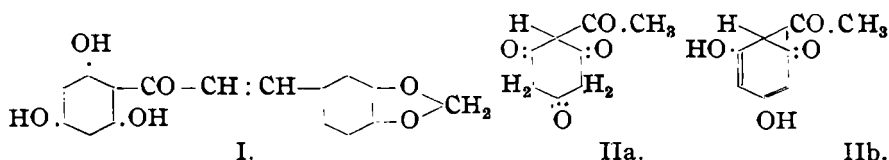


**295. Adolf Sonn und Hellmuth Fischer: Über das vermeintliche Chalkon aus Phloracetophenon und Piperonal von R. L. Shriner und E. C. Kleiderer).**

[Aus d. Chem. Institut d. Univers. Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 8. Juni 1931.)

Um Phloracetophenon mit Piperonal zum Chalkon I zu kondensieren, haben Shriner und Kleiderer<sup>1)</sup> die alkohol-wäßrige Lösung der Komponenten mit Kaliumhydroxyd 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Ansäuern der abgekühlten Lösung mit verd. Salzsäure schied sich ein gelber Niederschlag aus. Das durch Umkrystallisieren aus 75-proz. Methylalkohol erhaltene gelbe Pulver gab Analysenwerte, welche auf die Formel I stimmten. Diese Kondensation erschien überraschend, da es bisher nicht gelungen war, Phloracetophenon mit Aldehyden in alkalischer Lösung zu kondensieren<sup>2)</sup>. (Dieses negative Verhalten bei der Chalkon-Kondensation im Gegensatz zu den Äthern des Phloracetophenons — sofern wenigstens eine Äther-Gruppe in *ortho*-Stellung zum Acetylrest sich befindet — war mit ein Grund dafür, daß dem Phloracetophenon die Formel IIa oder IIb



zuerteilt wurde<sup>3)</sup>. Die früheren Kondensations-Versuche waren bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen; wir haben nun, um die abweichenden Ergebnisse von Shriner und Kleiderer<sup>1)</sup> nachzuprüfen, die Kondensation auch in der Hitze, genau nach den Angaben der genannten Autoren, ausgeführt (Versuch I). Da beim Erhitzen mit Alkali der Acetorest des Phloracetophenons leicht abgespalten wird<sup>4)</sup>, haben wir gleichzeitig einen weiteren Kondensationsversuch angesetzt, bei dem das Phloracetophenon durch Phloroglucin ersetzt war (Versuch II). Beim Ansäuern der alkalischen Lösungen mit verd. Salzsäure erhielten wir in beiden Fällen schwer lösliche, braun gefärbte Niederschläge. Sie ließen sich aus 75-proz. Methylalkohol umlösen. Nach dem Trocknen wurden sie in der von den oben genannten Autoren angegebenen Weise durch Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat acetyliert. Nach Shriner und Kleiderer<sup>1)</sup> soll die Acetylverbindung aus 90-proz. Alkohol in Form von hellgelben Nadeln vom Schmp. 218—220° krystallisieren. Wir fanden nun bei beiden Versuchen (vergl. oben), daß nur ein sehr geringer Teil unserer Acetylprodukte sich in heißem Alkohol löste. Aus der Lösung konnten wir durch Verdünnen mit Wasser eine geringe Menge Substanz isolieren; nach wiederholtem Umkrystallisieren aus 90-proz. Alkohol erhielten wir Krystalle, die bei 213—223° (Versuch I) und bei 188 bis 203° (Versuch II) schmolzen; ihr Misch-Schmelzpunkt lag bei 188—205°. Danach kann es sich bei der von Shriner und Kleiderer beschriebenen

<sup>1)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 1267 [1929].    <sup>2)</sup> A. Sonn, B. **52**, 255 [1919].

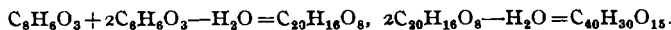
<sup>3)</sup> A. Sonn u. W. Bülow, B. **58**, 1691 [1925].

<sup>4)</sup> G. Heller, B. **45**, 423 [1912], **48**, 1286 [1915].

Verbindung, die durch eine Nebenreaktion entstanden zu sein scheint, nicht um das Chalkon I handeln<sup>5)</sup>. Versuche zur Aufklärung der Zusammensetzung dieses Nebenprodukts, das im übrigen auch nicht ganz einheitlich war, wurden nicht unternommen.

Da nun weiter bekannt ist, daß sich Aldehyde mit Phloroglucin außerordentlich leicht in saurer Lösung kondensieren lassen — schon in der Kälte fällt aus der Lösung der Komponenten auf Zusatz von Salzsäure ein schwerlöslicher Niederschlag aus —, kamen wir auf den Gedanken, daß das nach Shriner und Kleiderer erhaltene Hauptprodukt gar nicht durch Kondensation in alkalischer Lösung entstanden sei, sondern erst beim Ansäuern. Um diese Annahme zu prüfen, haben wir einen III. Versuch angestellt, bei dem ein Gemisch von Phloroglucin und Piperonal in heißer alkohol-wäßriger Lösung mit verdünnter Salzsäure versetzt wurde. Der entstandene schwerlösliche Niederschlag zeigte nun in der Tat die gleichen Eigenschaften, wie die bei den Versuchen I und II erhaltenen Produkte. Sie ließen sich z. B. alle in gleicher Weise durch Schütteln mit bicarbonat-haltigem Wasser in eine kolloidale Lösung überführen. Das acetylierte Produkt III erwies sich so gut wie unlöslich in 90-proz. Alkohol.

Nach Etti<sup>6)</sup> sollen sich bei einer derartigen Kondensation 2 Mol. Phloroglucin mit 1 Mol. Aldehyd unter Austritt von 1 Mol. Wasser kondensieren. Beim Trocknen über Schwefelsäure oder bei 100—110° verlieren diese Kondensationsprodukte Wasser. Etti hat auf Grund von Analysen angenommen, daß 2 Mol. einer solchen Verbindung 1 Mol. Wasser verlieren. In unserem Fall hätte demnach eine Verbindung von der Zusammensetzung  $C_{40}H_{30}O_{15}$  entstanden sein müssen:



In der Tat stimmen die von Shriner und Kleiderer<sup>1)</sup> gefundenen Analysen-Zahlen recht gut auf diese Formel (Ber. C 64.01 H 4.0; gef. C 63.85, H 4.13). Damit soll natürlich nicht gesagt sein, daß diese Formel für das Kondensationsprodukt zutreffend ist. Zudem fanden wir, daß unsere Substanz beim Trocknen mehr als 1 Mol. Wasser auf 2 Mol. luft-trockne Substanz abgegeben hatte. Schließlich ist bei diesen recht hochmolekularen Verbindungen, die nicht krystallisiert erhalten werden können, überhaupt keine Gewähr für ihre Einheitlichkeit gegeben.

Nach unseren Versuchen vermuten wir, daß das vermeintliche Chalkon(I) von Shriner und Kleiderer<sup>1)</sup> zum größten Teil aus einem Kondensationsprodukt bestand, das analog der von Etti<sup>6)</sup> in saurer Lösung erhaltenen Verbindungen aus Phloroglucin und Piperonal entstanden war.

<sup>5)</sup> Das Acetat dieses Chalkons ist von Shinoda, Ueyeda u. Sato, Journ. pharmac. Soc. Japan 50, 65—67 [1930], beschrieben worden.

<sup>6)</sup> C. Etti, Monatsh. Chem. 3, 637 [1882].