

## Spaltungen mittels Diazoniumverbindungen und Chinonimidchlorid, 11. Mitt.:

Über Spaltungsreaktionen bei  $\alpha,\beta$ -ungesättigten aromatischen Ketonen mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid

Von

Helga Wittmann und H. Uragg

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie  
der Universität Graz

(Eingegangen am 17. Dezember 1966)

Die Weiterführung der Spaltungsversuche an  $\alpha,\beta$ -ungesättigten aromatischen Ketonen hat gezeigt, daß dimethylsubstituierte Verbindungen dieser Art mittels p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid weniger leicht spaltbar sind als durch Chinonimidchlorid.

In continuation of the cleavage reaction of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aromatic ketones it has been shown that the dimethyl substituted compounds of this series are cleaved less readily with p-nitrobenzene-diazonium chloride than with p-benzoquinone monochloroimine.

Verbindungen vom Typus 4-OH—Ph—CH=CH—CO—R geben eine positive Indophenolreaktion mit Chinonimidchlorid<sup>1-4</sup>, wenn die o-Stellen zum phenolischen Hydroxyl durch eine oder besser zwei Methylgruppen substituiert sind.

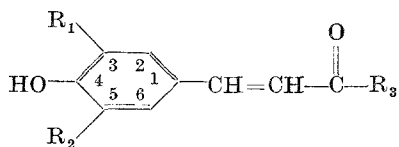
Die quantitative Bestimmung der bei dieser Reaktion gebildeten Indophenolmengen zeigt, daß die Spaltbarkeit der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten aromatischen Ketone durch das elektrophile Reagens von mehreren Faktoren abhängig ist. In erster Linie macht sich der Einfluß von Methylgruppen in o-Stellung zum phenolischen Hydroxyl auf die Polarisierbarkeit dieser Ketone bemerkbar, denn die Indophenolausbeuten sind bei den dimethylsubstituierten Verbindungen in den meisten Fällen doppelt so

<sup>1-4</sup> H. Wittmann und H. Uragg, Mh. Chem. **96**, 381, 1016, 1159 (1965); **97**, 891 (1966).

hoch als bei den monomethylsubstituierten. Daneben läßt sich aber auch eine Abhängigkeit der Menge an Spaltungsprodukten von der Natur des an der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketogruppe befindlichen Substituenten  $R_3$  erkennen. Die Ausbeute an 2,6-Dimethylphenolindophenol beträgt beim 4,4'-Dihydroxy-3,5,3',5'-tetramethylchalkon (1) 26,3%, beim 4,4'-Dihydroxy-3,5,3',5'-tetramethyldistyryl-keton (2) 20,8% und beim 4-Hydroxy-3,5-dimethyl-styryl-methylketon (3) 38,4%. Aus diesem Vergleich der Indophenolausbeuten geht hervor, daß die Polarisierbarkeit und damit die Reaktionsfähigkeit gegenüber Chinonimidchlorid dort geringer ist, wo das ausgedehntere Resonanzsystem<sup>5</sup> vorliegt, denn die Menge an Spaltungsprodukt ist bei den zwei aromatische Ringe enthaltenden Chalkonen und Distyrylketonen deutlich kleiner als beim Styryl-methylketon.

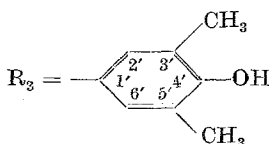
Auf Grund der Versuchsergebnisse bei der Spaltung mit Chinonimidchlorid ist es interessant, das Verhalten dieser  $\alpha,\beta$ -ungesättigten aromatischen Ketone gegen p-Nitrobenzol-diazoniumchlorid zu studieren.

Zur Kupplungsreaktion versetzt man die alkalische Lösung des entsprechenden  $\alpha,\beta$ -ungesättigten aromatischen Ketons bei 0° mit der doppelt molaren Menge p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid und äthert nach Ansäuern mit verd. HCl die Reaktionsprodukte aus. Aliquote Teile der Ätherphasen werden mit dem zu erwartenden Azofarbstoff als Vergleichssubstanz papierchromatographiert und die eluierten Farbstoffflecken einer photometrischen Konzentrationsbestimmung zugeführt.



1:  $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$

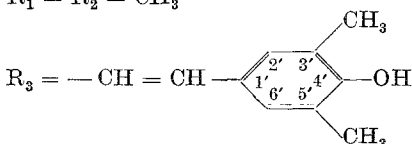
3:  $R_1 = R_2 = R_3 = \text{CH}_3$



4:  $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$   
 $R_3 = \text{C}_2\text{H}_5$

2:  $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$

5:  $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$   
 $R_3 = \text{tert. Butyl}$



Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Versuchsreihe mit Chinonimidchlorid muß festgestellt werden, daß die Spaltbarkeit dieser Ketone durch

<sup>5</sup> H. Wittmann, H. Uragg und H. Sterk, Mh. Chem. **97**, 896 (1966).

p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid wesentlich geringer ist. Man kann sowohl bei den monomethylsubstituierten Hydroxychalkonen und den monomethylsubstituierten Hydroxydistyrylketonen als auch bei den entsprechenden Styrylalkylketonen eine positive Indophenolreaktion mit Chinonimidchlorid beobachten, während dieselben monomethylsubstituierten Verbindungen durch p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid nicht gespalten werden. Erst beim Vorhandensein einer zweiten Methylgruppe in 5-Stellung des phenolischen Ringes ist das System soweit polarisierbar, daß mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid Kupplung in p-Stellung zum phenolischen Hydroxyl unter Abspaltung der Seitenkette eintritt.

Die Ergebnisse der quantitativen Auswertung dieser Spaltungsreaktionen sind in Tab. 1 angeführt.

Tabelle 1. Ausbeuten an 3,5-Dimethyl-4-hydroxy-4'-nitroazobenzol (berechnet für einen Phenylrest).

$\alpha,\beta$ -ungesättigtes Keton	% 3,5-Dimethyl-4-hydroxy-4'-nitroazobenzol
4-OH-3,5-CH <sub>3</sub> -Chalkon	2
4,4'-OH-3,5-CH <sub>3</sub> -Chalkon	2,5
4,4'-OH-3,3',5'-CH <sub>3</sub> -Chalkon	3,5
4,4'-OH-3,5,3',5'-CH <sub>3</sub> -Chalkon (1)	5,6
2',4'-OH-3,5-CH <sub>3</sub> -Chalkon	9
4-OH-3,5-CH <sub>3</sub> -Distyrylketon	4,5
4,4'-OH-3,5-CH <sub>3</sub> -Distyrylketon	5
4,4'-OH-3,5,3'-CH <sub>3</sub> -Distyrylketon	5,5
4,4'-OH-3,5,3',5'-CH <sub>3</sub> -Distyrylketon (2)	8
4-OH-3,5-CH <sub>3</sub> -Styryl-methylketon (3)	9
4-OH-3,5-CH <sub>3</sub> -Styryl-äthylketon (4)	4

Aus Tab. 1 ist das *vorher* Gesagte ersichtlich. Der Einfluß von Methylgruppen auf die Polarisierbarkeit dieser  $\alpha,\beta$ -ungesättigten aromatischen Ketene ist klar zu erkennen. Die Ausbeuten an Azofarbstoff steigen z. B. vom 4,4'-Dihydroxy-3,5-dimethylchalkon (2,5%) zum 4,4'-Dihydroxy-3,5,3',5'-tetramethylchalkon (1) (5,6%) auf das Doppelte an. Dasselbe gilt auch für das Paar 4,4'-Dihydroxy-3,5-dimethylstyrylketon (4,5%) und 4,4'-Dihydroxy-3,5,3',5'-tetramethyl-distyrylketon (2) (8%). Ein deutlicherer Unterschied als aus der Indophenolreaktion<sup>4</sup> zu ersehen war, macht sich beim Übergang vom 4-Hydroxy-3,5-dimethylstyrylmethylketon (3) (9%) zum entsprechenden Styryläthylketon (4) (4%) bemerkbar. Die Äthylverbindung wird um die Hälfte weniger gespalten. Beim 4-Hydroxy-3,5-dimethylstyryl-*tert.*-butylketon (5) ist keine quantitative Bestimmung der Farbstoffausbeute vorgenommen worden, doch ist der Fleck von 4-Hydroxy-3,5-dimethyl-4'-nitro-azobenzol am Papierchromatogramm noch deutlich sichtbar.

Die hier zusammengefaßten Versuchsergebnisse lassen erkennen, daß p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid gegenüber den  $\alpha,\beta$ -ungesättigten aromatischen Ketonen ein geringeres Spaltungsvermögen zeigt als Chinonimidchlorid. Dem steht die Beobachtung von *E. Ziegler* und *Gartler*<sup>6</sup> entgegen, wonach 4,4'-Dihydroxydiphenyl-dimethylmethan und Phenolphthalein nur von Diazoniumsalzen, nicht aber von Chinonimidchlorid gespalten werden. Da es sich aber bei den vorliegenden  $\alpha,\beta$ -ungesättigten aromatischen Ketonen infolge der gekreuzt konjugierten Ketten zwischen zwei Phenolringen wohl um besonders resonanzstabilisierte Systeme — wie auch vor allem die UV- und IR-Spektren<sup>5</sup> zeigen — handelt, könnte man eine Erklärung für die unterschiedliche Reaktionsweise gegenüber Chinonimidchlorid und p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid darin finden, daß das Diazoniumsalz die geringere Fähigkeit besitzt, seinen Reaktionspartner zu polarisieren.

### Experimenteller Teil

#### 1. Kupplungsreaktion

Zu 0,1 g des entsprechenden  $\alpha,\beta$ -ungesättigten aromatischen Ketons, das in 12 ml *n*-NaOH gelöst ist, läßt man die doppelt molare Menge p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid-Lösung bei 0° unter Rühren innerhalb von 30 Min. zutropfen. Danach wird mit verd. HCl angesäuert und die ausgefallenen Reaktionsprodukte ausgeäthert.

#### 2. Papierchromatographie<sup>1, 7</sup>

Von der auf ein bestimmtes Volumen gebrachten ätherischen Lösung wird ein aliquoter Teil auf Papier 2043 b von Schleicher & Schüll aufgetragen und mit Butanol/NH<sub>3</sub><sup>1</sup> aufsteigend entwickelt. Ebenso ist auch acetyliertes Papier<sup>7</sup> (Schleicher & Schüll 2043 b, 20—25% OAc) und Chlorbenzol—Methanol—Wasser 3 : 8 : 1 für die papierchromatographische Auftrennung dieser Azofarbstoffe sehr geeignet.

Zur Ausbeutebestimmung wird der ausgeschnittene Farbstofffleck mit Äthanol—0,1 *n*-wäßr. NaOH (1 : 1) eluiert und die Konzentration photometrisch an Hand einer Eichkurve bestimmt.

<sup>6</sup> *E. Ziegler* und *K. Gartler*, Mh. Chem. **80**, 759 (1949).

<sup>7</sup> *H. Wittmann*, Mh. Chem. **94**, 263 (1963).