

Baldur Föhlich

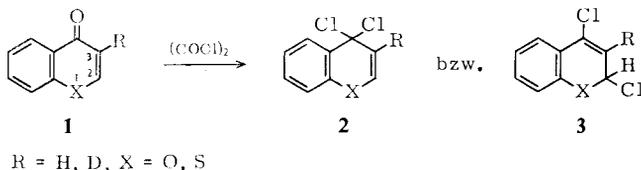
Notiz über die Struktur des aus Chromon und Oxalylchlorid gebildeten „Ketochlorids“

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart

(Eingegangen am 9. Oktober 1970)

Schönberg und Mitarbb.¹⁾ haben einige Pyrone, Chromone und Xanthone sowie die entsprechenden Thioheterocyclus mit Oxalylchlorid oder Thionylchlorid zu Dichloriden („Ketochloriden“) umgesetzt, welche sie nach ihren Reaktionen (Hydrolyse zum Keton, Bildung der Thionverbindung mit Thioessigsäure) als *geminale* Dichloride — entsprechend **2** — formuliert haben.

Wir haben früher darauf hingewiesen, daß die Reaktivität dieser Dichloride mit Nucleophilen wegen des ambivalenten Charakters des intermediär anzunehmenden 4-Chlor-(thio)pyrylium-Kations keinen eindeutigen Beweis für die *geminale* Dichlorid-Struktur **2** liefern kann und haben für die Dichloride des Chromons und Thiochromons auch Struktur **3** zur Diskussion gestellt²⁾. Die relativ kleine Vicinalkopplungskonstante $J_{23} = 4.6$ Hz im ¹H-NMR-Spektrum des „Chromonketochlorids“ schien uns besser mit Formel **3** (R = H, X = O) als mit **2** (R = H, X = O) interpretierbar²⁾. Da jedoch die chemischen Verschiebungen von 2-H und 3-H keine eindeutige Entscheidung zugunsten von **2** oder **3** erlaubten, haben wir nun das Problem durch Deuteriumsubstitution entschieden.



3-Deutero-chromon (**1**, R = D, X = O) wurde nach dem vorstehend³⁾ beschriebenen Verfahren aus *o*-Hydroxy- ω -dimethylaminomethylen-acetophenon durch Erwärmen mit D₂O/D₂SO₄ dargestellt. Beweisend für die Deuterierung am C-3 des Chromons ist das ¹H-NMR-Spektrum. Das des Chromons wurde bereits analysiert⁴⁾: die Protonen 2-H und 3-H kommen (in CDCl₃) bei τ 2.12 und 3.66 als Dubletts ($J_{23} = 6.0$ Hz) zur Resonanz. Im Einklang mit dieser Zuordnung erscheint bei 3-Deutero-chromon (**1**, R = D, X = O) — ebenfalls in CDCl₃ — abgesehen von den Signalen der Aromatenprotonen nur noch das Signal von 2-H bei τ 2.12 als leicht verbreitertes Singulett.

¹⁾ A. Schönberg, O. Schütz und S. Nickel, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1382 (1928); A. Schönberg und S. Nickel, ebenda **67**, 1795 (1934); A. Schönberg und W. Asker, J. chem. Soc. [London] **1942**, 272; **1946**, 604; A. Schönberg und R. v. Ardenne, Chem. Ber. **101**, 346 (1968); A. Schönberg und E. Frese, ebenda **101**, 694 (1968).

²⁾ B. Föhlich und D. Krockenberger, Chem. Ber. **101**, 3990 (1968).

³⁾ B. Föhlich, Chem. Ber. **104**, 348 (1971), vorstehend.

⁴⁾ C. T. Mathis und J. H. Goldstein, Spectrochim. Acta **20**, 871 (1964).

Setzte man 3-Deutero-chromon mit Oxalylchlorid um, so erhielt man nach Abziehen des überschüssigen Reagens i. Vak. beinahe farblose Kristalle, die unter Feuchtigkeitsausschluß in Deuteriochloroform gelöst und zur NMR-Aufnahme gebracht wurden. Es fehlte das beim nichtdeutერიerten „Chromonketochlorid“ (s. Abbild. 3 in l. c.²⁾) auftretende Dublett bei τ 3.75 ($J_{23} = 4.6$ Hz), und das korrespondierende, von den Signalen der Arylprotonen überlagerte Dublett bei τ 2.88 erschien nun als Singulett. Somit ist das Dublett bei τ 3.75 dem Proton 3-H zuzuordnen, und 2-H kommt bei τ 2.88 zur Resonanz. Diese bei relativ niedrigem Feld auftretende Resonanz von 2-H spricht eindeutig für Formel **2** (R = H bzw. D, X = O). In Chloroform-Lösung liegt also das *geminale* Dichlorid vor.

Die Untersuchung wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* und von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* gefördert.

[349/70]