

Alexander Schönberg und Mugahed Mamluk

1.2.3-Tricarbonylverbindungen, VI¹⁾

Über die Einwirkung von Benzol auf 2.3-Dihydrophenalentrion-(1.2.3) bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure

Aus der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 14. Dezember 1971)

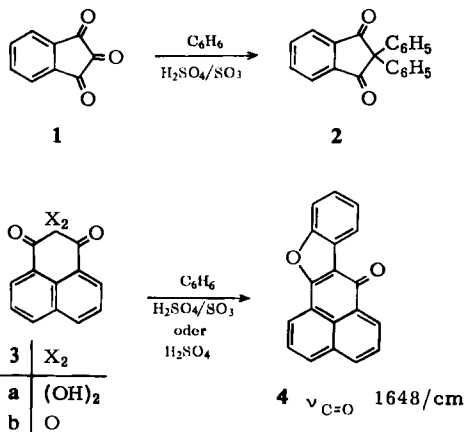
2.3-Dihydro-phenalentrion-(1.2.3) (**3b**) oder dessen Hydrat **3a** bilden mit Benzol in Gegenwart von rauchender bzw. konz. Schwefelsäure 7-Oxo-7H-benzo[*b*]phenaleno[2.1-*d*]furan (**4**).

1.2.3-Tricarbonyl Compounds, VI¹⁾

The Action of Benzene on 2,3-Dihydrophenalene-1,2,3-trione in Presence of conc. Sulfuric Acid

2,3-Dihydrophenalene-1,2,3-trione (**3b**) or its hydrate **3a** reacts with benzene in presence of conc. sulfuric acid to form 7H-benzo[*b*]phenaleno[2.1-*d*]furan-7-one (**4**).

Moubasher²⁾ hat gezeigt, daß 1.2.3-Trioxo-indan (**1**) durch Einwirkung von Benzol und rauchender Schwefelsäure unter Bildung von 1.3-Dioxo-2.2-diphenyl-indan (**2**) reagiert.



1) V. Mittel.: A. Schönberg und E. Singer, Chem. Ber. **104**, 160 (1971).

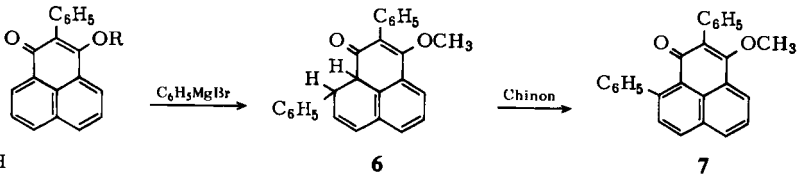
2) R. Moubasher, J. Amer. chem. Soc. **73**, 3245 (1951); siehe auch J. Rigaudy und P. Derible, Bull. Soc. chim. France **1965**, 3047.

Um den Gültigkeitsbereich dieses Reaktionstyps abzustecken, haben wir 2.3-Dihydro-phenalentrion-(1.2.3) (**3b**) unter analogen Bedingungen umgesetzt und dabei 7-Oxo-7*H*-benzo[*b*]phenaleno[2.1-*d*]furan (**4**) erhalten, ein bisher unbekanntes Ringsystem³⁾.

Mit praktisch gleicher Ausbeute entsteht **4** auch, wenn man statt **3b** dessen Hydrat **3a** und statt der rauchenden Schwefelsäure konz. Schwefelsäure einsetzt. Die Konstitution der in dieser Arbeit neu beschriebenen Verbindungen wird am Ende des allgemeinen Teils durch die spektroskopischen Daten belegt.

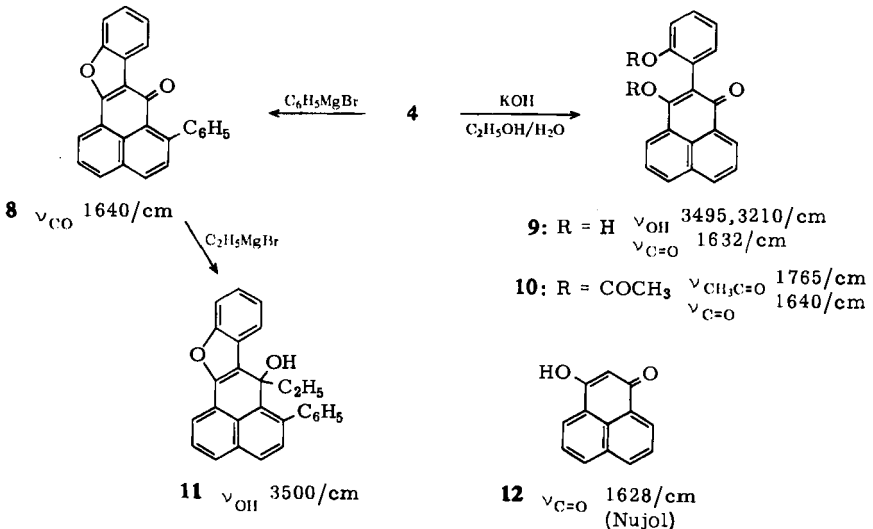
Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf **4**

3-Methoxy-1-oxo-2-phenyl-phenalen (**5b**) reagiert mit Phenylmagnesiumbromid unter 1.4-Addition. Das Produkt **6** wird leicht durch Kochen mit Chinon zu 3-Methoxy-2.9-diphenyl-phenalen-1-on (**7**)⁴⁾ dehydriert.



5a: R = H

5b: R = CH₃ $\nu_{\text{C=O}}$ 1625/cm
(CHCl₃)



8 $\nu_{\text{C=O}}$ 1640/cm

9: R = H ν_{OH} 3495, 3210/cm
 $\nu_{\text{C=O}}$ 1632/cm

10: R = COCH₃ $\nu_{\text{CH}_3\text{C=O}}$ 1765/cm
 $\nu_{\text{C=O}}$ 1640/cm

11 ν_{OH} 3500/cm

12 $\nu_{\text{C=O}}$ 1628/cm
(Nujol)

Aus **4** und Phenylmagnesiumbromid haben wir dagegen direkt **8** erhalten. Ein Zwischenprodukt vom Typ **6** war nicht isolierbar.

³⁾ Für diese Auskunft sind wir Herrn *K. L. Loening* vom Chemical Abstracts Service zu großem Dank verpflichtet.

⁴⁾ *C. F. Koelsch* und *R. H. Rosenwald*, *J. Amer. chem. Soc.* **59**, 2166 (1937).

Einwirkung von wäßrig-alkohol. Kaliumhydroxidlösung auf 4

4 reagiert in wäßrig-alkohol. Kaliumhydroxidlösung nicht unter Öffnung des Keto-ringes sondern des Furanrings zum Diol 9. 9 bildet beim Umkristallisieren aus verd. Essigsäure quantitativ 4 zurück, beim Trocknen bei $100^{\circ}/10^{-1}$ Torr (8 Stdn.) nur teilweise (Dünnschichtchromatographie).

Die überraschend leichte Rückbildung des Furansystems kann unter Anwendung des Vinylogie-Prinzips als intramolekulare Veresterung aufgefaßt werden, wofür auch — wie wir fanden — die Methylierbarkeit der 5b zugrundeliegenden Hydroxyverbindung 5a durch Methanol und konz. Schwefelsäure⁵⁾ spricht.

Die Diacetylverbindung 10 läßt sich leicht aus 9 und Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat darstellen.

Einwirkung von Äthylmagnesiumbromid auf 8

Um festzustellen, ob die Keto-Gruppe in 8 einer Grignardierung zugänglich ist, haben wir 8 mit Äthylmagnesiumbromid zur Reaktion gebracht und dabei 11 bekommen.

Interessant ist, daß — während 4 mit Phenylmagnesiumbromid eine 1.4-Addition eingeht — 8 Äthylmagnesiumbromid in 1.2-Stellung addiert, wenigstens was das Hauptprodukt angeht.

Die Spektren

IR-Spektren

Die Verbindung 4 zeigt eine Carbonylabsorption bei 1648/cm (KBr), einer α,β -ungesättigten Carbonylgruppe entsprechend. Man vergleiche die Werte für 12⁶⁾ und 5b⁷⁾.

Die Lage der Carbonylabsorption von 4, 8, 9 und 10 ist sehr ähnlich, was als Stütze der jeweils angegebenen Konstitutionen anzusehen ist. 11 zeigt keine Carbonylabsorption, sondern eine scharfe OH-Bande bei 3500/cm, der sterisch behinderten tert. OH-Gruppe entstammend.

Die scharfe OH-Bande bei 3495/cm und die breite bei 3210/cm von 9 fehlen bei 10, dem eine breite Esterbande bei 1765/cm zukommt.

NMR-Spektren

4 zeigt ein Dublett eines Dubletts bei δ 8.71 mit Kopplungskonstante $8 + 1$ Hz für das Proton an C-6, das durch die C=O-Gruppe stärker abgeschirmt ist. Dieses Signal bleibt bei 10 und verschwindet bei 8. Die Protonen der *o*-substituierten Phenylgruppe erscheinen bei 4 bzw. 8 als Multipllett zwischen δ 7.93 und 8.39 bzw. zwischen δ 8.00 und 8.44. Bei 10 fallen diese Signale mit denen des Naphthalinsystems zusammen und liefern ein Multipllett zwischen δ 7.27 und 8.26. Die Naphthalinprotonen von 4 veranlassen ein Multipllett zwischen δ 7.31 und 7.79. Diese Signale fallen bei 8 mit denen

⁵⁾ Vgl. die Überlegung von B. Eistert, W. Eifler und H. Göth, Chem. Ber. **101**, 2162 (1968), bezüglich 12.

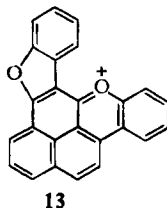
⁶⁾ F. Kehrer, P. Niklaus und B. K. Manukian, Helv. chim. Acta **50**, 2200 (1967).

⁷⁾ Diese Arbeit.

der Phenylprotonen zusammen und treten als Multiplett zwischen δ 7.28 und 7.76 auf. 10 zeigt außer den oben genannten Signalen zwei Singulets bei δ 2.12 und δ 2.08 für die beiden Methylgruppen.

Massenspektren

Die Massenspektren von 4 und 8 sind im Einklang mit den vorgeschlagenen Strukturen unterschiedlich. So erfolgt die Fragmentierung von 4 primär unter Abspaltung von CO, während das MS von 8 ein Signal (Basis-Peak) für $M - H$ aufweist. Wir nehmen als Arbeitshypothese an, daß dieses Signal durch ein Bruchstück vom Typ 13 verursacht wird, was das Ausbleiben von Signalen für $M - CO$ oder $(M - H) - CO$ im Falle von 8 verständlich macht. Eine Hochauflösung des Basis-Peaks von 8 lieferte einen für die Summenformel $C_{25}H_{13}O_2$ stimmenden Wert (ber. 345.0915, gef. 345.0910). Im übrigen sind beide Spektren arm an Peaks und zeigen keine übereinstimmenden Fragmente.



Beschreibung der Versuche

Die Schmp., im Apparat nach Dr. Tottoli der Firma Büchi bestimmt, sind unkorrigiert. Die NMR-Spektren wurden in Deuteriochloroform mit einem Gerät Varian HA 100 bei Raumtemperatur gegen Tetramethylsilan als inneren Standard gemessen. Die IR-Spektren der Verbindungen 4, 8 und 9 wurden in Kaliumbromid mit einem Leitz-Unicam SP 200 G gemessen, diejenigen der Verbindungen 5, 10 und 11 in Chloroform mit einem IR 9 der Firma Beckman. Die Analysen wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium Beller in Göttingen ausgeführt.

7-Oxo-7H-benzo[b]phenaleno[2.1-d]furan (4)

a) Aus dem Hydrat 3a: Zu 0.7 g (3.07 mMol) 2.3-Dihydro-phenalentrion-(1.2.3)-hydrat (3a)⁸⁾ in 2.5 ccm absol. thiophenfreiem Benzol fügte man bei 0° unter Feuchtigkeitsausschluß tropfenweise 3 ccm konz. Schwefelsäure⁹⁾. Nach 4stdg. Rühren bei Raumtemperatur wurde die dunkle Lösung in Eiswasser gegossen, die Mischung sodann gekocht, um den kleinen Rest Benzol zu verjagen. Nach dem Erkalten wurde der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gut gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Die gelben Nadeln lösen sich in konz. Schwefelsäure mit karminroter Farbe und werden beim Übergießen mit konz. Salzsäure braun, ohne in Lösung zu gehen. 4 ist in wäßr. Alkali unlöslich und bei 190–200°/10⁻² Torr sublimierbar. Ausb. 0.71 g (85%), Schmp. 196–197°.

$C_{19}H_{10}O_2$ (270.3) Ber. C 84.43 H 3.73 Gef. C 84.49 H 3.72

Mol.-Gew. (massenspektrometr.; Hochauflösung): Ber. 270.0681, Gef. 270.0680

⁸⁾ Zur Darstellung von 3a hat sich das in der Dissertation *W. Eifler*, Univ. Saarbrücken 1964, S. 111, beschriebene Verfahren besonders bewährt. Dissertation auf Veranlassung von *B. Eißert*.

⁹⁾ E. Merck, Darmstadt, spezif. Gew. etwa 1.84, 95–97%.

MS¹⁰): *m/e* 270 (100%), 242 (8%), 214 (19%), 213 (52%), 211 (10%), 188 (12%), 187 (14%), 186 (11%), 175 (12%), 174 (14%), 135 (14%), 120 (10%), 106.5 (24%).

b) *Aus dem Keton 3b*: 13.5 g (59 mMol) 2.3-Dihydro-phenalentrion-(1.2.3)-hydrat (**3a**) in 150 ccm absol. Methylenchlorid wurden mit 150 ccm Molekularsieb 3 Å¹¹) versetzt und fest verschlossen 24 Stdn. bei Raumtemp. belassen. Der Kolbeninhalt wurde im Soxhlet mit absol. Methylenchlorid 9 Stdn. extrahiert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Auszugs-Rückstand **3b** mit 49.5 ccm absol. Benzol übergossen, dann wie unter a) mit 19.8 ccm 20proz. rauchender Schwefelsäure¹²) behandelt und aufgearbeitet. Ausb. 14.0 g (88%, bez. auf das Hydrat **3a**).

7-Oxo-6-phenyl-7H-benzo[*b*]phenaleno[2.1-*d*]furan (**8**): Zur Mischung von 50 ccm einer äther. 2.5–3 *m* Phenylmagnesiumbromid-Lösung¹³) (Überschuß) mit je 50 ccm trockenem Benzol und Äther gab man unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemp. in kleinen Portionen 10 g (28.6 mMol) **4**. Die Farbe der Mischung wurde zuerst blau, nach Zugabe der gesamten Menge von **4** rotbraun. Nach 2stdg. Kochen wurde in der Kälte mit 50proz. wäßr. Ammoniumchlorid-Lösung zersetzt, mit Äther extrahiert und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Man filtrierte ab, verjagte das Lösungsmittel i. Vak. und kristallisierte den Rückstand aus Benzin (90–100°) oder aus Tetrachlorkohlenstoff um. Ausb. nahezu quantitativ, gelbe Kristalle vom Schmp. 243–244°. **8** zeigt im Gegensatz zu **4** keine Fluoreszenz unter der UV-Lampe und löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, ist aber unlöslich sowohl in konz. Salzsäure als auch in konz. wie verd. wäßr. Alkali.

C₂₅H₁₄O₂ (346.4) Ber. C 86.69 H 4.07 Gef. C 86.64 H 4.24

MS¹⁴): *m/e* 346 (86%), 345 (100%), 316 (7%), 287 (12%), 174 (7%), 173 (28%), 172.5 (37%), 159 (8%), 158 (19%), 146 (7%), 143 (16%), 131.5 (7%), 130.5 (7%).

3-Hydroxy-1-oxo-2-[2-hydroxy-phenyl]-phenalen (**9**): Eine Mischung aus 2.35 g (8.7 mMol) **4**, 150 ccm Äthanol, 150 ccm Wasser und 15.0 g (267.0 mMol) Kaliumhydroxid wurde 10 Stdn. gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand in Wasser aufgenommen, mit Äther extrahiert und die Ätherphase verworfen. Man säuerte die wäßr. Phase mit verd. Salzsäure an, filtrierte den ausgefallenen Niederschlag ab und kristallisierte die goldgelben Kristalle aus Benzol um, wonach sie lufttrocken analysiert wurden. Ausb. 2.14 g (87%), Zers.-P. 223–224°. Nach dem Trocknen bei 100°/10⁻¹ Torr hat **9** den Zers.-P. 216–217°, beim Umkristallisieren aus verd. Essigsäure verwandelt es sich quantitativ in **4**.

C₁₉H₁₂O₃ (288.3) Ber. C 79.15 H 4.19 Gef. C 79.14 H 4.26

3-Acetoxy-1-oxo-2-[2-acetoxy-phenyl]-phenalen (**10**): Eine Mischung aus 0.38 g (1.3 mMol) **9**, 15 ccm absol. Acetanhydrid und 3 g Natriumacetat wurde 3 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluß gekocht, i. Vak. weitgehend eingedampft und der Rückstand mit Wasser versetzt. Man extrahierte mit Äther, trocknete den Auszug mit Natriumcarbonat und Magnesiumsulfat und dampfte ihn ein. Der Rückstand lieferte aus Benzin (90–100°) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 143–145°. Ausb. 0.32 g (65%).

C₂₃H₁₆O₅ (372.4) Ber. C 74.18 H 4.33 Gef. C 74.28 H 4.35

¹⁰) Gemessen mit dem MS 9 der Firma AEI bei 170°, 70 eV.

¹¹) Molekularsieb 3 Å, E. Merck, Darmstadt. Vgl. Firmenschrift „Molekularsiebe Merck zum Trocknen von org. Lösungsmitteln“.

¹²) Dargestellt aus 12.4 ccm 65proz. rauchender Schwefelsäure und 23.8 ccm 95–97proz. konz. Schwefelsäure.

¹³) Produkt der Firma E. Merck, Darmstadt.

¹⁴) Ausgeführt bei P. C. M. U. Harwell, Didcot. Berks. England bei 200°, 70 eV.

Einwirkung von Äthylmagnesiumbromid auf 8: Zu 5 ccm einer ätherischen 2.5–3 m Äthylmagnesiumbromid-Lösung gab man 50 ccm absol. Äther und darauf unter Feuchtigkeitsausschluß und bei Raumtemp. 0.25 g (7.2 mMol) **8** in 40 ccm absol. Benzol. Die anfangs gelbe Suspension wurde nach 4stdg. Kochen klarer und zeigte eine grünliche Fluoreszenz. Es wurde aufgearbeitet, wie bei **8** beschrieben, und aus Methylenchlorid umkristallisiert. Ausb. 0.08 g (30%) 7-Hydroxy-7-äthyl-6-phenyl-7H-benzo[b]phenaleno[2.1-d]furan (**11**), Schmp. 196–198°. Die blaßgelben Kristalle lösen sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

C₂₇H₂₀O₂ (376.4) Ber. C 86.14 H 5.36 Gef. C 85.91 H 5.46

3-Methoxy-1-oxo-2-phenyl-phenalen (5b): Eine Mischung aus 1.0 g (2.7 mMol) **5a**¹⁵⁾, 25 ccm trockenem Methanol und 1 ccm konz. Schwefelsäure wurde unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß 4 Std. gekocht, nach Erkalten mit wäßr. Kaliumhydroxidlösung alkalisch gemacht und mit Methylenchlorid extrahiert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Verjagen des Lösungsmittels erhielt man aus Benzin (90–100°) 0.5 g (47%) **5b**, Schmp. 116–117° (Lit.⁴⁾: 117–118°).

¹⁵⁾ Nach M. Cesaris, Gazz. chim. ital. **42/II**, 453, C. **84/I**, 282 (1913).