

4-Styryl-phenylketone und ihre Karbinole

Von GÜNTHER DREFAHL, WERNER HACKBARTH und ROLF MÖLLER

Inhaltsübersicht

Die Darstellung höherer Stilbenketone ist sowohl nach H. MEERWEIN als auch durch Umsetzung von Cyanstilben mit GRIGNARD-Reagenz möglich. Die Reduktion nach MEERWEIN-PONNDORF führt zu den entsprechenden Karbinolen.

Zur Darstellung von heterocyclischen Derivaten des Stilbens war es erforderlich, neben dem bekannten 4-Styryl-acetophenon²⁾ weitere Ketone und ihre Reduktionsprodukte darzustellen. Darüber hinaus sollte überprüft werden, ob nicht außer der MEERWEIN-Reaktion insbesondere die Umsetzung von 4-Cyanstilben mit GRIGNARD-Reagenz einen auch für die Darstellung höherer Homologen gangbaren Weg eröffnen würde.

Die Synthese des 4-Styryl-propiofenons sowie des 4-Styryl-benzophenons durch Kuppelung des diazierten p-Amino-propiofenon bzw. des p-Amino-benzophenons mit Zimtsäure in Gegenwart von Kupferchlorid wurde so durchgeführt, daß sich das Keton direkt kristallin aus dem Reaktionsgemisch abschied. Durch zweimaliges Umkristallisieren konnten die reinen, weißen Substanzen erhalten werden. (Das von KON beschriebene 4-Styrylacetophenon wurde mit einem um 5° erhöhten Schmp. erhalten.)

Die Umsetzung des 4-Cyanostilbens³⁾ mit Phenylmagnesiumbromid in Benzol führte über das gut kristallisierende 4-Styryl-benzo-phenonketimidochlorhydrat zum 4-Styryl-benzophenon mit einer Ausbeute von 35%. Die leichtere Darstellbarkeit der Ausgangssubstanzen für die MEERWEIN-Reaktion läßt jedoch diese vorteilhafter erscheinen, solange nicht die Schwerlöslichkeit höherer Aminoketone ihre Anwendung verbietet.

Für die Darstellung des 4,4'-Distyryl-benzophenons mußte ein völlig anderer Weg besprochen werden, da keiner der in den anderen

¹⁾ VI. Mitteil.: G. DREFAHL, W. HARTRODT, s. vorstehende Mitteilung.

²⁾ G. A. KON, J. chem. Soc. (London) 1948, 224.

³⁾ F. BELL u. D. H. WARING, J. chem. Soc. (London) 1948, 1024.

Fällen benutzten Wege gangbar war. Es wurde deshalb die in der voranstehenden Mitteilung¹⁾ beschriebene 4,4'-Distyryl-benzilsäure in Eisessig mit Chromsäureanhydrid oxydiert, wobei das 4,4'-Distyryl-benzophenon in hellgelben Blättchen in 60proz. Ausbeute erhalten wurde.

Die Darstellung der Carbinole erfolgt durch Reduktion der entsprechenden Ketone nach MEERWEIN-PONNDORF mit Ausbeuten von 80%, oder durch Umsetzung des Stilben-4-aldehyds¹⁾ mit GRIGNARD-Reagenz bei Ausbeuten von 90%.

Versuche zur Wasserabspaltung aus dem 4-Styryl-phenyl-methyl-carbinol unter den verschiedensten Bedingungen führten stets zu einem polymeren Produkt mit starker Tageslichtfluoreszenz, das über das 4-Styryl-styrol entstanden sein dürfte. Über ungesättigte Alkylstilbene wird in anderem Zusammenhang berichtet werden.

Beschreibung der Versuche

4-Styryl-propiofenon

8,7 g p-Aminopropiofenon werden in 17,5 cm³ konz. HCl und 17,5 cm³ Wasser in der Hitze gelöst und nach dem Abkühlen auf 0° unter Rühren mit 4,45 g Natriumnitrit in 15 cm³ Wasser diazotiert. Die Diazoniumlösung gibt man unter Rühren und intensiver Kühlung zu einer Lösung von 9,5 g Zimtsäure in 65 cm³ Aceton, fügt 12,5 g Natriumacetat hinzu und versetzt im Verlauf von 20 Minuten mit 2,7 g Kupfer(II)-chlorid in 7,5 cm³ Wasser. Während der 3stündigen Reaktion scheiden sich reichlich Kristalle ab, die nach 12stündigem Stehen bei Zimmertemperatur abfiltriert und in Benzol aufgenommen werden. Durch Ausschütteln mit verd. Ammoniak entfernt man etwaige Zimtsäure und kristallisiert nach dem Eindampfen aus Alkohol um.

Schmp. 129,5°. Ausbeute 22%.

C₁₇H₁₆O (236,17) Ber. C 86,40, H 6,83,

Gef. C 86,12, H 6,93.

4-Styryl-propiofenon-oxim Schmp. 196°.

C₁₇H₁₇ON (251,31) Ber. C 81,78, H 6,97, N 5,7,

Gef. C 81,73, H 7,06, N 5,58.

4-Styryl-benzophenon

18,5 g p-Aminobenzophenon werden mit 25 cm³ konz. HCl in einer Reibschale innig verrührt. Der Kristallbrei wird unter Zusatz von 20 cm³ Wasser und 20 g Eis mit 6,6 g Natriumnitrit in 12 cm³ Wasser bei +5° diazotiert und darauf mit einer Lösung von 14 g Zimtsäure in 110 cm³ Aceton versetzt. Durch Zugabe von 17,5 g Natriumacetat und 3,9 g Kupfer(II)-chlorid in 12 cm³ Wasser setzt eine stürmische Reaktion ein.

Nach 12stündigem Stehen werden die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt, in Benzol aufgenommen und die Lösung mit verd. Ammoniak gewaschen. Durch Eindampfen und Umkristallisieren aus Alkohol erhält man Kristalle vom Schmp. 149,5°. Ausbeute 25%.

C₂₁H₁₆O (284,39) Ber. C 88,70, H 5,67,

Gef. C 89,08, H 5,70.

4-Styryl-benzophenon-oxim Schmp. 194°.

C₂₁H₁₇ON (299,45) Ber. C 84,22, H 5,72, N 4,67,

Gef. C 84,41, H 6,00, N 4,59.

4-Styryl-benzophenon-ketimidchlorhydrat

Die GRIGNARD-Lösung von 1 g Magnesium und 6 g Brombenzol wird vom Äther befreit und in 30 cm³ Benzol aufgenommen. Auf Zugabe von 2 g 4-Cyanostilben in wenig Benzol fällt ein gelbes Addukt aus, das beim 2stündigen Kochen wieder in Lösung geht. Durch Zersetzen mit 1 n Salzsäure erhält man das Ketimidchlorhydrat als gelben Niederschlag, der nach dem Umkristallisieren aus Methanol in gelben Nadeln vom Schmp. 305° (u. Z.) anfällt.

C₂₁H₁₇NCl (283,35) Ber. N 4,38; Gef. N 4,35.

Durch Kochen dieser Verbindung mit salzsäurehaltigem Alkohol erhält man das Keton vom Schmp. 149,5°. Ausbeute 35%.

4,4'-Distyryl-benzophenon

2 g Distyrylbenzilsäure werden in Eisessig gelöst und mit 0,5 g reinem CrO₃ in der Wärme versetzt. Hierbei scheidet sich das sehr schwer lösliche Distyrylbenzophenon aus. Durch Umkristallisation aus Xylol erhält man hellgelbe Blättchen vom Schmp. 290° in 60proz. Ausbeute.

C₂₃H₂₂O (386,47) Ber. C 90,12, H 5,73,
Gef. C 88,96, H 5,71.

4-Styryl-phenyl-methylcarbinol

Durch Umsetzen von 5,55 g 4-Styrylacetophenon mit 10,2 g Aluminiumisopropylat und 30 cm³ Isopropanol in 200 cm³ Benzol erhält man nach dem Zersetzen mit verd. Salzsäure aus der benzolischen Phase das Carbinol. Die Verbindung zeigt nach dem Umkristallisieren aus Benzol unter Zusatz von Petroläther einen Schmp. von 119,5°. Ausbeute 80%.

C₁₆H₁₆O (224,29) Ber. C 85,68, H 7,19,
Gef. C 85,67, H 7,07.

4-Styryl-phenyl-äthylcarbinol

Zu einer GRIGNARD-Lösung aus 1,25 g Magnesium und 5,5 g Äthylbromid gibt man langsam die Suspension von 2 g Stilben-4-aldehyd in 25 cm³ Äther. Unter heftiger Reaktion geht der Aldehyd in Lösung. Nach dem Zersetzen mit 3 n Salzsäure wird die ätherische Lösung eingedampft und der Rückstand aus Schwerbenzin umkristallisiert. Schmp. 107,5°. Ausbeute 90%.

C₁₇H₁₈O (238,31) Ber. C 85,66, H 7,62,
Gef. C 85,47, H 7,92.

4-Styryl-benzhydrol

2,84 g 4-Styrylbenzophenon werden in 350 cm³ Isopropanol unter Zusatz von 10,2 g Aluminiumisopropylat reduziert und der Ansatz mit wäßrigem Isopropanol zerlegt. Nach dem Abfiltrieren wird die Lösung eingeengt und die ausgefallene Substanz aus 85proz. Methanol umkristallisiert. Schmp. 128°. Ausbeute 80%.

C₂₁H₁₈O (286,35) Ber. C 88,08, H 6,34,
Gef. C 88,21, H 6,28.

Jena, Institut für organische Chemie und Biochemie der Friedrich-Schiller-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Mai 1956.