

ALEXANDER SCHÖNBERG und ERICH SINGER

 β,γ -Ungesättigte Ketone, VI¹⁾

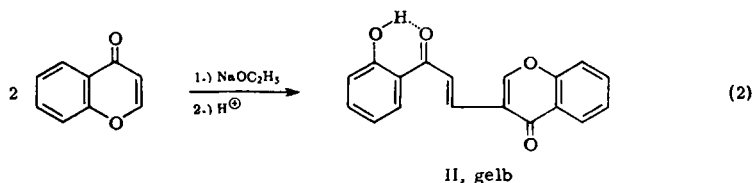
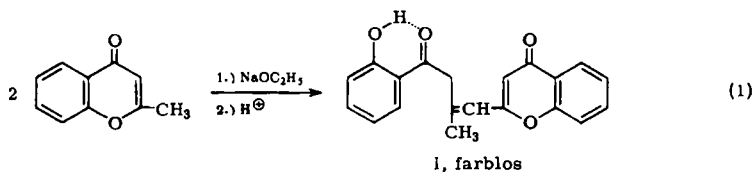
Über die Überführung der 2-Äthyl-chromone in rote Dimere

Aus der Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 10. Juni 1963)

Unter der Einwirkung von Natriumäthylat wird 2-Äthyl-chromon (III) zu dem stabilen, roten Enol V dimerisiert. Analog verhalten sich 6-Methyl-2-äthyl-chromon (IV), 2-Äthyl-7.8-benzo-chromon (VII) und 2-Propyl-7.8-benzo-chromon (VIII). Die Darstellung des 2-Propyl-7.8-benzo-chromons (VIII) wird beschrieben.

Die vorliegende Arbeit bildet den Abschluß einer Untersuchung über die Einwirkung von Natriumäthylat in absol. Äther auf Chromonderivate. Im Rahmen dieser Untersuchung beschrieben wir früher die Dimerisierung des 2-Methyl-chromons nach Schema (1)²⁾ und kürzlich die Dimerisierung des Chromons nach Schema (2)³⁾. Flavon hingegen wurde unverändert²⁾ zurückgewonnen.



Gegenstand dieser Mitteilung ist die Einwirkung von Natriumäthylat auf 2-Äthyl-chromon (III), 6-Methyl-2-äthyl-chromon (IV), 2-Äthyl-7.8-benzo-chromon (VII) und 2-Propyl-7.8-benzo-chromon (VIII). Die bisher noch nicht beschriebene Verbindung VIII stellten wir in Anwendung bekannter Methoden⁴⁾ her.

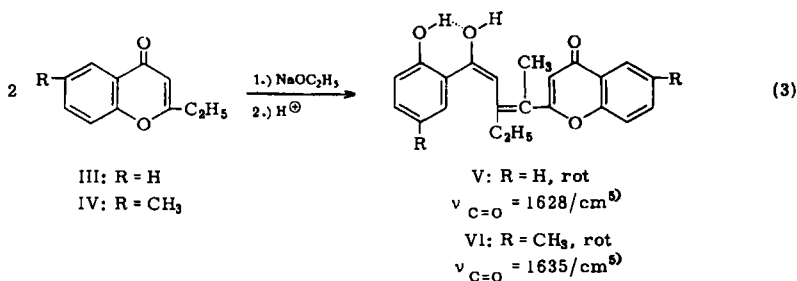
In allen vier Fällen erhielten wir als Reaktionsprodukte intensiv farbige Salze, die bei der sauren Aufarbeitung (Essigsäure) zu tiefroten, dimeren Produkten zersetzt wurden. Für diese roten Dimere schlagen wir die Formeln V, VI, IX und X vor. Diese Formeln sollen über die sterischen Verhältnisse in den Verbindungen nichts aussagen. Sie stehen also stellvertretend für die verschiedenen möglichen Strukturen bzw. für Gleichgewichte zwischen ihnen.

1) V. Mittel.: A. SCHÖNBERG und E. SINGER, Chem. Ber. 96, 627 [1963].

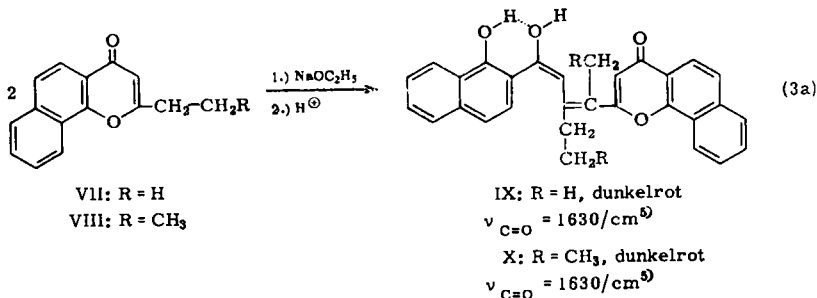
2) A. SCHÖNBERG, E. SINGER und M. M. SIDKY, Chem. Ber. 94, 660 [1961].

3) A. SCHÖNBERG und E. SINGER, Chem. Ber. 96, 1529 [1963].

4) Vgl. u. a. die Darstellung von III: Org. Syntheses, Bd. 21, 42 [1941].



Die Dimerisierung der 2-Alkyl-chromone (vgl. (3) und (3a)) verläuft also nach dem gleichen Prinzip wie die der 2-Methyl-chromone (vgl. Schema (1)). In beiden Fällen handelt es sich vermutlich um eine Michael-Addition, die über Zwischenprodukte des Typs XI bzw. XIII verläuft. Im Gegensatz zu den dimeren 2-Methyl-chromonen des Typs I, die in festem Zustand in der farblosen Ketoform vorliegen und bei denen die Enolisierung und damit das Auftreten einer rotviolettten Farbe²⁾ nur in Lösung durch Zusatz starker organischer Basen, wie z. B. Piperidin, erzwungen werden kann, liegen die roten Dimeren V, VI, IX und X in festem Zustand wie in unpolaren Lösungsmitteln weitestgehend in der Enolform vor.



KONSTITUTIONSBEWEIS

1. Die Dimeren V, VI, IX und X liefern in Aceton eine dunkelbraune Eisen(III)-chlorid-Reaktion.

2. Die Zeriwitinoff-Bestimmung im Falle des dimeren 2-Äthyl-chromons V zeigte bei 23° in Anisol zwei aktive Wasserstoffatome.

3. Eine C-Methylgruppen-Bestimmung bei V ergab 1.8 C-CH₃.

4. Die Eigenschaften und Reaktionen der roten Dimeren V, VI, IX und X stimmen mit denen der dimeren 2-Methyl-chromone vom Typ I überein:

So erhielten wir bei 200° i. Vak. aus VI mehr als 1 Mol. Monomeres IV. I liefert bei 270 bis 285° unter Normaldruck mehr als 1 Mol. 2-Methyl-chromon²⁾. In beiden Fällen dürfte diese De-Dimerisierung auf eine Cyclisierung unter dem Einfluß von Wärme (vgl. XI und XIII) und anschließende Pyro-Retro-Michael-Reaktion zurückzuführen sein.

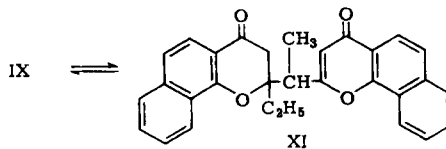
Bei der sauren Hydrolyse von IX erhielten wir mehr als 1 Mol. Monomeres VII zurück. Ein analoges Verhalten gegen Säuren zeigt I. Für den Mechanismus dieser

⁵⁾ IR-Spektrum in festem Zustand (KBr-Preßling).

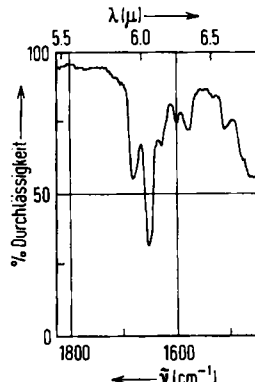
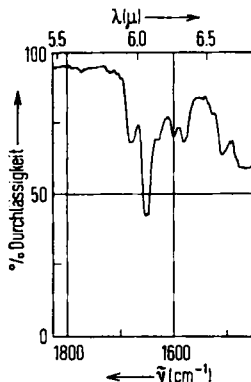
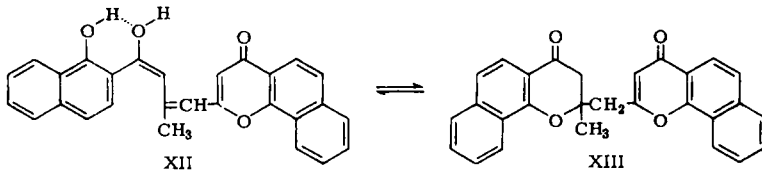
sauren Hydrolyse siehe Lit.²⁾ (S. 664). Die roten Dimeren V, VI, IX und X lösen sich mit roter Farbe in Benzol. Die Farbe dieser Lösungen vertieft sich auf Zusatz von Piperidin, und eine Verschiebung nach Rotviolett tritt ein. Beim Erwärmen werden sie rot und nehmen beim Abkühlen reversibel eine intensive, rotviolette Farbe an. Dieser thermochrome Effekt ist bei IX und X besonders ausgeprägt. Ein ähnliches Verhalten zeigen die rotvioioletten Lösungen der dimeren 2-Methyl-chromone vom Typ I in Benzol/Piperidin. Sie sind in der Wärme fast farblos und in der Kälte intensiv rotviolett²⁾.

IR-SPEKTREN

Die Intensität der rotvioioletten Lösungsfarbe von IX in absol. Piperidin nimmt bei Raumtemperatur im Laufe einiger Std. ab. Wir nehmen an, daß sich hierbei u. a. folgendes Gleichgewicht ausbildet:



Analog verhält sich die rotviolette Lösung des in festem Zustand praktisch farblosen, dimeren 2-Methyl-7,8-benzo-chromons (vgl. I) in absol. Piperidin.



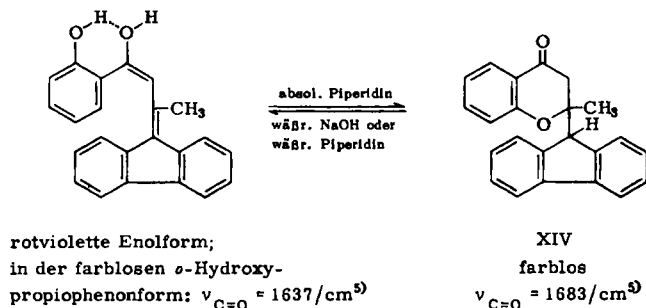
Abbild. 1. IR-Spektrum einer 2-proz. Lösung des dimeren 2-Methyl-7,8-benzo-chromons in absol. Piperidin nach 24 Std. bei Raumtemperatur (XII \rightleftharpoons XIII)

Abbild. 2. IR-Spektrum einer 2-proz. Lösung des dimeren 2-Äthyl-7,8-benzo-chromons (IX) in absol. Piperidin nach 24 Std. bei Raumtemperatur

Die Abbildd. 1 und 2 zeigen einen Ausschnitt der IR-Spektren solcher 2-proz. Gleichgewichtslösungen nach 24 Std. bei Raumtemperatur. Sie sind im Bereich von 1500/cm bis 1800/cm, in dem keine Piperidinbanden auftreten, praktisch identisch.

Gibt man zu diesen Lösungen einige Tropfen Wasser, so tritt die ursprüngliche, rotviolette Farbe wieder auf. Die Isomeren XI und XIII ließen sich aus den Gleichgewichtslösungen nicht isolieren. Man erhielt bei der Aufarbeitung stets das Ausgangsmaterial zurück.

Ähnliche Reaktionen haben wir früher für die ω -Alkyl- ω -fluorenyliden-*o*-hydroxypropiofenone beschrieben⁶⁾, z. B.:



In diesen Fällen lassen sich die ringgeschlossenen Isomeren (vgl. XIV) in guten Ausbeuten isolieren.

Wie die IR-Spektren der dimeren 2-Methyl-chromone vom Typ I, die im Bereich freier OH-Gruppen keine Banden zeigen, weisen auch die Spektren von V, VI, IX und X keine Banden für freie OH-Gruppen auf. Die Hydroxylgruppen scheinen inter- oder intramolekular assoziiert zu sein. Die Carbonylbanden der dimeren 2-Äthyl-chromone (vgl. Angaben von $\nu_{\text{C=O}}$) sind erheblich schärfer als die Carbonylbanden der dimeren 2-Methyl-chromone vom Typ I. Die Verbindungen vom Typ I enthalten 2 Carbonylgruppen, deren Banden eine ähnliche Lage haben und durch Überlagerung eine breite, unscharfe Bande verursachen.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für die großzügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit und Frau Dr. U. FAASS für die Ausführung der Analysen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

4-Hydroxy-1-methyl-2-äthyl-4-[2'-hydroxy-phenyl]-1-[chromonyl-(2')]-butadien (V): Natriumäthylat aus 2.0 g Natrium⁷⁾ wurde in 110 ccm absol. Äther suspendiert, die Suspension mit 4.0 g 2-Äthyl-chromon (III)⁴⁾ versetzt und 2 Stdn. maschinell geschüttelt. Das Reaktionsgemisch färbte sich tiefrot. Nach 5 Tagen bei Raumtemperatur zersetzte man mit eiskalter, 10-proz. Essigsäure, trennte die ätherische Phase, aus der rote Nadeln auskristallisierten, ab und brachte i. Vak. zur Trockne. Der rote, ölige Rückstand und die ausgefallenen roten Nadeln lieferten nach Umkristallisieren aus wenig Toluol 1.0 g (25% d. Th.) V vom Schmp. 164–165°.

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (348.4) Ber. C 75.84 H 5.79

Gef. C 75.62 H 5.68 Mol.-Gew. 286 (in Campher)

akt. H: Ber. (2 H) 0.57, gef. 0.57; C-CH₃: Gef. 1.8 Gruppen.

V gibt in Methanol eine dunkelbraune Eisen(III)-chlorid-Reaktion.

⁶⁾ A. SCHÖNBERG und E. SINGER, Chem. Ber. **94**, 253 [1961].

⁷⁾ Das Natriumäthylat wurde durch Lösen des Metalles in absol. Äthanol und Vertreiben des Lösungsmittels i. Vak. bei 170–180° Badtemperatur jeweils frisch dargestellt.

6-Methyl-2-äthyl-chromon (IV)⁸⁾: Die Lösung von 30 g **2-Hydroxy-5-methyl-acetophenon** in 70 ccm **Propionsäure-äthylester** wurde portionsweise mit 12 g Natriumstaub versetzt. Nach Abklingen der Reaktion fügte man weitere 20 ccm Ester und 2 g Natriumstaub hinzu und erwärmte 1 Stde. auf siedendem Wasserbad. Am nächsten Tag wurde das Reaktionsgemisch unter kräftigem Rühren in wenig Eiswasser eingetragen, der entstehende Niederschlag abfiltriert und mit eiskalter, verd. Salzsäure zersetzt. Das Zersetzungsprodukt filtrierte man scharf ab, erwärmte es 1/2 Stde. mit 60 ccm Eisessig, 20 ccm Acetanhydrid und 1 ccm konz. Salzsäure unter Rückfluß und destillierte. Sdp.₁₅ 175–180°, Schmp. 48–51°, Ausb. 24 g (64% d. Th.). Aus Petroläther (bis 40°) erhielt man IV in derben, fast farblosen Kristallen. Schmp. 52–53° (Lit.⁸⁾: 51°).

$C_{12}H_{12}O_2$ (188.2) Ber. C 76.57 H 6.43 Gef. C 76.59 H 6.56

4-Hydroxy-1-methyl-2-äthyl-4-[2'-hydroxy-5'-methyl-phenyl]-1-[6'-methyl-chromonyl-(2')]-butadien (VI): Natriumäthylat aus 3.0 g Natrium⁷⁾ wurde in 100 ccm absol. Äther suspendiert, die Suspension mit 5.0 g **6-Methyl-2-äthyl-chromon (IV)** versetzt und unter gelegentlichem Schütteln im verschlossenen Kolben 5 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Dann zersetzte man mit eiskalter 10-proz. Essigsäure und filtrierte nach einigen Stdn. den aus der ätherischen Phase ausgefallenen Niederschlag ab. Rote Nadelchen aus Toluol, Schmp. 177–178°, Ausb. 1.2 g (24% d. Th.).

$C_{24}H_{24}O_4$ (376.4) Ber. C 76.57 H 6.43 Gef. C 76.43 H 6.55

Thermische Spaltung von VI: In einer Kurzwegdestillationsapparatur wurden 0.5 g VI i. Vak. auf 200° Badtemperatur erwärmt. Dabei destillierte aus der Schmelze ein gelbliches Öl, das am Kühlfinger kristallin erstarrte. Nach Umkristallisieren aus Petroläther (bis 40°) konnte **6-Methyl-2-äthyl-chromon (IV)** durch Mischprobe identifiziert werden. Ausb. 0.29 g (58% d. Th.).

4-Hydroxy-1-methyl-2-äthyl-4-[1'-hydroxy-naphthyl-(2')]-1-[7'.8'-benzo-chromonyl-(2')]-butadien (IX): Natriumäthylat aus 3.0 g Natrium⁷⁾ wurde in 100 ccm absol. Äther suspendiert, die Suspension mit 6.0 g **2-Äthyl-7.8-benzo-chromon (VII)**⁹⁾ versetzt und unter gelegentlichem Schütteln 5 Tage bei Raumtemperatur belassen. Dann zersetzte man mit eiskalter, 10-proz. Essigsäure, filtrierte das aus der ätherischen Phase ausgefallene, rote Pulver ab und trocknete es. Rohausb. 5.2 g (86% d. Th.). Zur Reinigung löste man in wenig warmem Chloroform oder Tetrahydrofuran und versetzte mit Benzin (50–70°). Dunkelrote Prismen, Schmp. 177–178°, Ausb. 3.6 g (60% d. Th.).

$C_{30}H_{24}O_4$ (448.5) Ber. C 80.33 H 5.39 Gef. C 80.36 H 5.66

akt. H: Ber. (2 H) 0.45, gef. 0.41.

Saure Spaltung von IX: 0.5 g IX wurden in 50 ccm Äthanol und 3 ccm konz. Salzsäure 7 Stdn. unter Rückfluß erwärmt. Dann verdünnte man die Lösung mit viel Wasser und filtrierte nach 24 Stdn. den entstandenen Niederschlag ab. Rohausb. 0.44 g. Nach Umkristallisieren aus Benzin (90–100°) konnte die Substanz durch Mischprobe als **2-Äthyl-7.8-benzo-chromon (VII)** identifiziert werden. Ausb. 0.27 g (54% d. Th.).

2-Propyl-7.8-benzo-chromon (VIII): Die Lösung von 30.0 g **2-Acetyl-naphthol-(1)** in 65.0 ccm **Buttersäure-äthylester** wurde portionsweise mit 10.0 g Natriumstaub versetzt. Nach Abklingen der Reaktion gab man weitere 15 ccm Ester und 2.0 g Natriumstaub hinzu, ließ über Nacht stehen und erwärmte das Gemisch dann 45 Min. auf dem Wasserbad. Nach dem Abkühlen wurde mit 150 ccm Eiswasser versetzt und das ausgefallene Salz abfiltriert. Das

⁸⁾ W. BAKER, J. chem. Soc. [London] 1933, 1381.

⁹⁾ I. M. HEILBRON, D. H. HEY und A. LOWE, J. chem. Soc. [London] 1934, 1311.

getrocknete Salz trug man in 2*n* HCl, die mit Äther überschichtet war, ein, trennte die ätherische Phase, nachdem alles gelöst war, ab, trocknete sie und brachte i. Vak. zur Trockne. Der Rückstand wurde in 50 ccm Eisessig und 2 ccm konz. Salzsäure 1 Stde. unter Rückfluß erwärmt und dann in viel Wasser eingetragen. Man filtrierte und kristallisierte aus Benzin (90–100°) um. Farblose Nadeln, Schmp. 103°, Ausb. 14.5 g (33% d. Th.).

$C_{16}H_{14}O_2$ (238.3) Ber. C 80.64 H 5.92 Gef. C 80.76 H 5.99

4-Hydroxy-1-äthyl-2-n-propyl-4-[1'-hydroxy-naphthyl-(2')]-1-[7'.8'-benzo-chromonyl-(2')]-butadien (X): Natriumäthylat aus 2.0 g Natrium⁷⁾ wurde in 100 ccm absol. Äther suspendiert, die Suspension mit 2.00 g VIII versetzt und unter gelegentlichem Schütteln 5 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Man zersetzte mit eiskalter 10-proz. Essigsäure, trennte die ätherische Phase ab und engte sie i. Vak. auf etwa 40 ccm ein. Bei –10° erhielt man aus dieser Lösung rote Kristalle, die durch Lösen in sehr wenig warmem Toluol und Versetzen der Lösung mit Benzin (50–75°) gereinigt wurden. Dunkelrote Nadeln, Schmp. 168–169°, Ausb. 0.35 g (17% d. Th.).

$C_{32}H_{28}O_4$ (476.5) Ber. C 80.64 H 5.92 Gef. C 80.37 H 5.88