

38. A. v. Wacek und E. David: Über die Einwirkung von Lauge und Natriumäthylat auf substituierte Chalkone und Dehydro-di-isoeugenol-methyläther. Modellversuche zur Ligninspaltung, II. Mitteil.

[Aus d. I. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

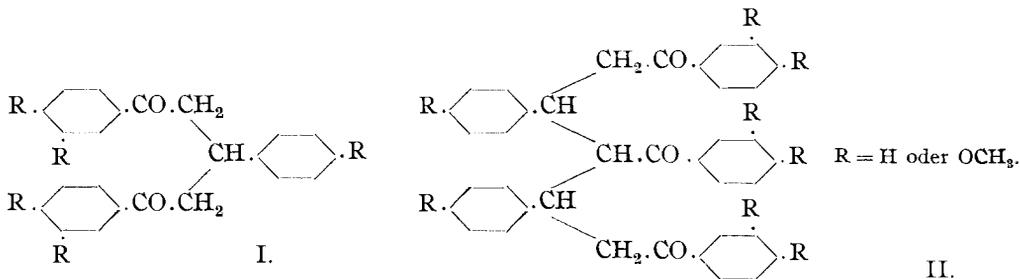
(Eingegangen am 4. Dezember 1936.)

In der I. Mitteil.¹⁾ wurden Versuche zur Spaltung von Propenyl-brenzcatechin-äthern (Modellsubstanzen für Verbindungen der Grundform (A)) mit Natriumalkoholat beschrieben. In der vorliegenden Arbeit wird über Versuche mit Chalkonen als Modellsubstanzen für Verbindungen der Grundform (B) (—C—C-Bindung und Dreikohlenstoffbrücke) und Versuche mit Dehydro-di-isoeugenol-methyläther als Modellsubstanz für Verbindungen der Grundform (C) (Kohlenstoff- und Ätherbrücke) berichtet. Die Chalkone sind an den gewünschten Stellen — in unserem Falle in *m*-Stellung zur Kohlenstoffbrücke — leicht durch Methoxygruppen substituierbar. Wie weit sonst noch vielleicht eine Analogie zu Lignin-Bausteinen vorhanden ist, soll hier nicht diskutiert werden. Uns interessierte nur, an welcher Stelle bei Verbindungen dieser Art bei Behandlung mit Lauge oder Natriumalkoholat eine Spaltung auftritt, vor allem, ob vorwiegend entweder Abspaltung von Methoxy oder Sprengung der Kohlenstoffbrücke oder beides nebeneinander stattfindet.

Eine Sprengung der —C=C-Bindung durch Behandlung mit Kalilauge ist bei einigen Chalkonen bekannt. So konnte R. L. Shriner²⁾ beim Oxy-styryl-phenyl-keton und Oxyphenyl-styryl-keton,



durch 6—8-stdg. Kochen mit 33- bzw. 50-proz. Kalilauge eine Spaltung an der Doppelbindung erreichen und die entsprechenden Acetophenone und Aldehyde nachweisen. Die Ausbeute an Spaltprodukten ist wegen der Bildung höherer Kondensationsprodukte gering. Wir haben nun in gleicher Weise das 3'.4'.4-Trimethoxy-chalkon behandelt, konnten aber das 3,4-Dimethoxy-acetophenon und den Anisaldehyd nicht nachweisen. Es schied sich ein teilweise kristallisiertes Produkt ab. Mit Alkohol konnte daraus ein leicht lösliches, harziges Produkt abgetrennt werden, aus dem nach Reinigung unverändertes Chalkon erhalten wurde, und ein schwer lösliches Produkt, das in weißen Nadeln vom Schmp. 160° aus Alkohol kristallisierte. Dieses Produkt entstand in einer Ausbeute von 45—50% des angewandten Chalkons. Eine Doppelbindung läßt sich darin nicht mehr nachweisen. Der gegenüber dem Ausgangsmaterial höhere Methoxywert zeigte, daß keinesfalls eine Ab-



¹⁾ s. voranstehende Arbeit.

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 2538 [1930].

spaltung von Methoxyl eingetreten war. Andererseits waren die Eigenschaften dieser Substanz mit den zu erwartenden eines einfachen Spaltstücks nicht vereinbar. Der Schmelzpunkt war sehr hoch, die Löslichkeit sehr gering.

v. Kostanecki³⁾ hatte seinerzeit Benzal-acetophenon mit alkoholischer Lauge behandelt und gefunden, daß nach intermediärer Spaltung an der Doppelbindung eine neuerliche Kondensation der Spaltstücke zum Benzal-diacetophenon (I) und Benzal-triacetophenon (II) eintritt.

Die Analysenwerte der oben erhaltenen Verbindungen stimmen nun auf ein analog entstandenes Anisal-di-[3,4-dimethoxy-acetophenon]. Wendet man bei der Synthese des Chalkons auf 1 Mol. Aldehyd 2 Mol. Acetophenon an, so entstehen nach den Angaben einiger Autoren⁴⁾ die entsprechenden Diacetophenone direkt. Wir haben diesen Versuch mit 3,4-Dimethoxy-acetophenon und Anisaldehyd ausgeführt und erhielten hierbei einen Körper, der mit dem obigen identisch war.

Von den Chalkonen Shriners unterscheidet sich das von v. Kostanecki untersuchte und das von uns verwendete durch seine Unlöslichkeit in Alkali. Wir vermuteten daher, daß dieser Umstand den Unterschied in der Reaktionsweise bedingt. Um nun zu sehen, ob dies tatsächlich der Fall ist, oder ob auch die Methoxygruppen von Einfluß sind, wurde zur Spaltung ein Chalkon verwendet, das in dem einen Ring überhaupt nicht substituiert ist, während im anderen Kern die Methoxygruppen sich an denselben Stellen befinden, und zwar das 3',4'-Dimethoxy-chalkon. Auch hier ist der Reaktionsverlauf derselbe; wir erhielten eine bei 147—148^o schmelzende Substanz und eine zweite, die bei 220^o schmolz. Auf Grund der Analysenergebnisse liegt in der ersteren das Diacetophenon, in der letzteren das Triacetophenon vor. Die Ausbeute an diesen Verbindungen ist ungefähr 50%. Daneben erhält man verharzte Produkte. Die Verkettung mehrerer Acetophenone braucht natürlich bei drei Gliedern nicht stehen zu bleiben, und es ist sehr gut möglich, daß in diesen Harzen solche höhere Kondensationsprodukte vorliegen. Um das Benzal-di-[3,4-dimethoxy-acetophenon] sicher zu identifizieren, benutzten wir die Eigenschaften der 1,5-Diketone, mit Hydroxylamin-chlorhydrat unter Druck erwärmt, in Pyridin-Derivate überzugehen, ähnlich wie es auch schon Knoevenagel⁵⁾ sowie Wislicenus und Newman⁶⁾ getan haben. Wir erhielten auch das entsprechend substituierte Pyridin, dessen Analysenwerte mit den berechneten übereinstimmten. Merkwürdigerweise ist dieser Ringschluß zum Pyridin-Derivat trotz wiederholter Versuche dann nicht gelungen, wenn auch der zweite Kern des Chalkons eine Methoxygruppe trug.

Auf der andern Seite erbrachten wir auch noch den Gegenbeweis, indem wir Chalkone zu spalten versuchten, die den Chalkonen Shriners analog gebaut sind, von denen aber das eine im Ring A, das andere im Ring B 2 Methoxygruppen trägt, die aber durch eine Hydroxylgruppe im anderen Kern alkaliflöslich sind. Es sind dies das 4-Oxy-3',4'-dimethoxy-chalkon (III) und das 4'-Oxy-3,4-dimethoxy-chalkon (IV). Hier verlief tatsächlich die Spaltung wie bei Shriner; beide Chalkone wurden bei 17-stdg. Kochen mit

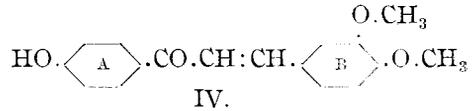
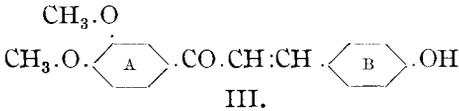
³⁾ B. **29**, 1495 [1896].

⁴⁾ St. v. Kostanecky u. G. Roßbach, B. **29**, 1488 [1896]; P. Pfeiffer, A. **412**, 308 [1916]; W. Dilthey u. R. Taucher, B. **53**, 252 [1920].

⁵⁾ A. **281**, 25 [1894].

⁶⁾ A. **302**, 236 [1898].

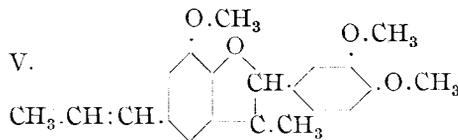
15-proz. Kalilauge in die entsprechenden Acetophenone und Aldehyde gespalten. Definierte höhere Kondensationsprodukte wurden nicht oder nur in geringer Menge gefunden. Der aus dem ersten Chalkon bei der Spaltung



entstehende *p*-Oxy-benzaldehyd wurde als solcher nachgewiesen, während an Stelle des beim zweiten Chalkon zu erwartenden Veratrumaldehyds Veratrumensäure und Veratrylalkohol gefunden wurden. Die Ausbeute an definierten Spaltprodukten war ungefähr 80%.

Ganz anders verläuft die Einwirkung von Natriumäthylat unter Druck, unabhängig davon, ob eine freie Hydroxylgruppe vorhanden ist oder nicht. Wir stellten solche Versuche mit 3'.4'.4'-Trimethoxy-chalkon und 4-Oxy-3'.4'-dimethoxy-chalkon an. In diesem Falle tritt hauptsächlich Abspaltung von Methoxygruppen ein, da die Reaktionsprodukte immer einen wesentlich niedrigeren Methoxylwert als die Ausgangsprodukte haben. Wir versuchten durch Äthylierung der frei gewordenen Hydroxylgruppen und nachherige Oxydation festzustellen, welche Äthergruppen vor allem abgespalten werden, doch konnten wir nur eine geringe Menge *p*-Äthoxy-benzoesäure isolieren. Über die nach den Spaltungsversuchen im Veratroylkern bestehende Gruppierung kann man daraus nichts aussagen.

In gleicher Weise haben wir dann den Dehydro-di-isoeugenol-methyläther (V) mit Natriumäthylat unter Druck behandelt, dessen Struktur H. Erdtmann⁷⁾ aufgeklärt hat. Hier konnten wir nur reichliche Abspaltung



von Methoxyl feststellen, da ungefähr 80—90% des Reaktionsproduktes nach der Behandlung alkalilöslich wurden und der Methoxylwert des Reaktionsproduktes stark herabgesetzt war. Nach den Analysenergebnissen muß von den drei vorhandenen Äthergruppen mindestens eine abgespalten sein. Nach neuerlicher Methylierung des Reaktionsproduktes gelang es uns zum Teil, den Dehydro-di-isoeugenol-methyläther zurückzuerhalten, so daß außer nebenhergehenden Verharzungen an dem eigentlichen Gerüst der Substanz anscheinend keine großen Veränderungen auftreten.

Zusammenfassend kann man sagen: Ist ein Chalkon infolge einer freien phenolischen Hydroxylgruppe alkalilöslich, so wird es durch mehrstdg. Kochen mit wäßriger Lauge an der Doppelbindung zu dem entsprechenden Acetophenon und dem entsprechenden Aldehyd gespalten²⁾. Dieser Vorgang ist eine direkte Umkehrung der Synthese. Methoxygruppen, die in dem einen oder andern Kern vorhanden sind, ändern an dieser Reaktionsweise nichts.

⁷⁾ A. 503, 283 [1933].

Ist ein Chalkon alkaliumlöslich, sei es, weil es überhaupt keine Hydroxylgruppe enthält oder weil sämtliche Hydroxylgruppen veräthert sind, so tritt intermediär wohl auch eine Spaltung an der Doppelbindung auf, die Spaltstücke treten aber unter Bildung der entsprechenden Di- oder Triacetonone wieder zusammen⁸⁾.

Werden Chalkone der einen oder anderen Art mit Natriumäthylat unter Druck behandelt, so werden sicherlich Äthergruppen in beträchtlichem Maße gespalten, sonst aber undefinierte verharzte Produkte erhalten.

Dasselbe Ergebnis erhielt man bei dieser Behandlungsweise beim Dehydro-di-isoegenol-methyläther. Auch hier tritt Verharzung und Abspaltung von Methoxyl ein.

Beschreibung der Versuche.

Synthesen.

3'.4'.4'-Trimethoxy-chalkon aus 3.4-Dimethoxy-acetophenon und Anisaldehyd in methylalkohol. Lösung mit 50-proz. Kalilauge nach Kuroda⁸⁾: Schmp. 86°.

3'.4'-Dimethoxy-chalkon aus 3.4-Dimethoxy-acetophenon und Benzaldehyd in gleicher Weise: Schmp. 85°.

4-Oxy-3'.4'-dimethoxy-chalkon aus 7 g 3.4-Dimethoxy-acetophenon in 20 ccm Methylalkohol und 4.74 g *p*-Oxy-benzaldehyd in 20 ccm Methylalkohol. Die beiden Lösungen werden vermischt, 20 g 33-proz. Kalilauge zugesetzt, durchgeschüttelt und 4 Stdn. zwischen 50 und 60° stehen gelassen. Dann wird mit Wasser verdünnt und mit verd. Salzsäure angesäuert. Es fällt ein schweres rotes Öl aus, nach einiger Zeit beginnt die Krystallisation. Nach 12-stdg. Stehenlassen wird das rötliche Öl von den gelben Krystallen durch Absaugen getrennt. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren erhält man das reine Chalkon vom Schmp. 148 bis 149° in einer Ausbeute von 40%.

4'-Oxy-3.4-dimethoxy-chalkon wurde aus *p*-Oxy-acetophenon und Veratrumaldehyd in gleicher Weise wie das vorhergehende erhalten. Das Chalkon wird aus 80-proz. Methylalkohol mehrmals umkrystallisiert und hat dann den konstanten Schmp. 208°.

Der Dehydro-di-isoegenol-methyläther wurde nach H. Erdtmann⁹⁾ dargestellt.

Spaltungen mit wäßriger Kalilauge.

Spaltung von 3'.4'.4'-Trimethoxy-chalkon: Die Spaltungen wurden durch 8—9-stdg. Kochen mit 33-proz. Kalilauge durchgeführt. Das Chalkon schmolz und war in der siedenden Lauge suspendiert. Die Lauge trübte sich und wurde nach einiger Zeit lichtgelb, zum Schluß dunkelgelb. Nach dem Erkalten schied sich auf der Oberfläche ein teilweise krystallisiertes gelbes Harz ab, das mit wenig Alkohol digeriert wurde. Dabei ging der harzige Anteil in Lösung, während der krystallisierte zurückblieb. Dieser wurde aus viel Alkohol umkrystallisiert; Schmp. 160°; Ausbeute ungefähr 30% d. angew. Chalkons. Die alkalische Lösung wurde ausgeäthert. Nach einigem Stehenlassen fielen aus der ätherischen Lösung schwer lösliche weiße Krystalle

⁸⁾ Scient. Papers Inst. physical-chem. Research 18, 51 [1932] (C. 1932 I, 2160).

⁹⁾ Biochem. Ztschr. 258, 179 [1933].

aus, die mit der Verb. vom Schmp. 160° identisch waren. Nach Abdestillieren des Äthers verblieb ein gelbes Öl, das nach einiger Zeit krystallisierte und unverändertes Chalkon war. Die bei 160° schmelzende Verbindung hat die Formel $C_{28}H_{30}O_7$ und ist das Anisal-di-[3.4-dimethoxy-acetophenon].

3.363, 2.971 mg Sbst.: 8.705, 7.690 mg CO_2 , 1.940, 1.694 mg H_2O . — 0.1008, 0.1070 g Sbst.: 0.2486, 0.2640 g AgJ.

$C_{28}H_{30}O_7$. Ber. C 70.29, H 6.27, OCH_3 32.43.
Gef. „ 70.60, 70.59, „ 6.46, 6.38, „ 32.58, 32.60.

Die Bestimmung des Molekulargewichtes dieser Verbindung bereitete große Schwierigkeiten, da sie einerseits sehr schwer löslich ist, andererseits sich bei anderen Bestimmungsmethoden anscheinend verändert. Wir haben die Bestimmung nach 6 verschiedenen Verfahren versucht, aber immer schwankende Werte erhalten.

Synthese des Anisal-di-[3.4-dimethoxy-acetophenons]: Die Lösungen von 5 g (2 Mol.) 3.4-Dimethoxy-acetophenon in 15 ccm Methylalkohol und 1.88 g (1 Mol.) Anisaldehyd in 5 ccm Methylalkohol wurden vermischt, 6 ccm 33-proz. Kalilauge zugefügt und die Mischung 5 Stdn. auf 50 bis 70° erwärmt. Nach Zusatz der Kalilauge wurde die Lösung rot und bald schied sich ein rotes Öl ab. Nach 1 bis 2 Stdn. traten Krystalle auf, die schließlich die ganze Lösung erfüllten. Nach 5 Stdn. wurde abgesaugt; auf dem Filter verblieb eine uneinheitliche, gelb-weiße Krystallmasse. Durch Waschen mit Alkohol wurde die gelbe Verunreinigung entfernt, die zurückgebliebenen Krystalle wurden aus viel Alkohol umkrystallisiert; Schmp. 160.5—161°.

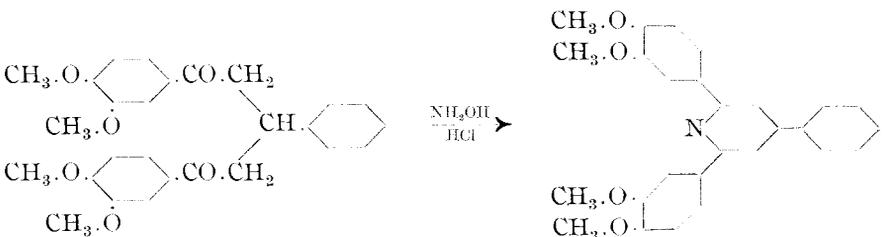
Versuche mit 3.4'-Dimethoxy-chalkon: Die Spaltung dieser Verbindung wurde in gleicher Weise wie die der vorhergehenden durchgeführt. Es wurden zwei schwer lösliche krystallisierte Verbindungen erhalten, die durch fraktionierte Krystallisation getrennt werden konnten. Der niedrig schmelzenden (147.5—148°) kommt die Formel $C_{27}H_{28}O_6$ eines Benzal-di-[3.4-dimethoxy-acetophenons] zu.

2.945 mg Sbst.: 7.820 mg CO_2 , 1.689 mg H_2O . — 0.1165 g Sbst.: 0.2434 g AgJ.
 $C_{27}H_{28}O_6$. Ber. C 72.32, H 6.25, OCH_3 27.68.
Gef. „ 72.42, „ 6.42, „ 27.60.

Die höher schmelzende Verbindung, Schmp. 220°, war erst durch wiederholte fraktionierte Krystallisation zu erhalten. Sie hat die Formel $C_{44}H_{44}O_9$ eines Dibenzal-tri-[3.4-dimethoxy-acetophenons].

2.224 mg Sbst.: 6.028 mg CO_2 , 1.240 mg H_2O . — 0.0849 g Sbst.: 0.1659 g AgJ.
 $C_{44}H_{44}O_9$. Ber. C 73.71, H 6.19, OCH_3 25.98.
Gef. „ 73.92, „ 6.24, „ 25.82.

Die niedrig schmelzende Verbindung wurde, wie schon im theoret. Teil erwähnt, durch Überführung in das Pyridin-Derivat endgültig identifiziert:



Die Herstellung der Verbindung erfolgte nach der Vorschrift von Newman⁶⁾. Es wurde das entsprechende Pyridin-Derivat, das α, α' -Di-[3,4-dimethoxy-phenyl]- γ -phenyl-pyridin, $C_{27}H_{25}O_4N$, erhalten.

2.133 mg Sbst.: 5.953 mg CO_2 , 1.116 mg H_2O .

$C_{27}H_{25}O_4N$. Ber. C 75.88, H 5.90. Gef. C 76.12, H 5.86.

Spaltungsversuche mit Natriumäthylat.

Diese Versuche wurden alle in der gleichen Weise durchgeführt und wir begnügen uns mit der kurzen Schilderung des Arbeitsganges. Die Chalkone wurden mit Natriumäthylat in alkohol. Lösung im Einschmelzrohr 5 Stdn. auf 160—170° erhitzt. Nach Öffnen des Rohres wurde mit Salzsäure neutralisiert und der Alkohol abdestilliert. Dann wurde in Äther und verd. Lauge aufgenommen, wobei alles in Lösung ging. Die Äther-Lösung wurde noch mehrmals mit Lauge ausgeschüttelt und die so getrennten alkalilöslichen und alkalionlöslichen Anteile für sich verarbeitet. Die allgemeinen Ergebnisse sind schon im theoret. Teil erwähnt worden.

Beim Dehydro-di-iso Eugenol-methyläther wurde ebenso verfahren.

39. I. Morghen: Eine Methode zur exakten quantitativen Bestimmung zweier organischer Substanzen nebeneinander.

[Aus d. I. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 4. Dezember 1936.)

Bei Versuchen zur Spaltung aromatisch-aliphatischer Äther¹⁾ ergab sich die Notwendigkeit eine einwandfreie Methode auszuarbeiten, die es gestattet, zwei in ihren Eigenschaften sehr ähnliche, daher schwer trennbare organische Substanzen nebeneinander exakt zu bestimmen. Da diese Methode einer allgemeineren Anwendung fähig ist, wird sie im folgenden kurz mitgeteilt.

Sie beruht im Prinzip auf der Messung der Temperatur, bei der ein Stoff (A) bei Gegenwart verschiedener Mengen eines zweiten Stoffes (B) aus einem Lösungsmittel (C) beim Abkühlen (oder Erwärmen) ausfällt.

Wir betrachten also das Dreistoff-System: Lösungsmittel C, Stoff A und Stoff B, wobei A, oder A und B krystallinische Substanzen sind²⁾.

Um das System für praktische Analysen verwendbar zu machen, müssen wir es vereinfachen, und zwar nehmen wir den experimentell einfachsten Fall und halten A in bezug auf C konstant³⁾. Man bestimmt also die Änderung, welche die Ausfalltemperatur von A erleidet, wenn verschiedene Mengen B zugegen sind. Trägt man nun in einem Koordinatensystem auf der Abszisse den Gehalt von B (bezogen auf A+B) und auf der Ordinate die Ausfalltemperatur auf, so erhält man eine Kurve, die wir Ausfallkurve nennen wollen (Fig. 2, voll ausgezogene Kurve).

¹⁾ A. v. Wacek u. I. Morghen, B. **70**, 183 [1937].

²⁾ Diese Methode wäre auch für flüssige Substanzen auszuarbeiten.

³⁾ Die Summe (A + B) zu C konstant zu halten ist unvorteilhaft, da das Temperatur-Intervall in dem zu arbeiten wäre, zu groß ist. Die Analyse müßte dann stufenweise durchgeführt werden.