

Ferdinand Bohlmann und Christa Zdero

Über eine ungewöhnliche Kondensation eines Cumaranon

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

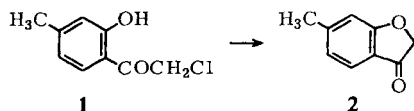
(Eingegangen am 4. Juni 1968)



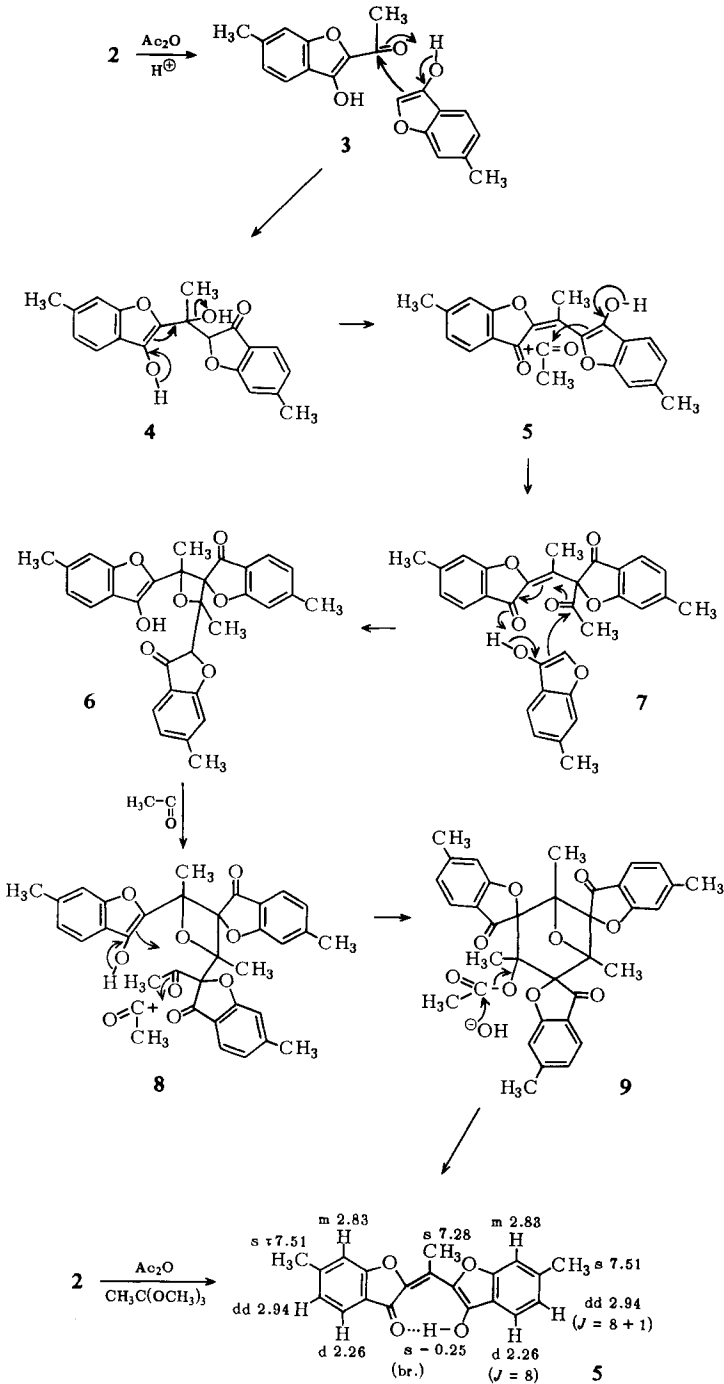
Die säurekatalysierte Kondensation von 6-Methyl-cumaranon-(3) (**2**) mit Acetanhydrid liefert eine Verbindung der Summenformel $C_{35}H_{30}O_9$. Die Struktur (**9**) wird durch ihre spektralen Daten sowie durch chemische Reaktionen geklärt. Durch Isolierung verschiedener Zwischenprodukte in Form von Derivaten läßt sich ein Mechanismus für die Bildung von **9** aufstellen.



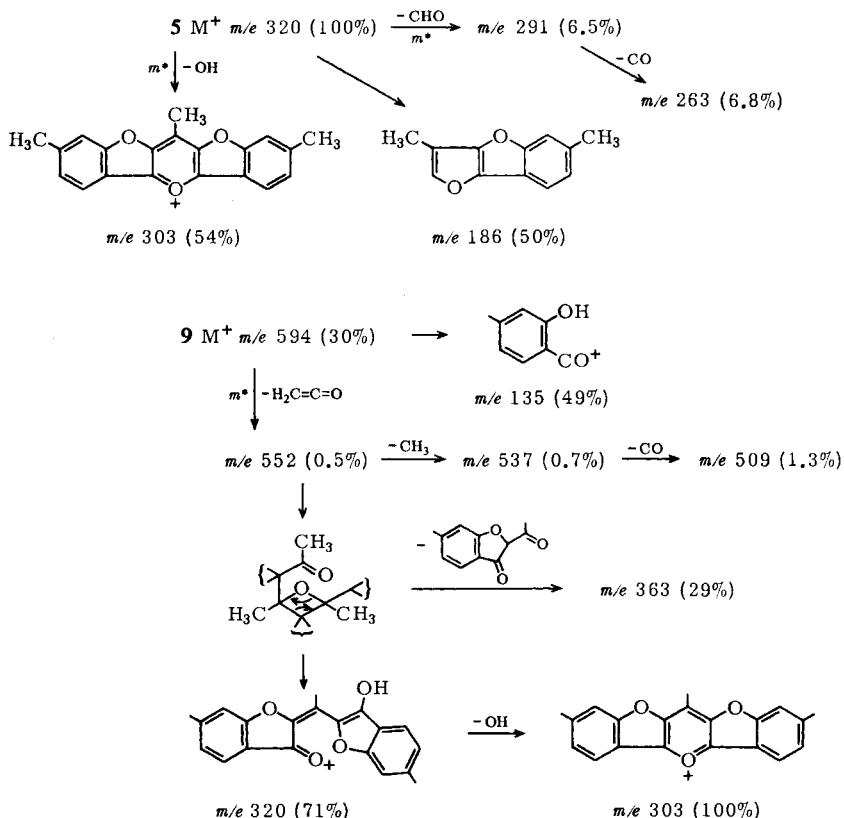
Bei Versuchen, das Chlorketon **1** unter verschiedenen Bedingungen zu acetylieren, entsteht unter anderem auch das Cumaranon **2**, das jedoch mit Acetanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäure weiter reagiert.



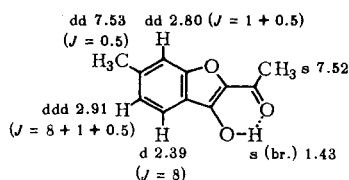
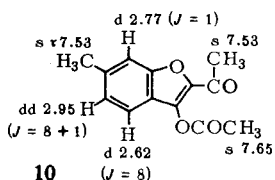
Die direkte Umsetzung von **2** mit Acetanhydrid liefert in etwa 25proz. Ausbeute farblose Kristalle, deren Summenformel massenspektroskopisch zu $C_{35}H_{30}O_9$ ermittelt wird. Das NMR-Spektrum läßt erkennen, daß es sich um eine weitgehend symmetrische Verbindung handeln muß, die überraschenderweise drei Methylgruppen enthält, die an gesättigten C-Atomen stehen müssen [s τ 8.56 (**9**)]. Zwei weitere Methylsingulets beobachtet man bei τ 7.66 (**3**) und 7.56 (**9**) sowie drei Signale, die aromatischen Protonen zugeordnet werden müssen [dd τ 2.98 (**3**) ($J = 8$ und 1 Hz), d 2.85 (**3**) ($J = 8$) und d 2.75 (**3**) ($J = 1$)]. Das IR-Spektrum zeigt eine Carbonylbande bei 1770/cm, was auf das Vorliegen eines Cumaranon schließen läßt. Mit verdünnter Natronlauge erhält man sofort eine tief rotviolette Lösung, die beim Ansäuern rote Kristalle ergibt. Die Struktur dieser Substanz ergibt sich aus dem NMR- und Massenspektrum und läßt sich durch Synthese sicherstellen. Das Keton **2** liefert beim Erhitzen mit Orthoessigester in Acetanhydrid rote Kristalle, die mit dem Abbauprodukt **5** identisch sind. Für die Verbindung mit der Summenformel $C_{35}H_{30}O_9$ läßt sich daher die Struktur **9** aufstellen, für deren Bildung folgendes Schema wahrscheinlich ist:

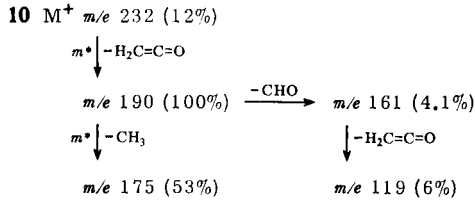


Die Massenspektren von **5** und **9** sind gut mit den Strukturen vereinbar. Folgende Fragmentierungsschemata lassen sich hier formulieren:

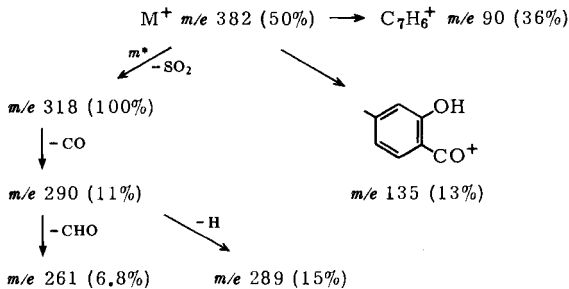
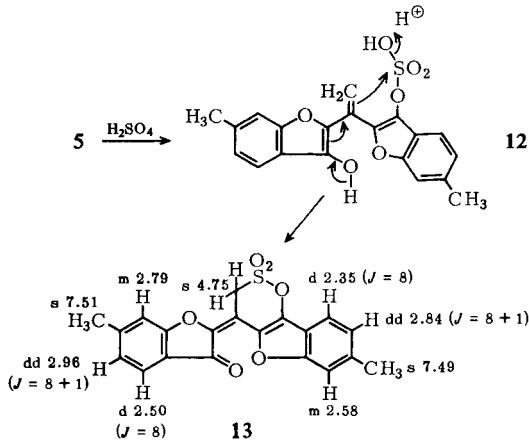


Neben **9** isoliert man aus den Mutterlauge in etwa gleicher Ausbeute eine weitere kristallisierte Verbindung, deren Struktur nach UV-, IR-, NMR- und Massenspektrum nur mit **10** im Einklang steht, zumal man mit verd. Natronlauge die β -Dicarbonylverbindung **11** erhält. Damit handelt es sich bei dieser Substanz um das durch Acetylierung abgefangene Acetat des Zwischenproduktes **3**:



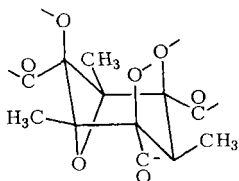


Erhöht man die Schwefelsäurekonzentration bei der Umsetzung von **2** mit Acetanhydrid, so läßt sich ein weiteres Zwischenprodukt als cyclischer Schwefelsäureester **13** abfangen. Nach NMR-, UV-, IR- und Massenspektrum kann es sich hierbei nur um **12** handeln, das offenbar aus **5** nach folgendem Schema entsteht:



Durch die Isolierung von **10** und **11** wird der für die Bildung von **9** angenommene Mechanismus weiter gestützt.

Während die *Struktur* von **9** weitgehend gesichert zu sein scheint, ist die Stereochemie naturgemäß noch offen. Modellbetrachtungen lassen jedoch vermuten, daß die offensichtlich sterisch einheitliche Substanz folgende Konfiguration des inneren Cyclohexanringes aufweist:



Eine eindeutige Klärung dürfte jedoch nur durch eine Röntgenstrukturanalyse zu erbringen sein.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und der *Stiftung Volkswagenwerk* danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden im Beckman DK 1, die IR-Spektren in CHCl_3 im Beckman IR 9, die NMR-Spektren in CDCl_3 bzw. CCl_4 im Varian HA 100 (TMS als innerer Standard) und die Massenspektren im MS 9 der Firma AEI¹⁾ gemessen. Für die Säulenchromatographie verwendete man Kieselgel (schwach sauer, Akt.-St. II). Die Analysen verdanken wir unserer mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. Faass.

Kondensation von 6-Methyl-cumaronon-(3) (**2**) mit Acetanhydrid

a) 0.9 g **2**²⁾ wurden in 10 ccm *Acetanhydrid* (0.1 ccm konz. *Schwefelsäure* enthaltend) 5 Stdn. bei 20° stehengelassen. Die ausgeschiedenen Kristalle (**9**) wurden abfiltriert und die Lösung mit Methanol zersetzt. Das Gemisch nahm man in Äther auf, wusch mit Wasser und löste die eingedampfte organische Phase in Äther/Petroläther (1 : 1), wobei eine weitere Menge **9** auskristallisierte (Gesamtausb. ca. 25%). Die Mutterlauge wurde chromatographiert, mit Äther/Petroläther (1 : 3) erhielt man 250 mg **10**.

b) 1.5 g **2** ließ man in 10 ccm *Acetanhydrid* und 2 ccm konz. *Schwefelsäure* 4 Stdn. bei 20° stehen. Anschließend zersetzte man mit Methanol und chromatographierte das Reaktionsgemisch; mit Äther/Petroläther (1 : 1) eluierte man 100 mg **13**.

Trispiro-Verbindung 9: Farblose Kristalle aus Äther, Schmp. 218°. UV (Methanol): λ_{max} 289, 283, 279, 259, 251 $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 23100, 21200, 19900, 45600, 42600$). IR: >C=O 1770/cm.

$\text{C}_{35}\text{H}_{30}\text{O}_9$ (594.1890) Ber. C 70.70 H 5.08 Gef. C 70.74 H 5.16
M⁺ 594.1887.

3-Acetoxy-6-methyl-2-acetyl-cumaron (**10**): Gelbliche Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 99°. UV (Äther): λ_{max} 309, 299, (291), 227 $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 17500, 18400, 16100, 9600$). IR: Enolacetat 1790, $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ 1688/cm.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (232.2) Ber. C 67.24 H 5.21 Gef. C 67.27 H 5.24

¹⁾ Herrn Dipl.-Ing. H. Bethke danken wir für die Aufnahme der Massenspektren.

²⁾ E. Mameli, Gazz. chim. ital. **56**, 759 (1926).

3-Hydroxy-6-methyl-2-acetyl-cumaron (**11**): 50 mg **10** versetzte man in Methanol mit verd. Natronlauge. Nach Ansäuern isolierte man 30 mg farblose Kristalle, Schmp. 105° (aus Äther/Petroläther). UV (Äther): λ_{\max} 312, 236 m μ ($\epsilon = 23400, 11500$). IR: >C=O 1640/cm. Mit FeCl₃ Färbung grünoliv.

C₁₁H₁₀O₃ (190.2) Ber. C 69.66 H 5.31 Gef. C 69.47 H 5.36

6-Methyl-2-[2-sulfo-1-(3-hydroxy-6-methyl-cumaronyl-(2))-äthyliden]-cumaranon-(3)-sulton (**13**): Gelbe Kristalle aus Methylenchlorid, Schmp. 256° (Zers.). UV (Äther): λ_{\max} 424, 403 m μ ($\epsilon = 36000, 28300$). IR: >CO 1695, 1640, 1595, $-\text{SO}_2-\text{O}-$ 1395/cm.

C₂₀H₁₄O₆S (382.4) Ber. C 62.82 H 3.69 Gef. C 62.60 H 3.50

M⁺ *m/e* 382.051, ber. 382.051.

6-Methyl-2-[1-(3-hydroxy-6-methyl-cumaronyl-(2))-äthyliden]-cumaranon-(3) (**5**)

a) 30 mg **2** wurden in 2 ccm *Acetanhydrid* und 0.5 ccm *Orthoessigsäure-trimethylester* 15 Stdn. zum Sieden erhitzt. Anschließend zersetzte man mit Methanol und verd. Natronlauge, ätherte aus und säuerte die alkalische Phase an. Das ausgefallene rohe **5** reinigte man durch Chromatographie (Äther/Petroläther 1:10). Aus Äther rote Kristalle, Schmp. 216° (Ausb. 30%). UV (Äther): λ_{\max} 486, 345, 277, 234 m μ ($\epsilon = 31500, 9600, 11500, 15300$). IR: >C=O 1720, 1630/cm.

C₂₀H₁₆O₄ (320.3) Ber. C 74.99 H 5.04 Gef. C 74.94 H 5.29

b) 120 mg **9** in 10 ccm Pyridin schüttelte man 15 Min. mit 1 g *KOH* in 5 ccm Wasser. Nach Zugabe von Wasser wurde mit Methylenchlorid ausgeschüttelt und die wäbr. Phase angesäuert. Man nahm in Methylenchlorid auf und kristallisierte den Eindampfrückstand aus Äther, Ausb. 77%.

[230/68]