

Gert Köbrich und Horst Trapp

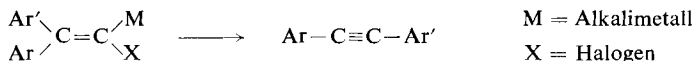
## Konfigurationszuordnung *cis-trans*-isomerer 1-Chlor-2.2-diaryl-äthylene über 2-Chlor-3-aryl-indenone

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 31. Januar 1968)

Die in meist ausgezeichneter Ausbeute verlaufende Cyclisierung von 2-Halogen-3.3-diaryl-acrylsäuren (**2**) mit Thionylchlorid zu 2-Halogen-3-aryl-indenonen (**3**) erlaubt die Strukturzuordnung *cis-trans*-isomerer 1-Chlor-2.2-diaryl-äthylene (**1**).

Die Aussage, die Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung  $\alpha$ -metallierter 1-Halogen-2.2-diaryl-äthylene in Diarylacetylene gemäß



verlaufe überwiegend unter Wanderung des zum vinylgebundenen Halogen *trans*-ständigen Arylrestes Ar'<sup>1)</sup>, setzt die richtige Isomerenzuordnung der als Substrate dienenden Halogenolefine (H statt M) voraus. Die Zuordnung wurde in einer vorangehenden Untersuchung<sup>2)</sup>, wie bei allen früheren Arbeiten zu diesem Thema, nur aufgrund von Dipolmomenten getroffen<sup>1)</sup>. Eine wünschenswerte Überprüfung durch ein zusätzliches, chemisches Kriterium bot sich durch den zufälligen Befund an, daß die  $\alpha$ -Brom-acrylsäure **2b** in siedendem Thionylchlorid über die Stufe des erwarteten Säurechlorids hinweg fast quantitativ das bekannte<sup>3)</sup> Bromindenon **3b** liefert.

Aus den  $\alpha$ -Chlor-acrylsäuren **2a**, **c**—**n**<sup>2,4)</sup> entstanden gleichsinnig die zugehörigen, orangegelben bis tiefroten 2-Chlor-3-aryl-indenone **3** in 52- bis 95proz. Ausbeuten (Tab.). Das  $\alpha$ -Halogenatom von **2** spielt für die glatte Cyclisierung eine entscheidende Rolle: Die chlorfreie Säure **2a** (H statt Cl) ergab nämlich bei analoger Behandlung nach Hydrolyse rund 50% Ausgangssäure zurück und kein 3-Phenyl-indenon, sondern

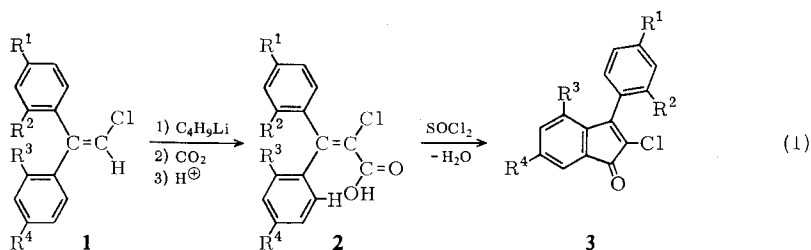
<sup>1)</sup> Übersicht: G. Köbrich, *Angew. Chem.* **77**, 75 (1965), *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 49 (1965). — Die Zuordnung durch chemische Kriterien wurde bei Bromdiaryläthylenen schon früh angestrebt, doch waren die Prämissen nach heutiger Kenntnis unzutreffend: R. Stoermer und M. Simon, *Liebigs Ann. Chem.* **342**, 1 (1905); vgl. A. A. Bothner-By, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 3293 (1955).

<sup>2)</sup> G. Köbrich, H. Trapp und I. Hornke, *Chem. Ber.* **100**, 961 (1967).

<sup>3)</sup> R. Weiß und S. Lufi, *Mh. Chem.* **48**, 337 (1927).

<sup>4)</sup> G. Köbrich und H. Trapp, *Chem. Ber.* **99**, 670, 680 (1966).

nur 27% des 2-Chlor-Derivates **3a**<sup>5)</sup>; es war demnach nicht nur der Ringschluß erschwert, sondern zudem eine teilweise Chlorierung der  $\alpha$ -Position eingetreten.



	a	b*)	c	d	e	f	g	h	i	k	l	m	n
R <sup>1</sup>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	Cl	H	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	Cl	H
R <sup>2</sup> , R <sup>3</sup>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	Cl	H	H	H	H	H	H	H
R <sup>4</sup>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	Cl	H	CH <sub>3</sub> O	H	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	Cl

\*) Br statt Cl

Aus stereoisomeren Chloracrylsäuren (wie **2m** und **2n**) entstanden isomere Indenone (**3m** bzw. **3n**); die Cyclisierung erfolgt also, wie erwartet, stereoselektiv und demnach wohl an dem zur Carboxylgruppe *cis*-ständigen Arylrest. Da die Carbonsäuren **2** ihrerseits stereoselektiv aus den Chlorolefinen **1** hervorgehen (Gl. 1), sind letztere nun konfiguratv eindeutig mit den Indenonen **3** verknüpft.

Es war zu prüfen, ob die Substituenten R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> den Indenon-Chromophor so charakteristisch beeinflussen, daß sich aus den Abweichungen der Elektronenspektren Rückschlüsse auf die Relevanz der früher nach Dipolmomenten getroffenen Zuordnung der drei Isomerenpaare **1h**–**n** ziehen ließen.

Die UV-Spektren der Indenone **3** zeigen drei charakteristische, in einigen Fällen nochmals aufgespaltene Maxima<sup>6)</sup>, die durch die Gruppen R<sup>1</sup> und R<sup>4</sup> prinzipiell gleich, aber graduell unterschiedlich verändert werden. So trifft die bathochrome Verschiebung vor allem das längstwellige Maximum, wenn die Substituenten C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub> oder Cl als R<sup>4</sup> am Indengerüst haften (vgl. **3i**, **i**, **n** mit **3a**, Tab.), jedoch vornehmlich das mittlere Maximum (um 300 m $\mu$ ), falls sie als R<sup>1</sup> am Phenylrest stehen (**3k**, **h**, **m**). Das kurzwellige Hauptmaximum wird beidemale nur wenig, durch R<sup>4</sup> aber mehr als durch R<sup>1</sup> verändert. Diese Einflüsse erscheinen in den Spektren der zweifach substituierten Indenone **3** (R<sup>1</sup>, R<sup>4</sup>  $\neq$  H) vereint.

In den Verbindungen **3d** und **3f** mit R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>-Besetzung weicht die auch beim Grundkörper behinderte koplanare Einstellung von Phenylrest und Indenongerüst einer

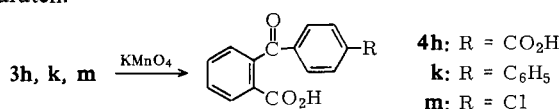
<sup>5)</sup> Mit Thionylchlorid in siedendem Petroläther entsteht das Säurechlorid: R. Kuhn und G. Platzer, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 1410 (1940), S. 1416.

<sup>6)</sup> Vgl. die zweigipfligen UV-Spektren der 2,3-Diaryl-indenone: E. D. Bergmann, J. org. Chemistry 21, 461 (1956).

annähernd zueinander senkrechten Orientierung, weil  $R^2$  durch das 2-ständige Chlor und durch  $R^3$  sterisch behindert wird. Das Elektronenspektrum zeigt als Konsequenz eine deutliche Hypsochromie der längstwelligen und eine erhebliche Bathochromie der mittleren Absorption (bei stark verminderten  $\epsilon$ -Werten), während das Hauptmaximum aufgespalten, aber in seiner Lage praktisch nicht verändert wird.

Obige Spektreninterpretation bestätigt die frühere Zuordnung der Chlorolefine **1k** bis **n**, gilt aber uneingeschränkt nur dann, wenn man die Indenone **3h** und **3i**, damit auch die Chlorolefine **1h** und **1i**, gegenüber der ursprünglichen Festlegung vertauscht<sup>7)</sup>.

Zur endgültigen Klärung unterwarf man die Indenone **3h**, **k** und **m** dem Permanganat-Abbau; die drei resultierenden 2-Aroyl-benzoesäuren **4** erwiesen sich als identisch mit bekannten, durch Friedel-Crafts-Acylierung mit Phthalsäureanhydrid bereiteten Vergleichspräparaten.



Die Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung der Carbenoide aus den Substraten **1k** und **1l**<sup>2)</sup> ist damit schlüssig als „*trans*-Umlagerung“ nachgewiesen. Die Reaktionsfolge **1**→**4** empfiehlt sich bei ähnlichen Problemstellungen als zuverlässige chemische Strukturaufklärung.

Frau S. Schneider-Rincke danken wir für die Aufnahme der UV-Spektren und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Sachmitteln.

## Beschreibung der Versuche

Schmp. sind korrigiert. Die UV-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Gerät 350 registriert.

### Darstellung der 2-Chlor-3-aryl-indenone **3** (allgem. Vorschrift)

1.0 g **2** kocht man in 20 ccm frisch dest. Thionylchlorid 5 Stdn.<sup>8)</sup> unter Rückfluß und zieht anschließend das überschüssige Reagens ab, nimmt in Benzol auf, extrahiert zur Entfernung von wenig unumgesetztem **2** mit verd. Natronlauge und schüttelt die alkalische Phase mit Äther aus. Die getrockneten (CaCl<sub>2</sub>) organ. Phasen engt man ein und kristallisiert etwa die Hälfte des Rückstandes aus den in der Tab. verzeichneten Solventien, den Rest aus der resultierenden Mutterlauge um (das rohe **3d** wird zuvor mit Petroläther (bis 40°) an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (neutral, Akt.-St. II) chromatographiert). Ausbb. und physikal. Eigenschaften s. Tab.

**2a** (H statt Cl): Aus 2.0 g (8.9 mMol) der Säure gewinnt man durch 13stdg. Kochen in 40 ccm SOCl<sub>2</sub> nach üblicher Aufarbeitung 0.92 g (46%) Carbonsäure zurück. Aus dem Neutralteil erhält man nach Chromatographie an Kieselgel mit Benzol 0.57 g (27%) **3a** vom Schmp. 96–98° (roh) bzw. 99–100° (aus Petroläther (60–70°)) (Mischprobe).

<sup>7)</sup> Dies ist in der Tab. bereits geschehen. Eine Überprüfung bestätigte das früher gefundene Dipolmoment von 2.2 D für **1c** und ergab für **1h** den Wert 1.6 (statt 2.6<sup>2)</sup>) D. Auch nach diesem Ergebnis sind die in unserer früheren Arbeit<sup>2)</sup> als „*cis* **3c**–**5c**“ bezeichneten Verbindungen *trans*-konfiguriert und umgekehrt. Andere, insbesondere mechanistische Schlußfolgerungen dieser Arbeit werden hierdurch nicht berührt.

<sup>8)</sup> **2b**: 2 Stdn., **2d**, **f** und **g**: 17 Stdn.

## 2-Halogen-3-aryl-indenone 3 aus der Cyclisierung von 2-Halogen-3.3-diaryl-acrylsäuren 2

2 Schmp. (°C <sub>lit.</sub> )	3 Schmp. (°C)	Ausb. (% d. Th.)	Umkrist. aus	Summenformel (Mol.-Gew.)	Ber. C H	Gef. C H	$\lambda_{\text{max}}$ [ $\mu\text{m}$ ] ( $\epsilon \cdot 10^{-3}$ ) (in Methanol)
a 136–137	99–100	69	Äthanol/H <sub>2</sub> O (5 : 1)	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> ClO (240.7)	74.85 3.77	74.82 3.74	242.5 (46.8) 291 (7.5) 413.5 (1.1)
b 151.7	109.5–111 <sup>b)</sup>	95	Äthanol	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> BrO (285.1)	63.18 3.18	63.44 3.48	245 (36.4) 292 (7.7) 419 (0.9)
c 191–192	120.5–121.5	92	Äthanol	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> ClO (268.7)	75.98 4.88	75.91 5.02	247 (39.7) 308 (9.4) 434 (1.2)
d 195–196	75–76	89	Äthanol/H <sub>2</sub> O (3 : 2)	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> ClO (268.7)	75.98 4.88	76.09 5.08	240.5 (36.2); 246.5 (38.4) 322 (2.6); 333 (2.7)
e 170.5–171.5	198–199	93	Benzol/Äthanol (1 : 2)	C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>3</sub> O (309.6)	58.19 2.28	58.26 2.46	409 (0.8) 247 (43.3) 303 (9.3) 425 (1.3)
f 199.5–200	77.5–78.5	87	Äthanol/H <sub>2</sub> O (3 : 1)	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>3</sub> O (309.6)	58.19 2.28	58.09 2.44	243 (33.7); 249 (36.3) 337 (1.9) 402 (1.0)
g 141–142	161–162	52	Benzol/Äthanol (1 : 3)	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> ClO <sub>3</sub> (300.7)	67.89 4.36	67.66 4.58	255 (39.1) 349 (11.9) 466 (1.3)
h 160–161	111–112 74–75.5 <sup>e)</sup>	91	Äthanol/H <sub>2</sub> O (5 : 1)	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> ClO (254.7)	75.44 4.35	75.26 4.54	244 (36.1) 305 (8.4) 421 (1.5)
i 178–179	106.5–107	66	Petroläther (60–70)	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> ClO (254.7)	75.44 4.35	75.31 4.57	246.5 (37.9) 293 (8.4) 435 (0.9)
k 197–199	118–119	94	Äthanol	C <sub>21</sub> H <sub>13</sub> ClO (316.8)	79.62 4.14	79.54 4.25	325 (45.3) 322 (10.5) 419 (2.2)
l 161–162 154 <sup>e)</sup>	159–160	89	Äthanol	C <sub>22</sub> H <sub>15</sub> ClO (316.8)	79.62 4.14	79.38 4.09	262 (42.3) 302 (Sch.); (11.3) 443 (1.4)
m 161–162	172–173	93	Äthanol	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> O (275.1)	65.48 2.93	65.53 3.02	243 (37.3) 297 (8.6) 417 (1.2)
n 169–170	139–140	90	Äthanol	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> O (275.1)	65.48 2.93	65.74 3.21	246.5 (40.0); 251.5 (39.0) 294 (8.2) 430 (1.6)

a) Nach Lit.<sup>2,4)</sup>,b) Lit.<sup>3)</sup>: 112–113<sup>3)</sup>,

c) Dimorphie.

*Oxydation der Indenone 3h, k, m*

0.53 g (2.7 mMol) **3h** werden mit 3.0 g  $\text{KMnO}_4$ , 20 ccm Pyridin, 20 ccm Wasser und 0.5 ccm 10proz. Natronlauge 5 Stdn. rückfließend gekocht. Man filtriert nach Erkalten und wäscht den Rückstand erschöpfend mit verd. Natronlauge aus. Diese alkalischen Extrakte werden ausgeäthert, mit verd. Salzsäure angesäuert und erneut ausgeäthert. Dieser letzte Auszug hinterläßt nach Trocknen und Einengen einen Rückstand (0.55 g), den man mehrfach mit Äther digeriert; es hinterbleiben 0.24 g (33%) **4h** vom Schmp. 221–233° (roh) bzw. 234–235° (aus Ameisensäure) (Lit.<sup>9)</sup>: 235°). Aus 0.39 g (1.23 mMol) **3k** erhält man im gleichen Vol. Oxydationsmischung nach analoger Aufarbeitung 0.27 g (72%) **4k** vom Schmp. 215–224° bzw. 225–227° (aus Eisessig) (Lit.<sup>10)</sup>: 225–226°). Analog entstehen aus 0.30 g (2.1 mMol) **3m** nach Umkristallisieren der Rohsäure (0.3 g) aus Benzol 0.1 g (19%) **4m** vom Schmp. 145 bis 146° (Lit.<sup>11)</sup>: 147–148°).

Vergleichspräparate gewinnt man durch Acylierung von Toluol, Biphenyl und Chlorbenzol mit Phthalsäureanhydrid/ $\text{AlCl}_3$  in  $\text{CS}_2$ <sup>10</sup>). Das aus Toluol zunächst gebildete, rohe **4** ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ) wird in der oben verwendeten  $\text{KMnO}_4$ -Mischung zu **4h** oxydiert. Die Identität dieser Säuren mit den aus den Indenonen erhaltenen Präparaten wird durch Misch-Schmp. und IR-Spektrenvergleich gesichert.

---

<sup>9)</sup> H. Limpricht, Liebigs Ann. Chem. **309**, 96 (1899).

<sup>10)</sup> R. Scholl und W. Neovius, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 1075 (1911).

<sup>11)</sup> F. Friedländer, Fortschr. Teerfarbenfabrikation **3**, 260 (1896).