

Zur Polymerisation des Isosafrols und des Isoeugenolmethyläthers.

Von
M. Pailer.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 2. April 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

Die Polymerisation des Isosafrols ist schon vielfach untersucht worden. Dabei wurden zwei kristallisierte dimere Verbindungen erhalten, die bei 92° und bei 146° schmelzen. *G. M. Robinson*¹ nahm für diese zwei Verbindungen die Formel der beiden isomeren 2,3; 6,7-Bis-methylenedioxy-9,10-diäthylanthracen-dihydride-(9,10) (I) an, da sie bei der Kondensation des Veratrylalkohols mit Schwefelsäure Tetramethoxy-dihydro-anthracen erhalten hatte. Dieselbe Reaktion hatte vorher schon *H. J. Ewins*² beim Piperonylalkohol beobachten können. Gestärkt wurde die Ansicht *Robinsons* wohl durch eine Arbeit von *R. D. Haworth* und *C. R. Mavin*³, die bei der Chromsäureoxydation des Di-iseoeugenolmethyläthers 2, 3, 6, 7-Tetramethoxy-anthrachinon und eine Verbindung erhielten, die sie mit Vorbehalt für das 2, 3, 6, 7-Tetramethoxy-9-äthyl-anthron hielten. *A. Müller* und Mitarbeiter haben nun durch Abbau^{4, 5} und Synthese⁶ bewiesen, daß der dimere Isoeugenolmethyläther vom Schmp. 106° ein 5, 6-Dimethoxy-2-methyl-3-äthyl-1-(3,4-dimethoxyphenyl)-hydrinden (II) ist. Die Bildung des Anthrachinonderivates ließ sich von *A. Müller*⁷ durch nachträgliche Bildung aus einem Zwischenprodukt bei der Chromsäureoxydation erklären, während sich die für Tetramethoxyäthylanthron

¹ J. chem. Soc. London **107**, 267 (1915).

² J. chem. Soc. London **95**, 1485 (1909).

³ J. chem. Soc. London **1931**, 1363.

⁴ Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 692 (1942).

⁵ Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 891 (1942); **76**, 855, 1061 (1943); **77**, 6, 12, 325 (1944).

⁶ Ber. dtsh. chem. Ges. **77**, 343 (1944).

⁷ Ber. dtsh. chem. Ges. **77**, 159 (1944).

gehaltene Verbindung als ein methoxyliertes 2-Methyl-1-phenyl-indenon-(3) identifizieren ließ⁸.

Ich konnte nun feststellen, daß sich bei der Polymerisation des Isoeugenolmethyläthers mit methylalkoholischer Salzsäure nach den Angaben von *Haworth* und *Mavin*, in sehr kleinen Mengen ein 2, 3, 6, 7-Tetramethoxy-9, 10-diäthyl-9, 10-dihydroanthracen vom Schmp. 211° bildet. Die Aufarbeitung nach der Polymerisation wurde abweichend von *Haworth* und *Mavin* so durchgeführt, daß das nach Vertreiben des Methanols verbleibende Öl im Vakuum bei 0,05 Torr fraktioniert wurde. Die Hauptmenge, die bei 160 bis 180° Luftbadtemperatur überging, gab, gelöst in Methanol, zuerst Abscheidung der Verbindung vom Schmp. 211° und nach längerem Stehen die Hydrindenverbindung vom Schmp. 106°. Dieses Ergebnis erscheint deshalb interessant, weil bisher meines Wissens bei der Untersuchung über die Polymerisation von Verbindungen mit einer Doppelbindung in Nachbarschaft zu einem Benzolkern Anthracenverbindungen wohl vermutet, aber nicht nachgewiesen wurden.

Bei der Destillation des Polymerisats des Isoeugenolmethyläthers im Vakuum ließ sich nach Abtrennen der Fraktion, die zwischen 160 bis 180° Luftbadtemp. überging, noch ein zweiter bei 190 bis 210° Luftbadtemp. destillierender Anteil gewinnen. Analysen und Molekulargewichtsbestimmung zeigten, daß es sich hierbei um eine, wahrscheinlich aber um mehrere trimere Verbindungen des Isoeugenolmethyläthers handelt.

Die Verbindung vom Schmp. 211° ließ sich auf synthetischem Wege leicht erhalten. Das 2, 3, 6, 7-Tetramethoxy-9, 10-diäthylanthracen, das nach *Müller* und Mitarbeitern⁴ hergestellt worden war, wurde mit Natrium und Amylalkohol reduziert. Dabei schied sich nach dem Erkalten und Zusatz von Wasser die Verbindung in schönen weißen Nadeln aus. Nachdem abgesaugt worden war, wurde der Amylalkohol eingedampft und der Rückstand aus Methanol umgelöst. So wurde die zweite isomere Verbindung erhalten, die Schmp. 158 bis 160° hatte. Beide Verbindungen ließen sich durch Kochen mit Chinon in Xylol zum 2, 3, 6, 7-Tetramethoxy-9, 10-diäthylanthracen dehydrieren.

Durch Anwendung der Versuchsbedingungen, wie sie zur Bildung des dimeren Isosafrols vom Schmp. 146° führen⁹, auf den Isoeugenolmethyläther, nämlich 6-stündiges Erhitzen der Verbindung mit 10-normaler äthanolischer HCl im Einschlußrohr auf 160°, war möglicherweise eine Steigerung der Ausbeute an Anthracenverbindung zu erwarten, vor allem dann, wenn die Annahme *Robinsons* richtig war. Es zeigte sich aber, daß bei der Aufarbeitung solcher Versuche und Nachmethylierung der teilweise gespaltenen Methyläther mit Dimethylsulfat und KOH, das ölige

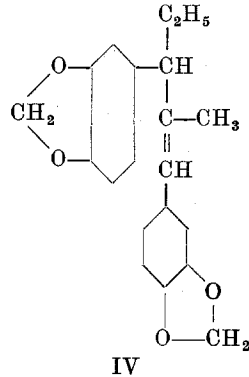
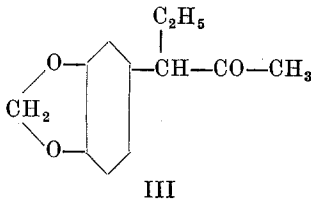
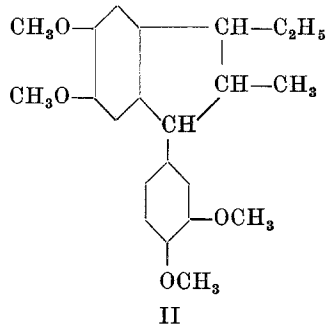
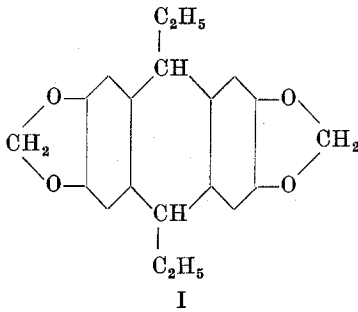
⁸ Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 1119 (1943).

⁹ Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 856 (1890).

Polymerisat in Alkohol keine Kristallabscheidung gab. Auch nachdem im Hochvakuum fraktioniert worden war, gab der den dimeren Verbindungen entsprechende Anteil in Methanol gelöst keine Kristalle. Schließlich wurde das Öl zur Dehydrierung der eventuell in kleinsten Mengen vorhandenen Dihydroanthracenverbindungen zu dem entsprechenden Anthracenderivat, welches weit schwerer löslich ist und sich daher besser abscheiden läßt, mit Chinon in Xylol gekocht. Nach der Aufarbeitung gab das wiedergewonnene Öl keinerlei Kristalle. Somit erscheint es äußerst unwahrscheinlich, daß sich bei der Polymerisation des Isosafrols unter den angegebenen Bedingungen Anthracenverbindungen in größerer Menge als in Spuren bilden. Diese Ansicht wird noch dadurch gestützt, daß die dimere Verbindung des Isosafrols vom Schmp. 146° unter denselben Versuchsbedingungen, unter denen die beiden Tetramethoxy-9, 10-diäthyl-9, 10-dihydroanthracene sich leicht zum Tetramethoxy-9, 10-diäthylanthracen dehydrieren lassen, nicht dehydriert und immer unverändert zurückgewonnen wird. Beim Versuch, durch halbstündiges Erhitzen mit Schwefel auf 180 bis 200° zu dehydrieren, trat völlige Zersetzung ein. Mit Palladium wurde die Verbindung ebenfalls 1 Stunde auf 200 bis 250° erhitzt, wobei neben etwas Zersetzungsprodukten nur Ausgangsmaterial erhalten wurde.

Bei der Darstellung der dimeren Verbindung des Isosafrols durch Polymerisation in 10-normaler äthanolischer HCl bei 160° im Einschlußrohr zeigte sich bei der Untersuchung der den dimeren Verbindungen entsprechenden Fraktion nach der Destillation im Hochvakuum, daß nur ein Teil davon durch Umlösen aus Äthanol kristallisiert, während der Hauptteil aus der Mutterlauge als Öl zurückgewonnen werden kann. Dieses Öl zeigt bei der katalytischen Hydrierung eine Wasserstoffaufnahme, die bei einer Bruttozusammensetzung $C_{20}H_{20}O_4$ einem Anteil von 38% ungesättigter Verbindung entspricht. Bei vorsichtiger Oxydation dieses Verbindungsgemisches mit $KMnO_4$ in Aceton wurde neben Piperonylsäure bei der Destillation des neutralen Anteiles bei 0,01 Torr ein zwischen 100 bis 120° übergehendes Öl abgetrennt. Die Hauptmenge, scheinbar unverändertes Ausgangsmaterial, ging bei 170 bis 180° Luftbadtemp. über. Die niedere Fraktion gab fast in quantitativer Ausbeute ein Semicarbazon vom Schmp. 204° . Diese Verbindung gab mit dem Semicarbazon des α -(3, 4-Methylenedioxy-phenyl)-*n*-propylmethylketons (III) im Gemisch keine Schmelzpunktsdepression. Es wurde dieses analog dem α -(*p*-Methoxyphenyl)-*n*-propylmethylketon¹⁰ durch Kondensation von Methyl-(3, 4-methylenedioxybenzyl)-keton mit C_2H_5J in Natriumäthylatlösung hergestellt. Es handelt sich also bei dem ungesättigten Anteil des Öles um die Verbindung der Formel IV.

¹⁰ G. D. Goodall und R. D. Haworth, J. chem. Soc. London 1930, 2486.

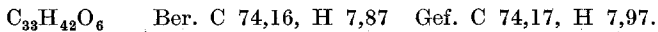


Experimenteller Teil.

Polymerisation des Isoeugenolmethyläthers.

8,45 g Isoeugenolmethyläther wurden mit 160 ccm 5-normaler methylalkoholischer HCl 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dann wurde der Methylalkohol bei 12 Torr vertrieben und der Rückstand mit viel Äther und Wasser geschüttelt. Die ätherische Lösung wurde durch Schütteln mit verdünnter NaOH entsäuert, mit Kochsalz getrocknet und eingedampft. Der nunmehr bleibende Rückstand ließ sich bei der Destillation bei 0,005 Torr in 2 Fraktionen trennen. Die Hauptmenge ging zwischen 160 bis 180° Luftbadtemp. über (7,21 g), der Rest (1,22 g) zwischen 190 bis 210° Luftbadtemp.

Die höhere Fraktion ist ein gelbes Öl, das glasig erstarrt. Nach der Molekulargewichtsbestimmung und der Analyse handelt es sich um eine oder mehrere trimere Verbindungen.



0,2147 g Sbst. in 17,472 g Benzol, $\Delta = 0,117^\circ$.

Mol.-Gew.: Ber. 534, Gef. 521.

Die niedere Fraktion der Hochvakuumdestillation wurde in 60 ccm Methanol in der Wärme gelöst und die Lösung ganz langsam erkalten

gelassen. Nach einigen Stunden schieden sich schöne glasige Kristalle ab. Diese wurden abgetrennt, mit Methanol gewaschen, aus Methanol umgelöst und im Vakuum bei 160° Luftbadtemp. und 0,005 Torr sublimiert. Die Verbindung hatte dann Schmp. 211°. Ausbeute 5,6 mg. Nach längerem Stehen schied sich dann aus der Mutterlauge die Verbindung vom Schmp. 104 bis 106° aus.

Polymerisation des Isoeugenolmethyläthers mit HCl im Einschlußrohr bei 160°.

5,4 g Isoeugenolmethyläther wurden mit 5,4 ccm 10-normaler äthylalkoholischer HCl im Einschlußrohr 6 Stunden auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Rohrinhalt mit Wasser und Äther geschüttelt und hierauf die Ätherlösung bis zur Entfernung der phenolischen Bestandteile mit 10%iger KOH ausgeschüttelt. Durch Ansäuern und Ausäthern der alkalischen Lösung wurde so ein dunkles Öl erhalten, das mit 5 g Dimethylsulfat und 10%iger KOH in der üblichen Weise methyliert wurde. Das Methylierungsprodukt wurde mit Äther aufgenommen und die Ätherlösung mit der bei der ersten Ausschüttelung erhaltenen vereinigt. Der Äther wurde mit NaCl getrocknet, abgedampft und der ölige Rückstand in 20 ccm Methanol gelöst. Da nach einigen Tagen keine Kristallabscheidung erfolgt war, wurde der Alkohol im Vakuum vertrieben und der Rückstand bei 0,01 Torr destilliert. Bei 170 bis 190° Luftbadtemp. gingen 1,35 g eines Öles über. Auch dieses Öl gab beim Lösen in 10 ccm Methanol keine Kristalle. Nun wurde nochmals im Vakuum zur Trockene gebracht und der Rückstand mit 1 g Chinon in 10 ccm Xylol gelöst und 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Xylollösung wurde zur Reduktion des unverbrauchten Chinons mit schwefliger Säure geschüttelt, hierauf mit Äther verdünnt und, nachdem die wässrige Schicht abgetrennt worden war, mit verdünnter KOH ausgeschüttelt. Äther und Xylol wurden abgedampft und der Rückstand in 10 ccm Methanol gelöst. Kristallabscheidung konnte nicht beobachtet werden.

Reduktion des 2, 3, 6, 7-Tetramethoxy-9, 10-diäthylanthracens zu den entsprechenden 9, 10-Dihydroverbindungen.

2 g Tetramethoxydiäthylanthracen wurden in 50 ccm Amylalkohol in der Hitze gelöst und in kleinen Portionen 3,5 g Natrium eingetragen. Nach beendeter Reduktion wurde die erkaltete Lösung mit Eiswasser versetzt, gut durchgeschüttelt und 1 Stunde in Eiswasser stehen gelassen. Dabei schieden sich schöne weiße, feine nadelige Kristalle ab. Ohne vom Wasser abzutrennen wurde abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen und aus Methanol umgelöst. Die so gereinigte Verbindung ging bei der Subli-

mation bei 0,005 Torr und 170° Luftbadtemp. schön über und hinterließ nur wenig eines schwarzen Rückstandes. Der Schmelzpunkt sowie der Mischschmelzpunkt mit der aus dem Polymerisat abgetrennten Verbindung von Schmp. 211° lag ebenfalls bei 211°. Ausbeute 0,55 g.

$C_{22}H_{28}O_4$ Ber. C 74,16, H 7,87 Gef. C 74,31, H 7,93.

Der Amylalkohol wurde im Vakuum abgedampft und der Rückstand aus Methanol umgelöst. Die so erhaltene Verbindung wurde bei 0,005 Torr und 150 bis 170° Luftbadtemp. destilliert und nochmals aus Methanol umkristallisiert. Sie hatte dann Schmp. 158 bis 160°. Ausbeute 0,95 g. Aus der Mutterlauge läßt sich weitere Verbindung von geringerer Reinheit durch Einengen isolieren.

$C_{22}H_{28}O_4$ Ber. C 74,16, H 7,87 Gef. C 74,17, H 7,69.

Dehydrierung der beiden Tetramethoxy-9,10-diäthyl-9,10-dihydroanthracene vom Schmp. 158 bis 160° und vom Schmp. 211° mit Chinon.

0,07 g der Verbindung wurden mit 0,05 g Chinon in 2 ccm Xylol am Rückflußkühler 2 Stunden gekocht. Dann wurde mit schwefliger Säure das überschüssige Chinon reduziert und die Xylollösung mit Benzol aufgenommen. Nachdem das Benzol mit verdünnter KOH ausgeschüttelt worden war, wurde es mit NaCl getrocknet und im Vakuum abgedampft. Der Rückstand wurde mit Äther gewaschen und abgesaugt. Schmp. 248 bis 250°. (*A. Müller* und Mitarbeiter geben 239° an.) Ausbeute fast quantitativ.

Polymerisation des Isosafrols.

10,2 g Isosafrol wurden mit 10 ccm 10-normaler äthylalkoholischer HCl im Einschlußrohr 6 Stunden auf 160° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde mit Äther aufgenommen und die Ätherlösung mit verdünnter Lauge erschöpfend ausgeschüttelt. Nach Verdampfen des mit Kochsalz getrockneten Äthers hinterblieb ein dunkles Öl, das bei 0,001 Torr fraktioniert wurde. Bis 140° Luftbadtemp. wurden 0,7 g Vorlauf abgetrennt und hierauf bei 170 bis 190° die Hauptmenge (6,6 g) übergetrieben. Von dem restlichen Teil ließen sich noch 2,25 g zwischen 220 bis 250° Luftbadtemp. destillieren.

Die Hauptmenge wurde in 80 ccm Äthanol gelöst und im Eisschrank der Kristallisation überlassen. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt und aus Propanol umgelöst. So wurden 1,78 g dimere Verbindung vom Schmp. 143° erhalten, die nach nochmaligem Umlösen aus Propanol schließlich Schmp. 146° hatte.

Die äthanolische Mutterlauge wurde eingedampft und der ölige Rückstand bei 0,01 Torr destilliert.

Mikrohydrierung des Öles nach *Burger* und *Bretschneider*.

16 mg Subst. 5 mg Pd. 5 ccm Eisessig.

Verbr. 408 cmm (0°, 760 mm).

$C_{20}H_{20}O_4$ Ber. 1106 cmm (0°, 760 mm).

$C_{20}H_{20}O_4$ Ber. C 74,07, H 6,17 Gef. C 74,42, H 6,20.

Oxydation der öligen Fraktion mit $KMnO_4$.

1,55 g des öligen Gemisches wurden in 100 ccm Aceton gelöst und mit 0,75 g feinst gepulvertem $KMnO_4$ unter gutem Rühren im Verlaufe von 5 Stunden versetzt. Nach dieser Zeit wurde das Rühren unterbrochen und die Acetonlösung weitere 5 Stunden bei 18° stehen gelassen. Das Aceton wurde hierauf, nachdem der Braunstein mit schwefliger Säure in Lösung gebracht worden war, im Vakuum abgedampft und die bleibende wässrige Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Durch Ausschütteln mit 5%iger Sodalösung wurde der Äther von sauren Bestandteilen befreit. Die Sodalösung gab beim Ansäuern und Ausäthern 0,08 g einer Säure, die bei der Destillation bei 1 Torr und 120° Luftbadtemp. übergang und nach einmaligem Umlösen aus Äthanol Schmp. 229° hatte. Die Mischprobe mit Piperonylsäure gab keine Schmelzpunktsdepression.

Die mit Sodalösung ausgeschüttelte Ätherlösung wurde mit NaCl getrocknet und abgedampft. Der Abdampfrückstand wurde bei 0,01 Torr destilliert, wobei 0,11 g bis 120° Luftbadtemp. und die Hauptmenge bei 170 bis 180° übergang. Die niedere Fraktion wurde in 2 ccm Methanol gelöst und mit 0,07 g Semicarbazidhydrochlorid und 0,07 g Na-Acetat in sehr wenig Wasser versetzt. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt und aus Äthanol umgelöst. Ausbeute 0,1 g. Schmp. 204°.

Synthese des α -(3,4-Methylendioxy-phenyl)-*n*-propylmethylketons (III).

1 g Piperonylacetone wurde mit 1 g C_2H_5J und 0,17 g Na, das in 5 ccm Äthanol abs. gelöst worden war, 14 Stunden am Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Dann wurde in Wasser gegossen und ausgeäthert. Der mit NaCl getrocknete Äther wurde abgedampft und der Rückstand bei 0,01 Torr destilliert. Bei 100 bis 120° Luftbadtemp. ging ein Öl über (0,98 g). Dieses wurde in der üblichen Weise in das Semicarbazon übergeführt, welches einmal aus Äthanol umgelöst Schmp. 204° hatte. Das Semicarbazon gab mit dem bei der $KMnO_4$ -Oxydation erhaltenen im Gemisch keine Schmelzpunktsdepression.