

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

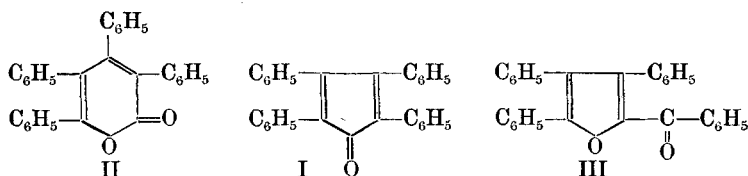
Zur Kenntnis der Oxydationsprodukte des Tetracyclons

[Heteropolare. XXXI¹⁾]

Von R. Pütter und W. Dilthey

(Eingegangen am 7. Oktober 1937)

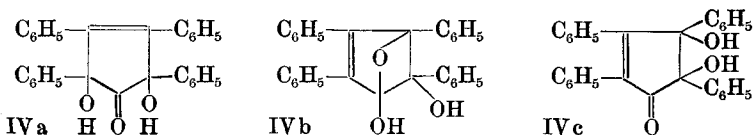
Vor kurzem konnte eine Reihe von Umwandlungen des Tetracyclons (I) beschrieben werden, die den durch oxydierende Mittel leicht bewirkten Übergang dieses isocyclischen Fünfringketons in den heterocyclischen Sechsring 3,4,5,6-Tetraphenylpyron (II) und in den heterocyclischen Fünfring 2-Benzoyl-3,4,5-triphenylfuran (III) zum Gegenstand hatten.



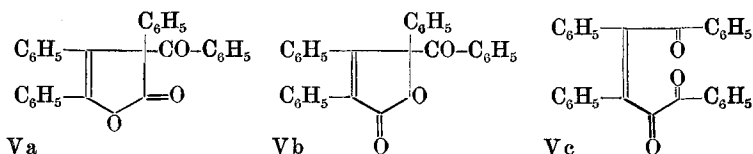
Während die Bildung des Tetraphenylpyrons (II) keiner besonderen Erläuterung bedarf, da es sich hierbei um eine auch sonst nicht seltene Ringerweiterung handelt, setzt die Bildung des Furankörpers (III) nicht allein eine Aufspaltung des isocyclischen Fünfrings, sondern auch eine Umlagerung des zunächst erhältlichen Oxydationsproduktes voraus. Es war daher von besonderer Wichtigkeit, die Struktur dieser Oxydationsprodukte eindeutig festzulegen, um so rückschließend an den Körper heranzukommen, der, selbst noch isocyclischer Fünfring, die Umlagerung zur Furanstruktur erleidet.

¹⁾ XXX. Mitteilung: J. prakt. Chem. [2] 149, 183 (1937).

Für das erste faßbare Oxydationsprodukt wurden die Formeln IV a, b, c zur Erwägung gestellt, von denen IV b bereits einen Furanring mitenthält¹⁾. Zwischen diesen sollte durch

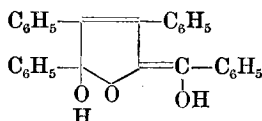


die Oxydation mit Bleitetraacetat nach Criegee entschieden werden. Die Oxydation trat auch ein, das Oxydationsprodukt entsprach der erwarteten Zusammensetzung $C_{29}H_{20}O_3$. Ihm sollte nun eine der drei aus IV a, b oder c zu folgernden Formeln Va, b oder c zukommen.



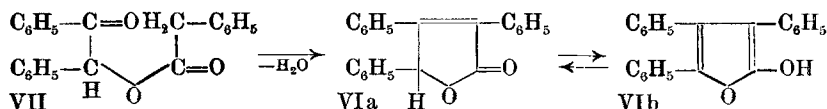
Vb würde sich leicht aus IV b, weniger gut Va aus IV a ableiten lassen, während aus IV c wohl zweifellos das Triketon Vc zu folgern wäre. Letztgenanntes entsteht nun aber sicher nicht, da das Oxydationsprodukt farblos ist. Damit wäre nun die Entscheidung zu fällen zwischen den beiden Formeln Va und Vb, die vielleicht durch Synthese möglich ist. Weniger in Betracht kommt mehr eine Formel, die früher angenommen wurde. Aus zwei Gründen nämlich — niedriger Schmelzpunkt (114°) und leichte Spaltung in Benzoesäure und Oxytriphenylfuran — wurde die Formel des Benzoesäureesters des 2-Oxy-3,4,5-triphenylfurans (VIb) für wahrscheinlich gehalten. Sie ist auch durchaus noch nicht ausgeschlossen, aber es gelang nicht, diesen Ester aus dem Oxyfuran mit Benzoylchlorid

¹⁾ Von der Diskussion einer Dihydrofuranformel wie

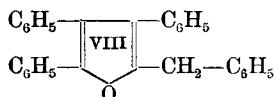


sei vorläufig abgesehen. In der Tabelle der XXX. Mitteilung ist die Formulierung nur mit der 2,5-Bindung durchgeführt, ohne daß damit gegen die 2,3-Bindung Stellung genommen werden soll.

wieder aufzubauen, während die Synthese des Oxyfurans selbst gelang, und zwar durch Ringschluß des Phenylessigsäureesters des Benzoin (VII). Das auf diese Weise erhaltene heterocyclische Produkt entsprach der Zusammensetzung von VIa oder VIb und gab mit dem Abbauprodukt des Dioxytetracyclons keine Schmelzpunktserniedrigung.



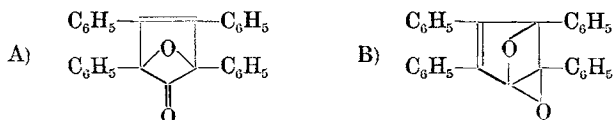
Um den Körper (VIa bzw. b) als Furanderivat zu sichern, wurde er der Einwirkung eines Grignardreagens ausgesetzt und festgestellt, daß er damit in Reaktion trat entsprechend der Formel VIa. Als Beispiel wurde Benzylmagnesiumchlorid gewählt, weil damit dann eine einfache Synthese des 2-Benzyl-3,4,5-triphenylfurans (VIII) gegeben war. Diese Synthese hatte



Erfolg. Der Körper war identisch mit dem Reduktionsprodukt der Hydratstufe des Tetracyclons vermittels Wasserstoffs (Palladium)¹⁾.

Hiernach erscheint es als naheliegend dem Dioxytetracyclon die Formel IVb beizulegen, die schon einen heterocyclischen Furanring enthält. Untersuchungen über die Oxydationsprodukte (Va und b) können hier vielleicht noch weitere Klarheit schaffen.

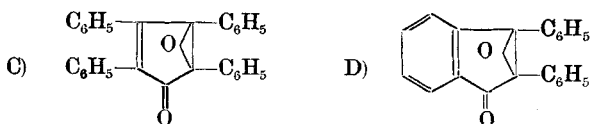
Die in der XXX. Mitteilung beschriebenen oxydativen Verwandlungen des Tetracyclons zeigen manche Anklänge an Umwandlungen in der Reihe des Diphenylindons, die von Weitz und Scheffer²⁾ bearbeitet wurden. Insbesondere ist



¹⁾ a. a. O.

²⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 54, 2327 (1921); vgl. auch Fazi u. Pironne, Gazz. chim. ital. 60, 277, 283 (1930).

der von uns beschriebene Oxidokörper, dem die Formel A, B oder C gegeben wurde, dem Oxidokörper des Diphenylindons (D) in seinem Verhalten sehr ähnlich. An Hand der vorliegenden Erfahrungen wird es wohl gelingen, eine Parallele der Um-



wandlungen dieses Oxidokörpers (D) aufzufinden, die vielleicht hier außer Körpern der Reihe des Isocumarins auch solche einer Benzofuranreihe ergibt. Diesbezügliche Versuche sind aufgenommen.

Versuchsergebnisse

Phenylessigsäureester des Benzoin (Formel VII)

20 g reines Benzoin werden im 100 ccm-Rundkolben, der durch ein CaCl_2 -Rohr verschlossen wird, mit 15 g Phenylessigsäurechlorid versetzt und unter Schütteln langsam auf dem Wasserbad erhitzt. Die Reaktion verläuft unter starker HCl-Entwicklung; nach deren Nachlassen wird noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem siedenden Wasserbad belassen und dann in 40 ccm wasserfreiem Äther aufgenommen. Beim Kühlen mit Eis krystallisiert der Ester aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol wurde der Schmp. zu 71° gefunden. Ausbeute 24 g.

30,30 mg Subst.: 89,07 mg CO_2 , 14,79 mg H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_3$ Ber. C 80,0 H 5,4 Gef. C 80,17 H 5,46

Triphenyl-oxy-furan aus dem Phenylessigsäureester des Benzoin (Formel VIa oder b)

3 g Benzoin-phenylacetat werden in 100 ccm wasserfreiem Äther gelöst und mit 0,5 g frisch gepulvertem Natriumamid versetzt. Im Anfang wird im Erlenmeyer, der mit CaCl_2 -Rohr verschlossen ist, gut geschüttelt. Nach 2 Stunden werden weitere 0,2 g Natriumamid zugesetzt. Hierbei siedet die Lösung auf und wird dunkel. Nach 7 Stunden wird mit Eis versetzt, mit Essigsäure angesäuert, im Scheidetrichter mit Wasser ausgewaschen und schließlich der Äther abgedampft. Nach Umlösen in verdünntem Methylalkohol lag der Schmelzpunkt bei

125°. Ausbeute 0,85 g. Eine Mischprobe mit dem Abbau-
produkt des Dioxytetracyclons¹⁾ ergab keine Schmelzpunkts-
erniedrigung. Dem synthetischen Produkt haftet hartnäckig
ein Körper an, der mit konz. Schwefelsäure eine violette Halo-
chromie gibt, die dem durch Abbau gewonnenen Produkt
fremd ist.

2-Benzyl-3,4,5-triphenyl-furan (VIII)
aus synthetischem Oxytriphenylfuran

0,3 g Triphenyl-oxy-furan werden in Äther gelöst und mit
einem Grignardreagens aus 0,3 g Benzylchlorid und 0,06 g
Magnesium versetzt. Nach 3 Stunden wird mit Wasser ver-
setzt, mit Eisessig angesäuert und im Scheidetrichter getrennt.
Die Ätherschicht wird nochmals mit Wasser gewaschen und
dann eingeengt. Der Rückstand wird in Methylalkohol auf-
genommen. Weiße Nadeln vom Schmp. 163°.

Mischschmelzpunkt mit dem bei 163° schmelzenden Reduk-
tionsprodukt des Tetracyclonhydrats¹⁾ zeigt keine Depression.

¹⁾ Vgl. die XXX. Mitteilung in J. prakt. Chem. 149, 204 u. 205 (1937).