

ALEXANDER SCHÖNBERG und KLAUS JUNGHANS

Epoxyde durch Einwirkung von Diaryldiazomethanen auf Ketone, II¹⁾

Versuche mit Cumarandion

Aus der Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften der Technischen Universität Berlin
(Eingegangen am 16. April 1964)

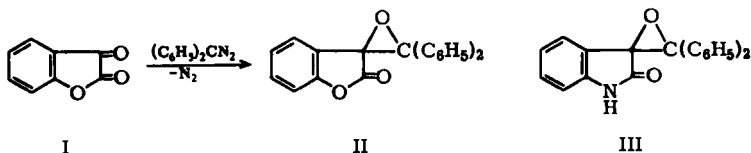
Die Einwirkung von Diphenyldiazomethan auf Cumarandion (I) liefert das Äthylendioxyderivat II, dessen Umwandlungen, besonders die Bildung der Carbonsäure VI, beschrieben werden.

In Fortsetzung unserer Untersuchungen über die Einwirkung von Diaryldiazomethanen auf Carbonylverbindungen (vgl. I. c.¹⁾) berichten wir im folgenden über die Umsetzung von Diphenyldiazomethan mit Cumarandion (I).

Das gelbe I reagiert bei Raumtemperatur mit Diphenyldiazomethan in absol. Äther unter Aufnahme eines Diphenylmethylenerestes zu einer farblosen Substanz vom Schmp. 170–171°.

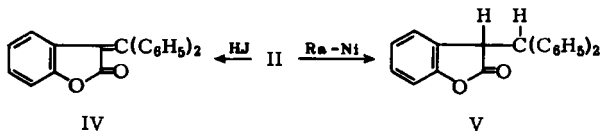
Wie wir bereits früher zeigen konnten, reagiert Isatin – ein N-Analogon von I – mit Diphenyldiazomethan unter Epoxydbildung zu der Verbindung III¹⁾.

Einen Hinweis auf eine analog verlaufende Reaktion von I mit Diphenyldiazomethan ergab die Auswertung der IR-Spektren von I und des Umsetzungsproduktes. Während I im Carbonylbereich zwei starke Banden bei 1832/cm (Lacton) und 1739/cm (Fünfring-Keton) aufweist, zeigt das Umsetzungsprodukt in demselben Bereich nur eine starke, scharfe Absorption bei 1809/cm (Lacton), wodurch die Formulierung des Reaktionsproduktes als II wahrscheinlich wird.



Seine Reaktionen bestätigten die angenommene Konstitution als 3,3,1-Oxido-3-diphenylmethyl-cumaranon-(2) (II):

Reduktion der Epoxygruppierung mit Jodwasserstoff in Eisessig lieferte die gelbe Äthylenverbindung IV in Analogie zu bekannten Versuchen²⁾, Reduktion mit Raney-Nickel ergab das farblose V. Die IR-Spektren von IV und V zeigen Banden, welche der Lactongruppierung zugeordnet werden können (vgl. Versuchsteil).

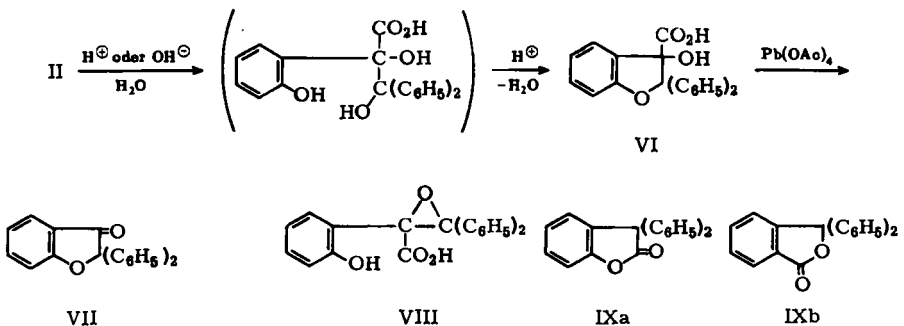


1) I. Mitteil.: A. SCHÖNBERG und K. JUNGHANS, Chem. Ber. 96, 3328 [1963].

2) S. BODFORSS, Ber. dtsh. chem. Ges. 49, 2801 [1916].

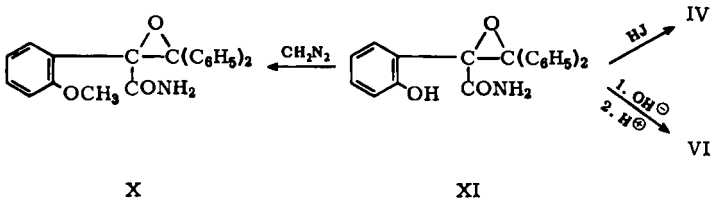
II löst sich als Lacton in warmer wäßriger Natronlauge. Nach dem Ansäuern der Lösung isoliert man eine farblose Carbonsäure, die auf Grund ihrer Analyse um ein Mol. Wasser reicher als die Ausgangsverbindung ist. Dieselbe Carbonsäure wird auch bei der Behandlung von II mit verd. Salzsäure in Aceton erhalten. Die naheliegende Struktur VIII wird durch die Reaktionen dieser Carbonsäure widerlegt:

Die Säure läßt sich durch Einwirkung wasserabspaltender Mittel — z. B. beim Erhitzen in Äther über Phosphorpentoxid — nicht in II überführen, was von VIII zu erwarten wäre. Ferner liefert die Säure mit Diazomethan nur ein Monomethylderivat. Wird die Carbonsäure als VI angesehen, so ist dies verständlich: nur die Carboxylgruppe wird methyliert, die alkoholische Hydroxylgruppe, deren Anwesenheit im Ester das IR-Spektrum zeigt, bleibt unangegriffen. Als α -Hydroxycarbonsäure unterliegt VI der oxydativen Decarboxylierung mit Bleitetraacetat. Für das dabei entstehende Phenylketon (UV: λ_{\max} 245 m μ) ergibt sich zwangsläufig die Formel VII³⁾, denn das IR-Spektrum läßt außer einer Absorption bei 1704/cm keine weitere Sauerstofffunktion erkennen; außerdem ist das Keton in Alkali unlöslich. Die Bildung von VI aus dem Epoxyd II läßt sich unter Annahme einer Zwischenstufe mit geöffnetem Lacton- und Epoxydring wie folgt formulieren:



Den Methylester von VI erhält man außer bei der oben beschriebenen Umsetzung von VI mit Diazomethan auch durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine methanolische Lösung von II. Bei längerem Erhitzen von II in Äthanol mit verd. Salzsäure isolierten wir neben Benzophenon den Äthylester von VI.

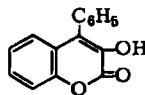
II reagiert mit siedender wäßriger Ammoniaklösung unter Bildung eines Säureamides, dem auf Grund seiner Reaktionen die Formel XI zukommt. Mit Diazomethan reagiert es zu dem Methyläther X. Bei der Reduktion der Epoxygruppierung mit



³⁾ IX a, b als denkbare Isomere von VII sind bekannt und haben andere Eigenschaften: IX a vgl. H. v. LIEBIG und P. KEIM, J. prakt. Chem. [2] 76, 275, 368 [1907], IX b vgl. H. BAUER, Ber. dtsh. chem. Ges. 38, 240 [1905].

Kaliumjodid in siedendem Eisessig reagiert XI zu der bereits oben beschriebenen Äthylenverbindung IV. Durch Verseifen von XI in heißer wäßriger Natronlauge erhielt man nach Ansäuern VI.

Unterschiedliches Verhalten von Phenyl Diazomethan und Diphenyl Diazomethan gegenüber Isatin, N-Methyl-isatin, Cumarandion und Triketohydrinden. Während in allen vier Fällen mit Diphenyl Diazomethan Äthylenoxydbildung beobachtet wurde (z. B. II und III^{*)}), tritt mit Phenyl Diazomethan jeweils Ringerweiterung ein, welche beim Cumarandion zu XII führt⁴⁾. Hinsichtlich einer Erklärung dieses Phänomens durch unterschiedliche Anlagerungsmechanismen sei auf die frühere Mitteilung⁵⁾ verwiesen.



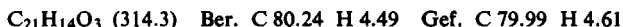
XII

Dem Herrn SENATOR FÜR WIRTSCHAFT (Berlin) danken wir bestens für die finanzielle Unterstützung, der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK, Ludwigshafen, für die Überlassung von Raney-Nickel und Frau Dr. U. FAASS für die Ausführung der Analysen.

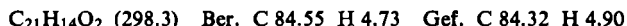
BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Spektrophotometer 125 in KBr gemessen. Die Schmelzpunkte wurden auf der Kofler-Heizbank bestimmt und sind unkorrigiert.

3,31-Oxido-3-diphenylmethyl-cumaranon-(2) (II): 1.6 g Cumarandion⁶⁾ in 50 ccm absol. Äther wurden mit 2.4 g Diphenyl Diazomethan versetzt. Nach 12 Stdn. bei Raumtemperatur erhielt man durch Filtration 0.9 g, durch Einengen der Mutterlauge weitere 0.8 g, insgesamt 1.7 g (50% d. Th.) farblose Kristalle von II; aus Ligroin (Sdp. 100–140°) Schmp. 170–171°. II löst sich in heißem wäßrigem Alkali. ν_{Lacton} 1809/cm.

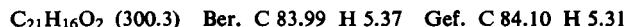


3-Diphenylmethylen-cumaranon-(2) (IV): a) 0.48 g II wurden in 25 ccm Eisessig mit 1.0 g Kaliumjodid unter Stickstoff 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Reaktionslösung mit überschüss. verd. Natriumhydrogensulfatlösung versetzt, mit Chloroform ausgeschüttelt, der Auszug über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Der ölige Rückstand lieferte aus Benzol/Petroläther (Sdp. 40–60°) 0.20 g (44% d. Th.) IV, nach nochmaligem Umkristallisieren gelbe Kristalle vom Schmp. 181°. ν_{Lacton} 1764/cm.



b) 0.5 g XI wurden in 25 ccm Eisessig mit 1.0 g Kaliumjodid 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach Aufarbeiten wie unter a) erhielt man aus Benzol/Petroläther 0.12 g (27% d. Th.) IV, Schmp. 179°, keine Schmp.-Depression mit der nach a) dargestellten Substanz.

3-Diphenylmethyl-cumaranon-(2) (V): 0.3 g II wurden in Essigester mit Raney-Nickel⁷⁾ bei Raumtemperatur hydriert. Nach Filtration wurde i. Vak. zur Trockne gebracht und der ölige Rückstand aus Äthanol kristallisiert. Man erhielt 0.1 g (36% d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 158°. ν_{Lacton} 1804/cm.



^{*)} Nachtrag b. d. Korrektur (10. 7. 64): Auch Thionaphthenchinon reagiert mit Diphenyl Diazomethan analog unter Bildung von II (man ersetze den Ring-Sauerstoff durch Schwefel), worüber berichtet werden wird.

⁴⁾ B. EISTERT und H. SELZER, Chem. Ber. 96, 1234 [1963].

⁵⁾ Vgl. l. c. ¹⁾, S. 3332.

⁶⁾ E. H. HUNTRESS und W. M. HEARON, J. Amer. chem. Soc. 63, 2762 [1941].

⁷⁾ Produkt der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK, Ludwigshafen.

1.1-Diphenyl-2-[2-hydroxy-phenyl]-2-carbamoyl-äthlenoxyd (XI): 1.1 g *II* wurden in 150 ccm konz. wäßrigem *Ammoniak* suspendiert und 1.5 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten erhielt man durch Filtration 1.1 g (95% d. Th.) *XI*; aus Ligroin (Sdp. 100—140°) farblose Kristalle vom Schmp. 258°; schwer löslich in verdünnter und konz. Salzsäure. ν_{CO} 1674/cm.

$C_{21}H_{17}NO_3$ (331.3) Ber. C 76.13 H 5.17 N 4.23 Gef. C 76.20 H 5.26 N 4.45

1.1-Diphenyl-2-[2-methoxy-phenyl]-2-carbamoyl-äthlenoxyd (X): 0.3 g *XI* wurden in überschüssiger äther. *Diazomethan*-Lösung suspendiert. Nach 12 Stdn. bei 0° wurde die gelbliche Lösung i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus wenig Benzol/Petroläther umkristallisiert: 0.3 g (95% d. Th.) *X*, farblose Kristalle vom Schmp. 157°. ν_{CO} 1690/cm.

$C_{22}H_{19}NO_3$ (345.4) Ber. C 76.50 H 5.55 N 4.06 Gef. C 76.47 H 5.48 N 4.11

2.2-Diphenyl-3-hydroxy-3-carboxy-cumaran (VI): a) 1.00 g *II* wurde in 10-proz. wäßriger Natronlauge bis zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde filtriert und mit verd. Salzsäure angesäuert. Das Reaktionsgemisch wurde mit Chloroform ausgeschüttelt, die Chloroformlösung über Magnesiumsulfat getrocknet und das Solvens i. Vak. verjagt. Der Rückstand lieferte aus Ligroin (100—140°) 0.95 g (90% d. Th.) *VI*, farblose Kristalle vom Schmp. 178°; leicht löslich in wäßr. Kaliumhydrogencarbonatlösung.

$C_{21}H_{16}O_4$ (332.3) Ber. C 75.90 H 4.85 Gef. C 75.53 H 4.99

b) 0.5 g *XI* wurden in 10-proz. wäßr. Natronlauge 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit verd. Salzsäure angesäuert und mit Chloroform ausgeschüttelt, dieses über Magnesiumsulfat getrocknet und verdampft. Umkristallisieren des Rückstandes aus Ligroin ergab farblose Kristalle vom Schmp. 176°, nach IR-Spektrum und Misch-Schmp. 176—178° identisch mit der nach a) dargestellten Substanz.

c) 0.3 g *II* wurden in 25 ccm Aceton mit 20 ccm Salzsäure (1 Tl. konz. Salzsäure, 4 Tle. Wasser) 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde mit Chloroform extrahiert, der Extrakt über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand ergab nach Umkristallisieren aus Ligroin 0.2 g (63% d. Th.) *VI* vom Schmp. 178°, Misch-Schmp. mit der nach a) dargestellten Substanz 178°.

Methylester: a) In eine *methanol*. Lösung von 0.30 g *II* wurde trockener Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Nach Vertreiben des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus wenig Petroläther (40—60°) umkristallisiert. Man erhielt 0.32 g (96% d. Th.) *VI-Methylester*, farblose Kristalle vom Schmp. 83°.

b) 0.2 g *VI* in Äther wurden mit überschüssiger äther. *Diazomethan*-Lösung versetzt. Nach 30 Min. wurde i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand aus wenig Petroläther umkristallisiert. Ausb. 0.2 g (95% d. Th.) *VI-Methylester*, Misch-Schmp. mit der nach a) dargestellten Substanz 83°. ν_{OH} 3480/cm, ν_{Ester} 1724/cm.

$C_{22}H_{18}O_4$ (346.3) Ber. C 76.29 H 5.24 1 akt. H 0.29 Gef. C 76.41 H 5.54 akt. H 0.31

Äthylester: 0.20 g *II* wurden in 30 ccm *Äthanol* und 15 ccm Salzsäure (1 Tl. konz. Säure, 4 Tle. Wasser) 4 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde mit Chloroform ausgeschüttelt, der Auszug über Magnesiumsulfat getrocknet und verdampft. Chromatographie des öligen Rückstandes an Aluminiumoxid⁸⁾ ergab durch Elution mit Benzol

⁸⁾ Aluminiumoxid, standard. f. Chromatographie, Riedel-de-Haen.

0.03 g *Benzophenon* (2.4-Dinitro-phenylhydrazon Schmp. 234°, Misch-Schmp. mit authent. Material 234°). Elution mit Methanol lieferte 0.11 g (48 % d. Th.) *VI-Äthylester*, farblose Kristalle vom Schmp. 127–128° (aus wäBr. Aceton).

$C_{23}H_{20}O_4$ (360.4) Ber. C 76.65 H 5.59 Gef. C 76.60 H 5.72

2.2-Diphenyl-cumaranon-(3) (*VII*): 50 mg *VI* wurden in 5 ccm absol. Benzol mit 100 mg *Bleitetraacetat* 2 Min. zum Sieden erhitzt. Die Reaktionslösung wurde mit 10 ccm Wasser versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt, dieses über Magnesiumsulfat getrocknet und verdampft. Der Rückstand lieferte aus wenig Petroläther (40–60°) 40 mg (93 % d. Th.) *VII*, farblose Kristalle vom Schmp. 90°. ν_{CO} 1704/cm. UV: λ_{max} 245 m μ ($\epsilon = 13000$) (Äther).

$C_{20}H_{14}O_2$ (286.3) Ber. C 83.90 H 4.93 Gef. C 84.12 H 5.02