sich gegen Piperidin wie Ia verhalten. Ausb. 1.9 g (46.7% d. Th.).



Ozonisierung des ω -Phenyl- ω -fluorenyliden-propionsäure-äthylesters (IV): In die Lösung von 1 g IV in 80 ccm Essigester wurde bei –70° im Laufe von 12 Min. die äquimolare Menge Ozon eingeleitet. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur schüttelte man die Lösung mit einer 10-proz. Natriumsulfit-Lösung durch⁶⁾, trennte die Phasen, trocknete und verjagte den Essigester i. Vak. Der Rückstand wurde mit 10-proz. Natronlauge behandelt; dabei ging ein Teil in Lösung. Man filtrierte, wusch den Niederschlag alkalifrei und sublimierte ihn i. Vak. bei 140° Badtemperatur. Ausb. 0.44 g Fluorenon (82.9% d. Th.) (Schmp., Misch-Schmp. und Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure). Das alkalische Filtrat wurde angesäuert und 24 Stdn. stehengelassen. Nach Filtration konnte in der Lösung Acetophenon als 2.4-Dinitrophenylhydrazon gefällt werden. Ausb. 0.16 g (17.9% d. Th.) (Schmp. und Misch-Schmp. mit authent. Material).

¹⁰⁾ A. SCHÖNBERG und ALI SINA, J. chem. Soc. [London] 1950, 3344.