

Alexander Schönberg und Klaus Junghans

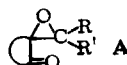
Versuche mit Epoxiden, IV¹⁾

Untersuchungen mit Cumaranon-epoxiden

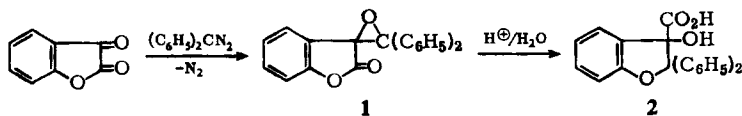
Aus der Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften der Technischen Universität Berlin
(Eingegangen am 15. Juli 1965)

Unter Einwirkung von Bortrifluorid-ätherat lagert sich das Cumaranon-epoxid **1** zu den isomeren Chroman-dionen **7** und **8** um, unter analogen Versuchsbedingungen ist **8** auch aus dem Cumaranon-epoxid **4** erhältlich. Die thermische Behandlung von **4** führt zu dem Chroman-dion **11**. Die Synthese von **4** verläuft über das 2-Diphenylmethylen-cumaranon-(3) (**3**), welches gemäß Schema A und B erhalten wird.

Diese Versuchsreihe befaßt sich mit Epoxiden
der allgemeinen Formel A:



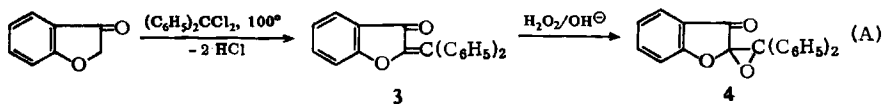
Vor einiger Zeit haben wir gezeigt^{1c)}, daß das Cumaranon-epoxid **1**, erhältlich aus Cumaranon-dion und Diphenyldiazomethan, unter Einwirkung von wäßriger Säure zu **2** umgelagert wird:



Wir berichten heute über die mit Bortrifluorid-ätherat bewirkte Umlagerung der Cumaranon-epoxide **1** und **4** sowie über die thermische Umlagerung von **4**.

Synthese des Epoxids **4**

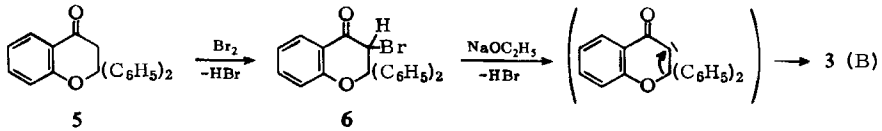
Wir erhielten das noch unbekannte 2,21-Oxido-2-diphenylmethyl-cumaranon-(3) (**4**) durch Epoxydierung der gelben Äthylenverbindung **3** mit alkalischem Perhydrol²⁾. Die noch nicht beschriebene Verbindung **3** gewannen wir durch Kondensation von Diphenyldichlormethan mit Cumaranon-(3), Schema (A):



1) Die folgenden Veröffentlichungen werden zu dieser Serie zusammengefaßt: 1a) I.: A. Schönberg, G. Schütz und N. Latif, Chem. Ber. **94**, 2540 (1961); 1b) II.: A. Schönberg und K. Junghans, ebenda **96**, 3328 (1963); 1c) III.: A. Schönberg und K. Junghans, ebenda **97**, 2539 (1964).

2) E. Weitz und A. Scheffer, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 2327 (1921).

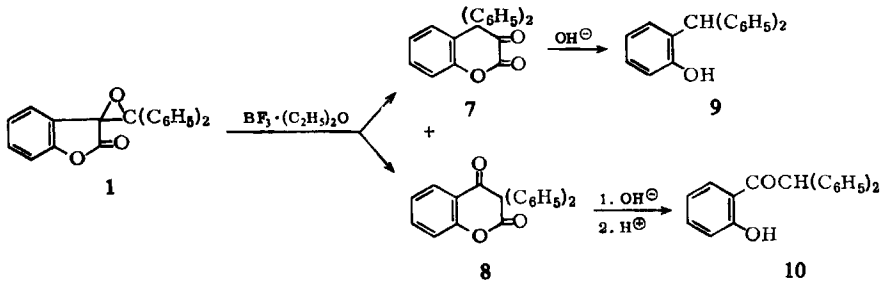
Mit besseren Ausbeuten verlief folgender Syntheseweg: Bromierung des Chromanons **5** lieferte das α -Bromketon **6**, das sich unter Einwirkung der äquimolaren Menge Natriumäthylat unter HBr-Eliminierung zu **3** umlagerte. Diese Reaktion verläuft möglicherweise über eine Carben-Zwischenstufe, Schema (B):



Gegen warme verdünnte Säure ist **3** stabil, seine Chloroformlösung entfärbt Brom bei Raumtemperatur nicht. Bei der Ozonisierung von **3** läßt sich Benzophenon isolieren.

Einwirkung von Bortrifluorid-ätherat auf die Epoxide **1** und **4**

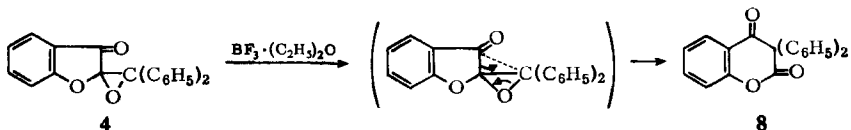
Durch Erwärmen von **1** in überschüssigem Bortrifluorid-ätherat entstehen die isomeren Chroman-dione **7** und **8** im ungefähren Verhältnis 3 : 1.



Die Konstitution von **7** wird durch das IR-Spektrum (Lacton 1767, CO 1735/cm) und den Abbau durch Kochen mit verdünnter Natronlauge zum bekannten 2-Hydroxy-triphenylmethan (**9**) gestützt.

Die Konstitution von **8** ergibt sich aus dem IR-Spektrum (Lacton 1755, CO 1685/cm) und aus der Hydrolyse: die entstehende β -Keto-carbonsäure verliert CO_2 unter Bildung von **10**. **10** entsteht bereits beim Filtrieren von **8** in Chloroform über Aluminiumoxid³⁾. **8** verändert sich nicht in siedendem Bortrifluorid-ätherat.

Erwärmen von **4** mit Bortrifluorid-ätherat bis zum Sieden liefert zu 81% das Chroman-dion **8**:

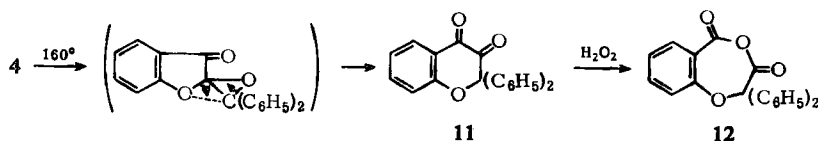


8 entsteht auch beim Erhitzen von **4** in Äthanol mit Schwefelsäure: die Epoxide **1** und **4** verhalten sich demnach unterschiedlich gegenüber dieser Säure.

³⁾ Aluminiumoxid, neutral, Akt.-St. II, Giuliani.

Thermische Umlagerung von 4

Erhitzt man **4** 30 Min. wenig über den Schmelzpunkt, so erhält man in 60-proz. Ausbeute das gelbe 2,2-Diphenyl-chroman-dion-(3.4) (**11**) neben wenig **8**.



Die Konstitution von **11** ergibt sich neben der gelben Farbe aus dem IR-Spektrum (ν_{CO} 1739, 1686, 1682/cm) und aus der Baeyer-Villiger-Oxydation mit Perhydrol in Eisessig zu dem farblosen Säureanhydrid **12** (ν_{CO} 1785, 1750/cm). Bei der Chromatographie von **11** an Aluminiumoxid³⁾ mit Benzol/Chloroform erhält man ein farbloses Hydrat, welches über Phosphorpentoxid bei 100° das gelbe **11** zurückliefert.

Dem Herrn *Senator für Wirtschaft* (Berlin) danken wir bestens für die finanzielle Unterstützung und Frau Dr. *U. Faass* für die Ausführung der Analysen.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden mit der Kofler-Heizbank bestimmt und sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Spektrophotometer 125 in KBr, die NMR-Spektren mit dem Varian A 60 mit TMS als internem Standard gemessen.

3-Brom-2,2-diphenyl-chromanon-(4) (**6**): 1.0 g 2,2-Diphenyl-chromanon-(4)⁴⁾ (**5**) in Schwefelkohlenstoff wurde mit 4 ccm einer 1 m Lösung von *Brom* in Schwefelkohlenstoff versetzt. Nach 15 Stdn. bei Raumtemperatur wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand in warmem Äthanol gelöst. Nach dem Erkalten erhielt man 1.2 g (95%) **6**, farblose Kristalle vom Schmp. 180°, aus Benzol/Petroläther Schmp. 195°.

IR: ν_{CO} 1690/cm; NMR (in CDCl₃): tert.-H δ = 5.41 ppm s⁵⁾ (1).

C₂₁H₁₅BrO₂ (379.2) Ber. C 66.51 H 3.99 Br 21.08 Gef. C 66.31 H 4.06 Br 20.40

2-Diphenylmethylen-cumaranon-(3) (**3**)

a) 1.9 g **6** in 100 ccm siedendem Äthanol wurden mit einer Lösung von 0.15 g *Natrium* in 15 ccm Äthanol 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die orangefarbene Lösung wurde mit 500 ccm Wasser verdünnt, mit Eisessig schwach angesäuert und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat verdampfte man das Chloroform und kristallisierte den Rückstand aus Benzol/Petroläther: 1.4 g (94%) **3**, gelbe Kristalle vom Schmp. 130°.

b) 0.4 g *Cumaranon-(3)*⁶⁾ und 1 ccm *Diphenyldichlormethan* wurden 1 Stde. auf 100° Innentemperatur erhitzt, das Reaktionsgemisch mit 5 ccm Äthanol erwärmt und eingedampft. Der Rückstand wurde in Benzol über Aluminiumoxid³⁾ filtriert. Eindampfen des Filtrates und Kristallisieren aus Benzol/Petroläther ergaben 0.3 g (35%) **3**, Schmp. und Mischschmp. mit der Substanz nach a) 130°. ν_{CO} 1702/cm.

C₂₁H₁₄O₂ (298.3) Ber. C 84.55 H 4.73 Gef. C 84.73 H 4.97

Ozonisierung von 3: 0.30 g **3** in 50 ccm Essigester wurden bei 0° bis zur Entfärbung ozonisiert. Nach Zusatz von 20 ccm Ameisensäure (98–100%) und 10 ccm 30-proz. *Perhydrol*

⁴⁾ A. Schönberg und E. Singer, Chem. Ber. **94**, 241 (1961).

⁵⁾ s = Singulett.

⁶⁾ A. K. Bose und P. Yates, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4703 (1952).

wurde 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt und i. Vak. zur Trockne gebracht. Den Rückstand nahm man in Benzol auf und filtrierte über Aluminiumoxid³⁾. Das Filtrat lieferte nach dem Eindampfen 0.15 g *Benzophenon* als farbloses Öl, identifiziert als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon durch Vergleich mit einer authent. Probe: Schmp. und Misch-Schmp. 234°.

2.2'-Oxido-2-diphenylmethyl-cumaranon-(3) (4): 0.5 g 3 in 5 ccm Benzol wurden mit einer Mischung von 50 ccm Äthanol, 10 ccm 2*n* NaOH und 25 ccm 30-proz. *Perhydrol* 60 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Danach setzte man weitere 10 ccm *Perhydrol* zu, verdünnte nach 24 stdg. Rühren die entfärbte Reaktionsmischung mit Wasser und schüttelte mit Chloroform aus. Nach Trocknen des Chloroforms über Magnesiumsulfat wurde i. Vak. zur Trockne gebracht. Der ölige Rückstand wurde in 1 ccm warmem Benzol aufgenommen und mit 40 ccm Petroläther versetzt. Nach 12 Stdn. bei Raumtemperatur erhielt man 0.3 g (57%) 4, gelbliche Kristalle vom Schmp. 150°, nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther farblose Kristalle vom Schmp. 159°. ν_{CO} 1723/cm.

$C_{21}H_{14}O_3$ (314.3) Ber. C 80.24 H 4.49 Gef. C 79.94 H 4.51

Umsetzung von 1 mit Bortrifluorid-ätherat: 1.00 g 1 wurde in 10 ccm *Bortrifluorid-ätherat*⁷⁾ bis zum schwachen Sieden erhitzt, wobei 1 unter schwacher Gelbfärbung in Lösung ging. Nach 15 Stdn. bei Raumtemperatur wurden die ausgeschiedenen Kristalle filtriert (Filtrat A) und mit wenig eiskaltem Äther nachgewaschen: 0.75 g *4.4-Diphenyl-chroman-dion-(2.3)* (7) vom Schmp. 202°, aus Benzol/Petroläther farblose Kristalle vom Schmp. 206°. ν_{CO} 1767, 1735/cm.

$C_{21}H_{14}O_3$ (314.3) Ber. C 80.24 H 4.49 Gef. C 80.33 H 4.44

Das Filtrat A wurde mit 100 ccm Wasser versetzt und nach 5 Stdn. mit Benzol ausgeschüttelt, dieses über Magnesiumsulfat getrocknet und verdampft. Der Rückstand (0.25 g) ergab aus Benzol/Petroläther bei -20° 0.15 g *3.3-Diphenyl-chroman-dion-(2.4)* (8) vom Schmp. 190°, Misch-Schmp. mit der aus 4 erhaltenen Substanz (s. unten) 190°.

Umsetzung von 4

a) mit *Bortrifluorid-ätherat*: 381 mg 4 wurden mit 2.0 ccm *Bortrifluorid-ätherat*⁷⁾ bis zum schwachen Sieden erhitzt. Nach 15 Stdn. bei Raumtemperatur filtrierte man die ausgeschiedenen Kristalle ab und wusch diese mit wenig eiskaltem Äther: 310 mg (81.5%) 8, farblose Kristalle, aus Benzol/Petroläther Schmp. 190°. Aus dem *Bortrifluorid-Filtrat* konnte kein weiteres Material isoliert werden.

b) mit *Schwefelsäure*: 233 mg 4 wurden in 20 ccm Äthanol mit 1 ccm Wasser und einem Tropfen konz. *Schwefelsäure* 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten setzte man 100 ccm Wasser zu, schüttelte mit Chloroform aus, trocknete dieses und verdampfte. Der ölige Rückstand wurde in warmem Benzol gelöst und mit ca. dem gleichen Vol. Petroläther versetzt. Die nach dem Erkalten erhaltenen gelblichen Kristalle lieferten, nochmals aus Benzol/Petroläther umkristallisiert, farblose Kristalle vom Schmp. 190°, Misch-Schmp. mit der Substanz 8 nach a) 190°. ν_{CO} 1755, 1685/cm.

$C_{21}H_{14}O_3$ (314.3) Ber. C 80.24 H 4.49 Gef. C 79.99 H 4.52

Erhitzen von 8 mit Bortrifluorid-ätherat: 0.1 g 8 wurde in 3 ccm *Bortrifluorid-ätherat*⁷⁾ 1.5 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten filtrierte man 0.06 g farblose Kristalle vom Schmp. 190° ab, aus dem Filtrat erhielt man nach Versetzen mit 50 ccm Wasser und Filtration nach 3 Stdn. weitere 0.04 g Kristalle vom gleichen Schmp., Misch-Schmp. mit dem Ausgangsprodukt 8 190°.

7) Produkt der Fa. E. Merck, Darmstadt.

2-Hydroxy-triphenylmethan (9): 311 mg **7** in 25 ccm Äthanol und 8 ccm Wasser wurden mit 1 ccm 4*n* NaOH versetzt und 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde mit verd. Salzsäure (1 Tl. konz. Säure : 4 Tln. Wasser) angesäuert, mit Wasser verdünnt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Verdampfen i. Vak. wurde der Rückstand in warmem Benzol gelöst und mit Petroläther versetzt. Nach einigen Stdn. bei -20° erhielt man 200 mg (78%) **9**, farblose Kristalle vom Schmp. 128° (Lit.⁸⁾: 124°), Misch-Schmp. mit authent. Probe⁸⁾ 128° . NMR (in CCl_4): tert.-H $\delta = 5.76$ ppm s⁵⁾ (1).

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}$ (260.3) Ber. C 87.67 H 6.19 Gef. C 87.97 H 6.44

2-Hydroxy- ω - ω -diphenyl-acetophenon (10): 75.6 mg **8** wurden in 10 ccm 2*n* NaOH 10 Min. zum Sieden erhitzt, die erhaltene Lösung mit Salzsäure angesäuert und nochmals bis zum Sieden erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser schüttelte man mit Chloroform aus, trocknete über Magnesiumsulfat und verdampfte. Der Rückstand wurde in wenig warmem Petroläther (Sdp. bis 40°) gelöst und ergab nach einigen Stdn. bei -20° 50.3 mg (72.5%) **10**, farblose Kristalle vom Schmp. 104° . **10** gibt in Äthanol eine dunkel-braunviolette Eisenchloridreaktion. **10** entsteht auch beim Filtrieren von **8** über Aluminiumoxid³⁾ in Chloroform.

NMR (in CDCl_3): tert.-H $\delta = 6.08$ ppm s⁵⁾ (1); IR: ν_{CO} 1635/cm, keine freie OH-Bande.

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (288.3) Ber. C 83.31 H 5.59 Gef. C 83.31 H 5.57

2,2-Diphenyl-chroman-dion-(3,4) (11): In einem Spitzkölbchen wurden 315 mg **4** 30 Min. im Ölbad auf $160-165^{\circ}$ (Badtemperatur) erhitzt. Die gelbe Schmelze wurde in Benzol an Kieselgel⁹⁾ chromatographiert¹⁰⁾. Elution mit Benzol lieferte 25 mg (8%) **8** als blaßgelbe, aus Benzol/Petroläther farblose Kristalle vom Schmp. 190° , Misch-Schmp. mit **8** (aus **4** und Bortrifluorid-ätherat) 190° . Elution mit Chloroform lieferte nach Eindampfen des gelben Eluates und Kristallisation aus Benzol/Petroläther 190 mg (60%) **11**, gelbe Kristalle vom Schmp. 160° , mit konz. Schwefelsäure rotbraune Farbreaktion. ν_{CO} 1739, 1686, 1682/cm.

$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (314.3) Ber. C 80.24 H 4.49 Gef. C 80.52 H 4.55

Beim Aufziehen von **11** in Benzol auf Aluminiumoxid³⁾ und Elution mit Chloroform erhielt man nach Aufarbeiten des Eluates ein farbloses Hydrat von **11**, beim Erhitzen auf der Kofler-Bank Erweichen unter Gelbfärbung ab ca. 100° . Beim Trocknen bei 100° über Phosphorpentoxid i. Vak. erhielt man das gelbe **11**, Schmp. und Misch-Schmp. 160° . ν_{CO} 1680, ν_{OH} 3400/cm.

$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (332.3) Ber. C 75.90 H 4.85 Gef. C 76.24 H 4.80

3,5-Dioxo-2,2-diphenyl-2,3-dihydro-5H-1,4-benzodioxepin (12): 37 mg **11** in 1 ccm Eisessig wurden mit 1 ccm 30-proz. Perhydrol versetzt. Nach 2 Stdn. bei Raumtemperatur wurde die entfärbte Lösung zur Trockne gebracht und der Rückstand in heißem Ligroin ($100-140^{\circ}$) aufgenommen. Nach 2 Tagen bei -20° erhielt man 10 mg **12**, farblose Kristalle vom Schmp. 159° . ν_{CO} 1785, 1750/cm.

$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (330.3) Ber. C 76.36 H 4.27 Gef. C 76.55 H 4.48

⁸⁾ H. Kauffmann und W. Pannwitz, Ber. dtsh. chem. Ges. **45**, 774 (1912).

⁹⁾ Kieselgel, Akt.-St. I, Woelm.

¹⁰⁾ Durch einen Parallelversuch wurde festgestellt, daß die Umlagerung von **4** in **8** und **11** nicht bei der Chromatographie stattfindet. [330/65]