

274. Alexander Müller, Miomir Mészáros und Adrienne Karczag-Wilhelms: Dimere Propenylphenoläther, XXI. Mitteil.*): Über die Dimerisierung des Isosafrols

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Budapest]
(Eingegangen am 9. Oktober 1953)

Isosafrol wird durch Jod zu den beiden bekannten Diisosafrolen vom Schmp. 96° bzw. 146° dimerisiert. Diese lassen sich in die entsprechenden in ihrer Konstitution und Konfiguration aufgeklärten diastereoisomeren 5.6.3'.4'-Tetramethoxy-methronole überführen und erweisen sich dadurch als die *trans-trans*- bzw. *trans-cis*-Racemate des 5.6.3'.4'-Bis-methylenedioxy-methronols.

Das sterische Ergebnis der Dimerisierung wird anscheinend von dem jeweiligen Energiezustand der sich verkettenden Moleküle bestimmt.

Isosafrol unterscheidet sich vom Anethol, den Alkyläthern des Isoeugenols und vom Asaron durch die geringe Neigung zur Dimerisierung in Gegenwart von Säuren. In 20-proz. alkohol. Salzsäure verwandelt sich die Verbindung zu nur etwa 10% in das in Nadeln kristallisierende Dimere vom Schmp. 146°¹⁾. Aus den Mutterlaugen scheiden sich große Prismen des Isomeren vom Schmp. 96°²⁾ ab (Ausb. 2–3% d.Th.). Ein ungesättigtes flüssiges Dimeres (1.3-Bis-[3.4-methylenedioxy-phenyl]-2-methyl-penten-(1)³⁾, ein Analogon des Isoanethols IV) sowie niedere Polymere³⁾ bleiben dabei in Lösung. Die Bildung der kristallinen Dimeren in Gegenwart verschiedener saurer Katalysatoren wurde von M. Takebayashi⁴⁾ eingehender untersucht.

Die Einwirkung von Jod auf Isosafrol wurde von G. Ciamician und P. Silber⁵⁾ beschrieben: Sie ließen die mit wenig Jod vermischte Substanz ein Jahr am Sonnenlicht stehen und erhielten ein dunkles Harz, aus dem Diisosafrol vom Schmp. 145° in einer Ausbeute von 8% isoliert werden konnte.

Wir haben Isosafrol in Toluol-Lösung mit 0.02 Mol-% Jod bei Raumtemperatur in einigen Tagen, bei Wasserbadtemperatur in einigen Stunden dimerisiert. In dem ersteren Fall konnte das höher schmelzende Dimere in 20-, das niedriger schmelzende sogar in 24-proz. Ausbeute isoliert werden. Im anderen Fall fiel aus der heißen Lösung zunächst 2.3.6.7-Bis-methylenedioxy-9.10-diäthyl-anthracen (I) aus; die übliche Aufarbeitung des Ansatzes lieferte dann das höher schmelzende Dimere in 32-, das niedriger schmelzende aber in nur 16-proz. Ausbeute.

*) Siehe auch die vorstehende XX. Mitteil., Chem. Ber. 87, 1727 [1954].

¹⁾ A. Angeli u. P. Mole, Gazz. chim. ital. 24, 127 [1984]; G. M. Robinson, J. chem. Soc. [London], 107, 267 275 [1915]; L. S. Glichitch, Bull. Soc. chim. France [4] 35, 1160 [1924].

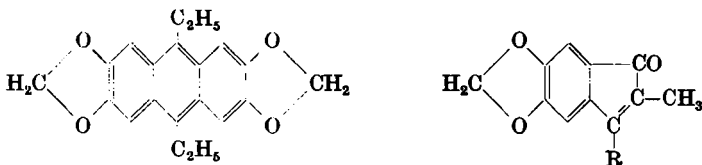
²⁾ Schimmel & Co., Geschäftsbericht, April 1905; C. 1905 I, 1470; E. Puxeddu, Gazz. chim. ital. 43, 128 [1905]; E. Puxeddu u. A. Rattu, Gazz. chim. ital. 67, 654 [1937].

³⁾ M. Pailer, Mh. Chem. 77, 45 [1947].

⁴⁾ J. chem. Soc. Japan 64, 1363 [1943]; 65, 582 [1944]; C. A. 41, 3774 [1947].

⁵⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 1389 [1909].

Über die Struktur der beiden kristallinen Diisosafrole war bis vor wenigen Jahren nur bekannt, daß ihre UV-Absorptionsspektren praktisch übereinstimmen^{6,7)}, und daß keines dieser Spektren die Anwesenheit einer C=C-Doppelbindung anzeigt⁷⁾. Wir haben im Rahmen unserer Untersuchungen über dimere Propenylphenoläther⁸⁾ Diisosafröl vom Schmp. 146° bereits im Jahre 1944 mit Chromsäure zu geringen Mengen von 2-Methyl-5,6-methyldioxy-1-[3,4-methyldioxy-phenyl]-inden-(1)-on-(3) (II) abgebaut⁹⁾, und damit die Methronolstruktur der Verbindung praktisch sichergestellt.



I

II: R = 3,4-Methyldioxy-phenyl

Unabhängig von uns haben dann Pailer und Mitarbb.¹⁰⁾ dieselbe Methronol-Struktur für Diisosafröl vom Schmp. 146°, durch reduktiven Abbau zu 2-Methyl-1-äthyl-5,6-dioxy-indan und oxydativen Abbau zu Indenon II sowie durch Synthese dieser Abbauprodukte, bewiesen. W. Baker, C. N. Haksar, J. F. W. McOmie u. T. L. V. Ulbricht¹¹⁾ haben kürzlich auch das niedrigschmelzende Diisosafröl zum Indenon II abgebaut. Damit ist der Beweis erbracht, daß die zwei Diisosafröle die gleiche Struktur besitzen und entweder Diastereoisomere oder dimorphe Formen eines Racemats sind^{**)}.

Während das Diisosafröl vom Schmp. 146° der Kristallform und der Löslichkeit nach dem α -Diisohomogenol, sein Isomeres vom Schmp. 96° dagegen dem γ -Diisohomogenol ähnlich ist, verhalten sich die Isomeren gegen Brom-Eisessig umgekehrt. Diisosafröl vom Schmp. 146° zeigt in der Probe die auch vom γ -Diisohomogenol gegebene purpurviolette Färbung, während sein Isomeres vom Schmp. 96° wie α -Diisohomogenol keine Farbreaktion zeigt. Diese Beobachtung machte es wahrscheinlich, daß die beiden Diisosafröle Diastereoisomere und nicht Modifikationen einer Substanz sind. Die von Mayer⁶⁾ beschriebene, Dimorphie andeutende Umwandlung des niedrigschmelzenden Isomeren in das höher schmelzende – durch längeres Aufbewahren des erstgenannten bei 150–160° – ließ sich nicht bestätigen.

Nachdem die Konfigurationen dreier Diisohomogenol-Diastereoisomere bereits bekannt waren¹²⁾, bereitete die sterische Zuordnung der beiden Diiso-

⁶⁾ M. Mayer, *Atti Reale Accad. naz. Lincei Rend.* **23**, 358 [1914].

⁷⁾ M. Takebayashi u. Sh. Yamada, *J. chem. Soc. Japan* **66**, 51 [1945]; *C. A.* **43**, 7924 [1949].

⁸⁾ Zusammenfassender Überblick: A. Müller, *Acta chim. Acad. Sci. hung.* **2**, 231 [1952].

⁹⁾ M. Horváth, *Dissertat.* Universität Budapest, 1944.

¹⁰⁾ M. Pailer, U. Müller u. K. Porschinski, *Mh. Chem.* **79**, 620 [1948].

¹¹⁾ *J. chem. Soc. [London]* **1952**, 4310.

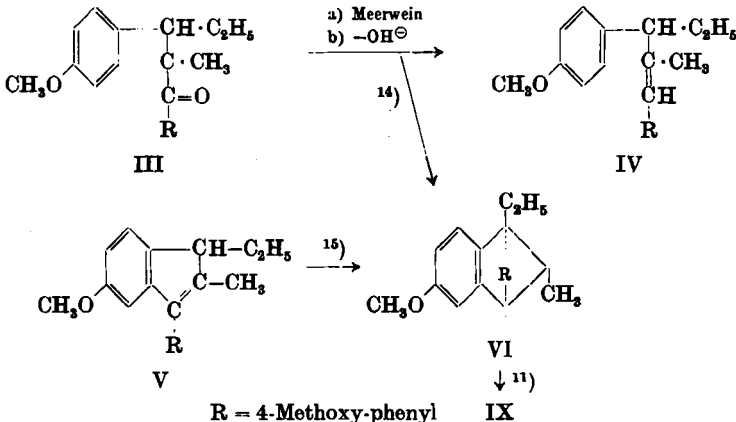
^{**)} Anm. b. d. Korr.: Inzwischen haben W. Baker, J. A. Godsell, J. F. W. McOmie u. T. L. V. Ulbricht (*J. chem. Soc. [London]* **1953**, 4058) auch die Konfiguration der Isomeren in etwa der gleichen Weise ermittelt, wie die hier behandelte Arbeit.

¹²⁾ XIV. Mitteil.: A. Müller, M. Mészáros, K. Körmendy u. Á. Kucsman. *J. org. Chemistry* **17**, 787 [1952].

safrol-Racemate keine nennenswerte Schwierigkeit¹³⁾. Die beiden Verbindungen wurden nach der von G. Ciamician und P. Silber¹⁶⁾ eingeführten Methode in mehreren aufeinander folgenden Schritten in die Diisohomogenele übergeführt. Die aus dem Ergebnis der Brom-Eisessig-Probe gefolgerte Vermutung konnte auf diese Weise bestätigt werden: Diisosafrol vom Schmp. 146° ergab γ -Diisohomogenol (X), während Diisosafrol vom Schmp. 96° α -Diisohomogenol (IX) lieferte. Damit erwies sich das höher schmelzende Diisosafrol als das *trans-cis* konfigurierte γ -Racemat (VIII) und das tiefer schmelzende als das *trans-trans* konfigurierte α -Racemat (VII) eines 5.6.3'.4'-Bismethylenedioxy-methronols¹⁷⁾.

Die Isoeugenol-alkyläther dimerisieren sich infolge der ausgeprägten Polarität der Aryl-Gruppen selbst bei niedriger Temperatur mit einer Geschwindigkeit, die eine Beschleunigung der Reaktion durch Erwärmen meistens entbehrlich macht. Schon beim Er-

¹³⁾ Baker und Mitarbb.¹¹⁾ haben die *trans-trans*-Konfiguration des racemischen α -Metanethols (V) nach diesem Prinzip bewiesen. Die Überführung dieser Verbindung in α -Diisohomogenol ohne Berührung asymmetrischer Zentren, stellt den abschließenden Schritt einer strukturbeweisenden Totalsynthese des racemischen *trans-trans*-Diisohomogenols dar, die von uns nur bis zur Synthese des α -Metanethols gebracht wurde¹⁴⁾. Die von Baker geäußerte Ansicht, daß die letztere, von III ausgehende Teilsynthese „... does not provide proof of the structure of metanethole as this may have been formed via isanethole . . .“ wird widerlegt durch die ohnehin zu erwartende, jetzt aber auch in besonderen Versuchen festgestellte Beständigkeit des Isoanethols (IV) gegen Isomerisierung zu VI unter Bedingungen der Meerwein-Reduktion. Unsere, wie auch die von van der Zanden und de Vries¹⁵⁾ angegebene Synthese (*trans*-Anlagerung von Wasserstoff an 6-Methoxy-2-methyl-3-äthyl-1-*p*-anisyl-inden-(1) (V)), entscheidet noch allerdings nicht zwischen einer *trans-trans*- oder *trans-cis*-Konfiguration des α -Metanethols.



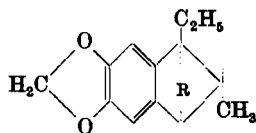
¹⁴⁾ XIII. Mittel., A. Müller, M. Mészáros, M. Lempert-Sréter u. I. Szára, J. org. Chemistry 16, 1003 [1951].

¹⁵⁾ J. M. van der Zanden u. G. de Vries, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 71, 733 [1952].

¹⁶⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 22, 2482 [1889]; 23, 1159 [1890]; 25, 1470 [1892]; 29, 1799 [1896].

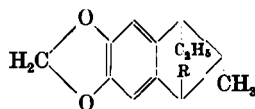
¹⁷⁾ Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden von Hrn. Dr. M. Mészáros der von der Ungarischen Akademie der Wissenschaften an der Universität Debrecen am 23.-26. September 1953 veranstalteten Konferenz für Organische Chemie vorgelegt.

wärmen einer Säure enthaltenden Lösung der genannten Äther dürften die Moleküle bereits vor dem Erreichen der Siedetemperatur größtenteils in dimerisiertem Zustand vorliegen. So enthält z. B. eine bei 20.0° bereitete und aufbewahrte Lösung von 18g Isohomogenol in 18 ccm 20-proz. methanol. Salzsäure nach 30 Min. 40, nach weiteren 30 Min. nur 30% an katalytisch noch hydrierbarem Monomerem. Die Aufarbeitung

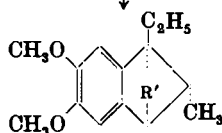


α -Diisofafrol VII
(Quader vom Schmp. 96°)

R = 3.4-Methylen-
dioxy-phenyl

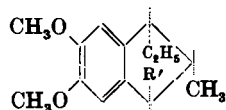


γ -Diisofafrol VIII
(Nadeln vom Schmp. 146°)



α -Diisohomogenol IX
(Feine Nadeln vom Schmp. 106°)

R' = 3.4-Dimethoxy-
phenyl



γ -Diisohomogenol X
(Quader vom Schmp. 101°)

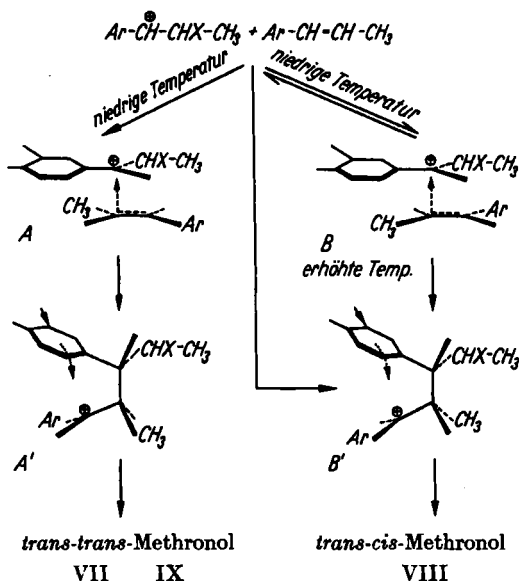
des Ansatzes lieferte α -Diisohomogenol in 68-proz. Ausbeute. Versetzt man Isoeugenol mit dem halben Volumen eiskalter 20-proz. methanol. Salzsäure, so dimerisiert es sich sogar schon in einigen Minuten unter Wärmeentwicklung zu einem farblosen Kristallbrei von α -Diisoeugenol (Ausb. 64% d. Th.). Isoafrol dimerisiert sich nun wegen der geringeren Polarität der Aryl-Gruppe bedeutend langsamer. Beim Erwärmen des Reaktionsgemisches liegt die Mehrzahl der Moleküle in diesem Fall auch bei dem Siedepunkt der Lösung in zunächst noch unverkettetem Zustand vor.

Die Verkettung der Propenylphenoläther-Moleküle dürfte in dem ersten Schritt mit etwa der gleichen Wahrscheinlichkeit zu einem dimeren Kation A oder B führen (gespreizte Konstellationen). Die Verkettung A wird jedoch – infolge der geringeren Aktivierungsenergie der Verdrehung der C²–C³-Achse um etwa 180° – durch Ringschluß leichter stabilisiert. Die Verkettung B scheint bei niedriger Temperatur ebenso reversibel zu bleiben, wie etwa die Bildung des monomeren Carbenium-Ions entsprechend der Gleichung:



Isoafrol ergibt daher bei niedriger Temperatur wie die Isoeugenol-alkyläther vornehmlich das *trans-trans*-racemische Methronol (VII) bei der Dimerisierung. Da aber beim Isoafrol die Geschwindigkeit der Dimerisierung geringer ist, kann eine Beschleunigung der Reaktion die sterische Selektivität der Verkettungen sehr beträchtlich verschieben. Kommen nämlich die Moleküle als Monomere erst in einem energiereicheren Zustand zur Verkettung, so können sie wenigstens z. Tl. entweder unmittelbar zu dem dimeren Kation B' gesperrter Konstellation zusammentreten, oder es kann das gespreizte Kation B bereits in der Lage sein, die zur Überschreitung der zwischen den Konstellationen B und B' liegenden Energieschwelle nötige Aktivierungsenergie zu bestreiten. Unter solchen Umständen wird also auch die Verkettung B irreversibel, und es kommt dadurch in höherem Maße zur Bildung eines *trans-cis*-racemischen Methronols (VIII).

Das Zusammentreten der Moleküle des Monomeren zu einem 9.10-Dihydro-anthracen-Derivat läßt sich auf eine ähnliche „Überaktivierung“ der monomeren Carbenium-Ionen zurückführen. Isohomogenol ergibt bei der Dimerisierung mit 20-proz. methanol. Salzsäure bei Siedetemperatur erst Spuren von 2.3.6.7-Tetramethoxy-9.10-diäthyl-9.10-dihydro-anthracen¹⁸⁾. Wird die



Dimerisierung in Toluol-Lösung mit 0.02 Molprozent Jod bei Wasserbadtemperatur vorgenommen, so entsteht das hier (eine vermutlich intramolekulare) Dehydrierung erleidende Dihydro-anthracen-Derivat in über 2-proz. Ausbeute. Isosafrol, welches infolge seiner langsam erfolgenden Dimerisierung der Überaktivierung in stärkerem Maße zugänglich ist, dimerisiert und dehydriert sich unter gleichen Bedingungen zu etwa 4% zu I.

Der Ungarischen Akademie der Wissenschaften sprechen wir für die Förderung der vorliegenden Arbeit unseren ergebensten Dank aus.

Beschreibung der Versuche

Die Dimerisierung des Isosafrols mit Jod

a) Bei Wasserbadtemperatur: Eine Lösung von 5 g (0.02 Mol) Jod in 340 ccm in über Chlorcalcium getrockneten Toluol wird mit 162 (1 Mol) frisch dest. Isosafrol versetzt und unter Ausschluß von Feuchtigkeit 5 Stdn. im Wasserbad erwärmt. Nach Abtrennen der während der Reaktion ausgeschiedenen centimeterlangen Kristalle wird das Filtrat mit 5-proz. Thiosulfat-Lösung und mit Wasser wiederholt ausgewaschen, wobei das zwischen der Toluol- und Wasser-Schicht immer wieder ausgeschiedene feste Material jedesmal abfiltriert und den obengenannten Kristallen zugesetzt wird (A). Die Toluol-schicht wird dann mit Natriumsulfat möglichst schnell getrocknet und der Kristallisation überlassen. Die ausgeschiedene Kristallmasse wird am nächsten Tag abgesaugt (B) und das Filtrat mit Wasserdampf destilliert. Es bleibt ein hell rotbraunes Öl zurück, welches

¹⁸⁾ M. Pailer, Mh. Chem. 77, 45 [1947].

mit Essigester ausgeschüttelt und dann vorsichtig destilliert wird. Die Substanz färbt sich bei 120–140°/1 Torr ganz plötzlich dunkel, und es destilliert unter schwacher Zersetzung ein dunkel grünbraunes, mit Jodkristallen durchsetztes Öl über (14 g). Der Kolbeninhalt hellt sich dabei schrittweise auf; bei 180–185°/0.01 Torr gehen 107 g eines blaß gelben, viscosen Öls und bei 270–280°/0.01 Torr 14 g eines orangefarbenen Harzes über. Etwa 12 g eines höher polymerisierten Produkts bleiben zurück. Die bei 180–185°/0.01 Torr siedende Fraktion kristallisiert beim Lösen in der gleichen Gewichtsmenge Essigester zwar unverzüglich aber nur zum Teil; das Produkt (B₂) wird nach zwei Tagen abgesaugt. Das Filtrat ergibt beim Aufbewahren und langsamen Verdunsten weiteres Material gleichen Aussehens; dieses wird abgesaugt und mit B₂ vereinigt. Bei weiterem Stehenlassen und vorsichtigem Zusatz kleiner Mengen von Alkohol erscheinen allmählich große durchsichtige Prismen (C), gemischt mit Nadelchen (B).

Das Produkt A besteht aus graugelben, jedoch völlig halogenfreien, derben Nadeln, die mit wenig heißem Alkohol gewaschen und aus Eisessig zweimal umgelöst werden (lebhaft blaue Fluoreszenz der Lösung). Hellgelbe dünne Nadeln des 2,3,6,7-Bis-methylenedioxy-9,10-diäthyl-anthracens (I), die bei 323–325° schmelzen (7 g = 4.3% d.Th.). Die Eisessig-Lösung färbt sich beim Zutropfenlassen von konz. Salpetersäure tief grünlich-blau.

C₂₀H₁₈O₄ (322.3) Ber. C 74.5 H 5.6 Gef. C 74.6, 74.6 H 5.7, 5.8

Die vereinigten Fraktionen B ergeben beim Umlösen aus Essigester 54 g (32% d.Th.) farbloser prismatischer Nadeln des γ -Diisosafröls (*trans-cis*-Racemat des 5,6,3',4'-Bis-methylenedioxy-methronols) (VIII) vom Schmp. 145–146°. Keine Schmp.-Erniedrigung mit einer authent. Probe. Läßt man einer 1-proz. Lösung in Eisessig eine 1-proz. Brom-Eisessig-Lösung zutropfen, so entwickelt sich nach einigen Sekunden eine lebhaft purpurviolette Färbung. Einer Lösung von 2 g der Substanz in 20 ccm Eisessig werden 5 ccm einer 10-proz. Brom-Eisessig-Lösung zugesetzt; nach 10 Min. Stehenlassen bei Raumtemperatur scheidet sich auf Zusatz von Wasser ein aus Alkohol leicht kristallisierendes Monobrom-Derivat ab. Farblose Nadeln, die nach zweimaligem Umlösen bei 136° schmelzen (1.8 g).

C₂₀H₁₈O₄Br (403.2) Ber. C 59.6 H 4.7 Gef. C 59.4, 59.5 H 4.7, 4.8

Die Fraktion C wird durch Lösen in wenig Essigester und Filtrieren von dem schwerer löslichen γ -Racemat VIII getrennt. Das Filtrat gibt, mit wenig Alkohol teilweise versetzt, 29 g (16% d.Th.) des α -Diisosafröls (*trans-trans*-Racemat des 5,6,3',4'-Bismethylenedioxy-methronols) (VII). Große durchsichtige Prismen oder Quader, die, zweimal in der gleichen Weise umgelöst, bei 95–96° schmelzen. Keine Schmp.-Erniedrigung mit einer authent. Probe. Keine Farbreaktion mit Brom-Eisessig. Das wie oben bereitete Monobrom-Derivat widersteht den Kristallisationsversuchen.

Die vereinigten Mutterlaugen der Fraktionen B und C werden eingedampft. Destillation des öligen Rückstands ergab 12 g eines blaßgelben Öls vom Sdp._{0.01} 180–185°, welches gegen Brom-Eisessig stark ungesättigt wirkt³⁾.

b) Bei Raumtemperatur: Die Lösung von 1.5 g (0.006 Mol) Jod in 120 ccm trockenem Toluol wird mit 54 g (0.3 Mol) frisch dest. Isosafröl versetzt und 8 Tage bei 18–20° aufbewahrt. Weder beim Stehenlassen, noch bei dem anschließenden Waschen mit Thioisulfat-Lösung und Wasser kommt es zur Ausscheidung von festem Material. Die Wasserdampf-Destillation ergibt ein klares Öl, welches in heißem Essigester aufgenommen wird. Nach 2 Tagen werden 10 g (20%) γ -Diisosafröl (VIII) vom Schmp. 142–143° durch Filtrieren entfernt. Das aus 20 ccm eingeengte und mit 5 ccm Äther versetzte Filtrat ergibt nach 24 Stdn. 14 g eines Kristallgemisches, welches, aus Essigester zweimal umgelöst, 12 g (24% d.Th.) α -Diisosafröl (VII) vom Schmp. 93–95° liefert.

γ -Diisohomogenol (X): Ein Gemisch von 4.5 g γ -Diisosafröl vom Schmp. 142 bis 143°, 60 ccm Methanol, 36 g Kaliumhydroxyd und 5 ccm Wasser wird in einem Einschmelzrohr 16 Stdn. auf 160–170° erhitzt. Der nur wenig gefärbte Inhalt wird mit 300 ccm Wasser herausgespült und mit Äther dreimal durchgeschüttelt. Die wäßr.-methanol. Schicht wird anschließend mit konz. Salzsäure neutralisiert und – ungeachtet der Salzausscheidung – mit Dimethylsulfat und in mehreren Anteilen mit

konz. Natronlauge bei Raumtemperatur versetzt. Nach einigem Stehenlassen wird das Gemisch 2 Stdn. auf 70° erwärmt und dann mit Äther ausgezogen. Der mit verd. Natronlauge und mit Wasser gewaschene und mit Natriumsulfat getrocknete äther. Auszug hinterläßt beim Verdampfen des Lösungsmittels einen öligen Rückstand, aus welchem bei 203–207°/0.02 Torr ein hellgelbes viscoses Öl herausdestilliert. Dieses wird in 10 ccm absol. Alkohol gelöst und nach Zusatz von einem Tropfen in 5 ccm Alkohol gelöster konz. Schwefelsäure 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen werden der Lösung unter Stickstoff 2.4 g in Methanol gelöstes Kaliumhydroxyd und langsam unter Rühren 4.5 g Methyljodid zugesetzt. Das Gemisch wird 3 Stdn. in gelindem Sieden gehalten, dann von den ausgefallenen Salzen befreit und eingedampft. Der Rückstand wird in Äther aufgenommen, mit 5-proz. Natronlauge gründlich gewaschen und dann vom Lösungsmittel befreit. Das blaßbraune Öl (2.2 g) kristallisiert leicht aus Alkohol. Zweimaliges Umlösen ergab große, aus dicken Prismen bestehende Rosetten (1.9 g), die, allein oder mit authent. γ -Diisohomogenol vermischt, bei 100–101° schmelzen und mit Brom-Eisessig in etwa 30 Sek. eine purpurviolette Farbe entwickeln.

0.5 g der Substanz in 30 ccm Äther wurden mit 0.125 ccm Brom versetzt und 30 Min. bei Raumtemperatur aufbewahrt. Durch Verdunsten des Lösungsmittels wurde ein aus Alkohol rasch kristallisierender Rückstand erhalten, der zweimal umgelöst wurde. Farblose Plättchen (0.4 g), die allein oder in Gemisch mit authent. Brom- γ -diisohomogenol vom Schmp. 104° scharf bei 104° schmelzen¹⁹).

α -Diisohomogenol (IX): Die entsprechende Umsetzung von 4.5 g α -Diisosafrol vom Schmp. 95–96° ergab 2 g rohes bzw. 1.6 g zweimal aus Methanol umgelöstes α -Diisohomogenol; charakteristische, farblose Büschel vom Schmp. 95–96°, die aus einer verdünnten Lösung von Methanol in Rosetten vom Schmp. 105–106° kristallisieren¹¹). Das Gemisch mit authent. α -Diisohomogenol vom Schmp. 106° zeigt keine Schmp.-Erniedrigung, während das Gemisch mit dem Dimorphen vom Schmp. 94–95° bei 102 bis 106° schmilzt; keine Färbung mit Brom-Eisessig.

Das Produkt wurde in der oben angegebenen Weise in das Brom-Derivat übergeführt. Dünne farblose Nadeln, die für sich oder mit authent. Brom- α -diisohomogenol vermischt bei 126° schmelzen.

Die Dimerisierung des Isohomogenols mit Jod

Eine Lösung von 36 g (0.2 Mol) Isohomogenol in 50 ccm trockenem Toluol wird mit einer Lösung von 1.00 g (0.004 Mol) Jod in 50 ccm Toluol versetzt und 5 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dieser Zeit enthält die Lösung 0.61 g mit Thiosulfat-Lösung unmittelbar titrierbares und 0.37 g erst nach vorangehender alkal. Verseifung nach Volhard titrierbares Jod. Beim Auswaschen mit Thiosulfat-Lösung trübt sich die Toluol-schicht infolge Ausscheidung feiner Nadelchen, die abgesaugt und aus Essigester zweimal umgelöst (0.8 g, 2.2% d.Th.), allein oder im Gemisch mit 2.3.6.7-Tetramethoxy-9.10-diäthyl-anthracen²⁰) bei 245–247° schmelzen und in Eisessig blaue Fluorescenz, auf Zutropfen von konz. Salpetersäure dunkelblaue Färbung zeigen. Die filtrierte Toluol-Schicht ergab beim Verdampfen des Lösungsmittels einen kristallinisch erstarrenden Rückstand von α -Diisohomogenol, welcher, mit wenig Alkohol auf das Filter gespült, sogleich den Schmp. 98–102° zeigte; Ausb. 32 g (89% d.Th.).

¹⁹) Früher²⁰) haben wir für diese Substanz den Schmp. 110° angegeben, der jedoch auch nach mehrfachem Umlösen des Originalpräparats nicht wieder erreicht werden konnte.

²⁰) I. Mittel, A. Müller, M. Raltschewa u. M. Papp, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 692 [1942].