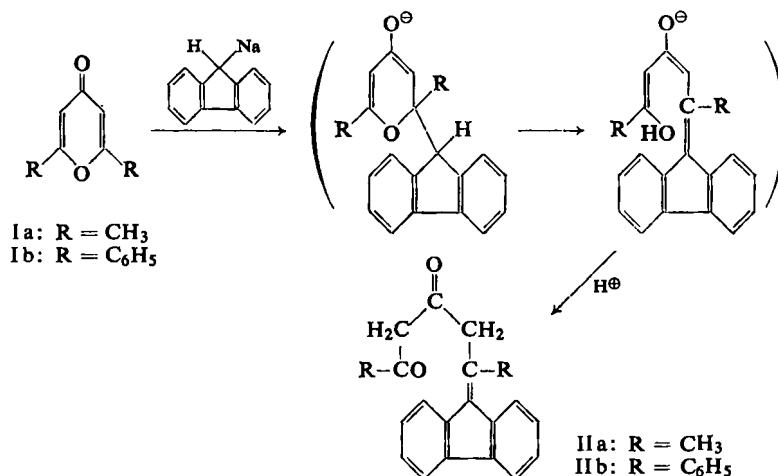


ALEXANDER SCHÖNBERG und ERICH SINGER

 $\beta,\gamma$ -Ungesättigte Ketone, V<sup>1)</sup>Über die Einwirkung von Fluorenyl-(9)-natrium auf  
2.6-Dimethyl- und 2.6-Diphenyl- $\gamma$ -pyronAus der Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften der  
Technischen Universität Berlin

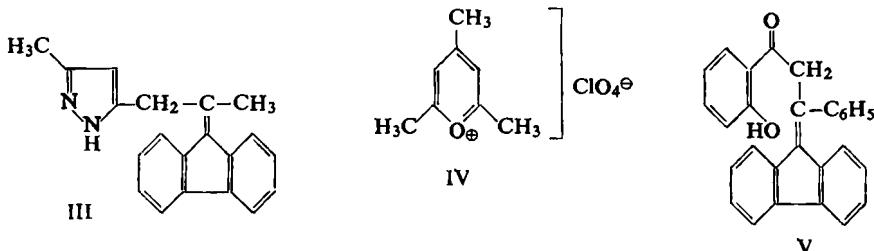
(Eingegangen am 3. September 1962)

Die in der Überschrift genannten Einwirkungen verlaufen nach dem Prinzip  
der 1.4-Addition und führen zur Bildung von 6-Fluorenylidien-heptandion-(2.4)  
(IIa) und 1.5-Diphenyl-5-fluorenylidien-pentandion-(1.3) (IIb).Wir haben Fluorenyl-(9)-natrium auf 2.6-Dimethyl- $\gamma$ -pyron (Ia) und auf 2.6-Diphenyl- $\gamma$ -pyron einwirken lassen und erhielten nach saurer Hydrolyse der Reaktionsprodukte die  $\beta,\gamma$ -ungesättigten 1.3-Diketone IIa und IIb. Ihre Synthese verläuft wahrscheinlich über eine 1.4-Addition des Fluorenyl-(9)-natriums an den  $\gamma$ -Pyron-Ring etwa wie folgt:

IIa und IIb geben in Äthanol oder Methanol eine intensive, rote Eisen(III)-chlorid-Reaktion, was mit einer teilweisen Enolisierung zu erklären ist und auf die 1.3-Diketon-Struktur hinweist. Im Einklang mit den vorgeschlagenen Konstitutionen IIa und IIb steht die Bildung von Fluorenon bei der Ozonisierung. Hydrazin setzt sich mit IIa zum 3.5-Dimethyl-pyrazol-Derivat III oder einer isomeren Verbindung um. Mit Kupferacetat bildet IIa einen grünen Kupferchelat-Komplex.

<sup>1)</sup> IV. Mitteil.: A. SCHÖNBERG, E. SINGER und M. M. SIDKY, Chem. Ber. 94, 660 [1961].

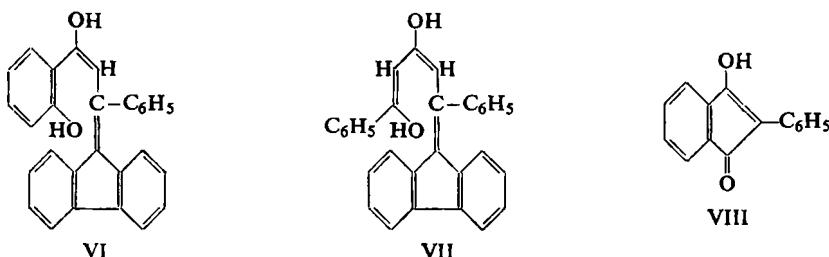
Die Einwirkung von Fluorenyl-(9)-natrium auf Ia unterscheidet sich prinzipiell von der des Methylmagnesiumbromids. Hier tritt das Methyl der Grignard-Verbindung an das C-4-Atom des Pyrons<sup>2)</sup> (1,2-Addition). Die Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Perchlorsäure liefert IV.



Dagegen besteht Verwandtschaft zu der Einwirkung von Fluorenyl-(9)-natrium auf gewisse Chromone, die gleichfalls nach dem Prinzip der 1,4-Addition mit anschließender Ringöffnung verläuft und zur Bildung  $\beta,\gamma$ -ungesättigter *o*-Hydroxyphenylketone führt<sup>3-5)</sup>. Im Falle des Flavons hat das Reaktionsprodukt die Konstitution V<sup>3)</sup> und ist dem Reaktionsprodukt IIb aus 2,6-Diphenyl- $\gamma$ -pyron (Ib) und Fluorenyl-(9)-natrium formelmäßig ähnlich. Diese Ähnlichkeit wird noch auffälliger, wenn man die Enolformen von V und IIb miteinander vergleicht (vgl. VI und VII).

#### FARBREAKTIONEN IN DIMETHYLSULFOXYD

Die Verbindungen IIa und IIb lösen sich in Piperidin mit wenig charakteristischer schwacher Farbe. Gibt man jedoch zu der Dimethylsulfoxylösung der Substanzen eine geringe Menge Piperidin, so tritt eine intensive Farbreaktion ein<sup>6)</sup>: rotviolett bei IIa und blauviolett bei IIb. Eine ähnliche Farbreaktion haben wir mit V in Dimethylsulfoxyl ohne Zusatz von Piperidin früher beschrieben<sup>4)</sup>. Wir fanden jetzt, daß die Intensität der Farbe durch Zusatz geringer Mengen Piperidin stark zunimmt.



Bei V wurde das Auftreten der rotvioletten Farbe mit der Bildung des Enols VI (oder entsprechender Anionen) ursächlich verknüpft<sup>4)</sup>; durch eine ähnliche Enoli-

2) A. BAEYER und J. PICCARD, Liebigs Ann. Chem. 384, 210 [1911]; 407, 332 [1915].

3) A. SCHÖNBERG und E. SINGER, Chem. Ber. 94, 241 [1961].

4) A. SCHÖNBERG und E. SINGER, Chem. Ber. 94, 248 [1961].

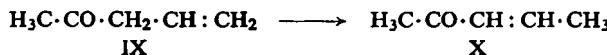
5) A. SCHÖNBERG und E. SINGER, Chem. Ber. 94, 253 [1961].

6) Die wässr. Lösung des Dimethylsulfoxyls (Präparat der Fa. Th. Schuchardt, München) hatte pH 5.2 bis 5.4. Mit Dimethylsulfoxyl anderer Herkunft trat die Farbreaktion mit IIb in geringerer Intensität auch ohne Zusatz von Piperidin ein.

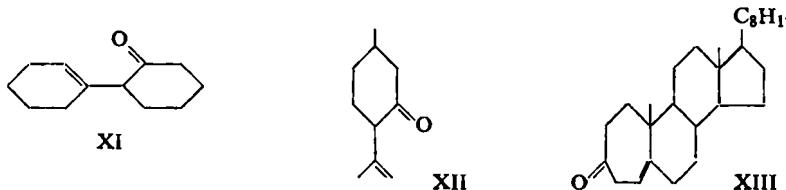
sierung (vgl. VII) möchten wir die blauviolette Farbreaktion mit IIa erklären. Hier sei auch auf die rotviolette Lösungsfarbe des 2-Phenyl-indandions (1.3) in Dimethylsulfoxid hingewiesen, die ebenfalls durch Enolbildung (vgl. VIII) erklärbar ist.

#### STABILITÄT DER $\beta,\gamma$ -UNGESÄTTIGTEN KETONE

Die in den Mitteilungen I bis V dieser Reihe beschriebenen  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Ketone sind wegen ihrer geringen Tendenz, sich in die entsprechenden  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Isomeren umzulagern, bemerkenswert. Solche Umlagerungen erfolgen gewöhnlich sehr leicht. So wird Methyl-allyl-keton (IX) durch Einwirkung von sauren und basischen Substanzen fast quantitativ zu Methyl-propenyl-keton (X) isomerisiert<sup>7)</sup>.



Ausnahmen von dieser Regel sind u. a. Cyclohexenylcyclohexanon (XI), das im Gleichgewicht mit der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Form überwiegt<sup>8)</sup>.



Weiterhin sei auf das relativ stabile XII hingewiesen<sup>9)</sup> und auf gewisse  $\beta,\gamma$ -ungesättigte, tetracyclische Ketone<sup>10)</sup> (vgl. XIII und Analoga).

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

**6-Fluorenylidene-heptandion-(2.4) (IIa):** Zu einer Lösung von 6.0 g 2,6-Dimethyl- $\gamma$ -pyron (Ia) in 100 ccm absol. Benzol fügte man 12 bis 14 g *Fluorenyl-(9)-natrium*<sup>11)</sup> und ließ das Gemisch im verschlossenen Kolben 48 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Dann wurde mit eiskalter, 10-proz. Essigsäure zersetzt, die benzolische Phase abgetrennt, zweimal mit Wasser gewaschen und i. Vak. zur Trockne gebracht. Den Rückstand kristallisierte man mehrmals aus Äthanol, eventuell unter Zusatz von Aktivkohle, um. Farblose Nadeln, Schmp. 118–119°, Ausb. 4.6 g (33% d. Th., bez. auf Ia).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2$  (290.3) Ber. C 82.73 H 6.25 Gef. C 82.87 H 6.59  
Mol.-Gew. 285 (kryoskop. in Benzol)

IIa gibt in Äthanol eine rote Eisen(III)-chlorid-Reaktion. Die Lösung in Dimethylsulfoxid gibt auf Zusatz von Piperidin eine sehr intensive, rotviolette Farbreaktion.

**Ozonisierung von IIa:** In die Lösung von 1.0 g IIa in 100 ccm Essigester wurden bei –70° etwa 1.1 Äquiv. Ozon eingeleitet. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur schüttelte man die Reaktionslösung mit 10-proz. Natriumsulfatlösung durch, trocknete die organische Phase über Calciumchlorid und brachte sie i. Vak. zur Trockne. Der Rückstand wurde mit 10-proz.

7) E.-E. BLAISE, Bull. Soc. chim. France 33, 43 [1905].

8) J. REESE, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 384 [1942].

9) G. OHLOFF, Angew. Chem. 72, 569 [1960].

10) W. S. JOHNSON, M. NEEMAN, S. P. BIRKELAND und N. A. FEDORUK, J. Amer. chem. Soc. 84, 989 [1962].

11) E. J. GREENHOW, E. N. WHITE und D. MCNEIL, J. chem. Soc. [London] 1951, 2848.

Natriumcarbonatlösung ausgezogen, mit Wasser alkalifrei gewaschen, getrocknet und i. Vak. bei 140° Badtemperatur in einer Kurzwegapparatur destilliert. Die gelben Kristalle erwiesen sich durch Mischprobe und Farbreaktion in konz. Schwefelsäure als *Fluorenon*. Ausb. 0.29 g.

*Einwirkung von Hydrazinhydrat auf IIa:* 0.50 g *IIa* wurden mit 40 ccm Äthanol und 0.5 ccm 80-proz. *Hydrazinhydrat* 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Erkalten verdünnte man die Lösung mit viel Wasser, filtrierte den entstandenen Niederschlag ab und reinigte ihn durch Lösen in wenig Toluol und Versetzen der Lösung mit Petroläther (50—75°). Aus diesen Gemischen kristallisierte in der Kälte *III* fast farblos aus. Schmp. 180—181°, Ausb. 0.32 g (65% d. Th.).

$C_{20}H_{18}N_2$  (286.4) Ber. C 83.88 H 6.34 N 9.78 Gef. C 83.92 H 6.63 N 9.60

*III* gibt, in Äthanol gelöst, keine Farbreaktion mit Eisen(III)-chlorid.

*Einwirkung von Kupferacetat auf IIa:* Zu einer Lösung von *IIa* in Aceton gab man eine etwa 1-proz. äthanol. *Kupferacetatlösung*. Bei Raumtemperatur fiel ein hellgrüner Niederschlag aus, der mit Äthanol, Aceton und Äther gewaschen wurde. Schmp. 245—247°.

$C_{40}H_{34}O_4Cu$  (642.2) Ber. C 74.80 H 5.34 Gef. C 74.90 H 5.70

*1,5-Diphenyl-5-fluorenylidene-pentandion-(1,3) (IIb):* Die Lösung von 1.20 g *2,6-Diphenyl-γ-pyron* (Ib) in 50 ccm absol. Benzol wurden mit etwa 2 bis 3 g *Fluorenyl-(9)-natrium*<sup>11)</sup> versetzt. Man ließ das Gemisch im verschlossenen Kolben 3 bis 4 Tage bei Raumtemperatur stehen und zersetzte dann mit eiskalter, 10-proz. Essigsäure. Die benzolische Phase wurde abgetrennt, zweimal mit Wasser gewaschen und i. Vak. zur Trockne gebracht. Den Rückstand kristallisierte man mehrfach aus n-Propanol um. Gelbliche Nadeln, Schmp. 169—170°, rote Schmelze, Ausb. 1.12 g (56% d. Th., bez. auf Ib).

$C_{30}H_{22}O_2$  (414.5) Ber. C 86.93 H 5.35 Gef. C 87.10 H 5.57

*IIb* gibt in Methanol eine rote Eisen(III)-chlorid-Reaktion. Die Lösung in Dimethylsulfoxid<sup>6)</sup> gibt auf Zusatz von Piperidin eine intensive, blauviolette Farbreaktion.

*Ozonisierung von IIb:* 0.500 g *IIb* in 100 ccm Essigester wurden, wie oben beschrieben, ozonisiert. Die Aufarbeitung ergab 0.065 g *Fluorenon*.