

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

Beiträge zur Äthylen-Stereoisomerie

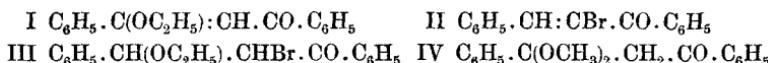
II. Mitteilung:

Über die Bildung von β -Methoxy- und β -Äthoxychalkon aus 2-Bromchalkon und aus Dibenzoylmethan

Von C. Weygand und W. Lanzendorf

(Eingegangen am 11. September 1938)

Seitdem J. Wislicenus¹⁾ das β -Äthoxychalkon, den O-Äthyläther des Dibenzoylmethan-enols von der Formel I zuerst erhalten hat, ist die Substanz von verschiedenen Autoren auf dem gleichen Wege, durch Behandlung von α -Bromchalkon II oder auch von Chalkondibromid verschiedentlich wieder dargestellt worden. Ch. Dufraisse und P. Gérald²⁾ klärten den Reaktionsablauf und beschrieben eine weitere glatte Bildungsweise aus dem Alkoholadditionsprodukt des α -Bromchalkons III.



β -Äthoxychalkon ist in mancher Beziehung merkwürdig: Es liefert bei der Analyse fast stets zu tiefe C-Werte, was Wislicenus vorübergehend zu einer abweichenden Annahme über die Konstitution mit veranlaßte, man erhält aber korrekte Äthoxylwerte³⁾. Die Substanz tritt in mehreren polymorphen Modifikationen auf, von denen die am höchsten schmelzende (81°) metastabil sein muß, da man ihr nur sporadisch begegnet ist. Sie zeigt keine Äthylen-Stereoisomerie, ob-

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 308, 227 (1899).

²⁾ Bull. Soc. chim. France, [4], 31, 1290 (1922).

³⁾ C. Weygand u. H. Hennig, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 571 (1929).

wohl das niedere Homologe, das β -Methoxychalkon, in zwei wohldefinierten stereoisomeren Formen vorkommt.

Auch bei der Darstellung verhält sie sich anders als β -Methoxychalkon. Sie entsteht nach der obigen Methode aus α -Bromchalkon in guter Ausbeute, und bereits das ölige Rohprodukt erstarrt je nach den Umständen oder willkürlich nach dem Animpfen krystallin, wobei entweder die polymorphe Modifikation vom Schmp. 78° oder die vom Schmp. $63,5^{\circ}$ auftritt.

β -Methoxychalkon dagegen bildet sich, wie wir jetzt fanden, bei der entsprechenden Behandlung von α -Bromchalkon nicht so glatt.

Wir verarbeiteten nach der Vorschrift von C. Weygand und H. Hennig¹⁾ 86 g krystallisiertes α -Bromchalkon vom Schmp. 42° und erhielten 60 g einer Ölfraktion vom Sdp. 177° unter 0,2 mm. 48 g davon wurden mit Petroläther (Sdp. $\sim 60^{\circ}$) bis zur völligen Homogenisierung versetzt und lieferten nach längerem Stehen bei 8° zunächst 13 g krystallisiertes β -Methoxychalkon vom Schmp. 65° , beim Stehen in Kältemischung dann noch einmal 14 g eines krystallinen, aber unscharf von $50-65^{\circ}$ schmelzenden und durch Umkrystallisieren nicht einheitlicher werdenden Materials, in dem auf Grund von Schmelzversuchen mit Gemischen der reinen Substanzen ein Gemenge der beiden Stereoisomeren vermutet wurde. Um das Mengenverhältnis zu verschieben, wurde 12 Stunden lang auf 160° erhitzt, wonach in der Tat beim Aufnehmen mit Petroläther wieder 7 g krystallinen β -Methoxychalkons vom Schmp. 65° anfielen. Der Rest war durch die robuste Erhitzung auf 160° zur weiteren Verarbeitung ungeeignet geworden.

In der ursprünglichen Mutterlauge mußten noch 21 g aus der Ölfraktion enthalten sein. Nach dem Verdampfen des Petroläthers wurde der Rückstand erneut über eine gute Kolonne destilliert; fast die ganze Menge ging wieder konstant über, diesmal unter 0,1 mm bei 144° . Das Destillationsprodukt war aber viel zäher und in Methanol viel weniger löslich als die Ausgangsfraktion. Es enthält 20% Methoxyl, β -Methoxychalkon dagegen 13%. Der Methoxylgehalt des

¹⁾ Ebenda S. 570.

noch unbekannten Dimethylacetals des Dibenzoylmethans IV würde 22,9 % betragen; da die Fraktion bei der Verseifung mit Mineralsäuren auch nichts anderes liefert als Dibenzoylmethan, ist das Acetal offensichtlich der Hauptbestandteil davon.

Daß bei der Behandlung von α -Bromchalkonen mit alkoholischen Alkalien nicht nur β -Alkoxychalkone, sondern auch Acetale entstehen können, ist an sich bekannt¹⁾; eigenartig ist jedoch, daß das ternäre Gemisch von Dibenzoylmethandimethylacetal, cis- und trans- β -Methoxychalkon, das vorgelegen haben muß, durch fraktionierte Destillation anscheinend überhaupt nicht getrennt werden kann.

Es liegt nahe, daran zu denken, daß die Fähigkeit, in stereoisomeren Modifikationen aufzutreten, mit der Acetalbildung zusammenhängt.

β -Methoxychalkon vom Schmp. 81°, das labile, bzw. das im thermischen Gleichgewicht zurücktretende der beiden Stereoisomeren, entsteht ausschließlich bei der Umsetzung von Dibenzoylmethan mit ätherischem Diazomethan. Mit Diazoäthan konnten C. Weygand und H. Hennig²⁾ früher nur die bei 78° schmelzende, stabile polymorphe Modifikation des β -Äthoxychalkons erhalten. Wir wiederholten diesen Versuch mehrfach, nachdem Diazoäthan durch die schöne Methode von D. Adamson und J. Kenner³⁾ jetzt weniger kostbar geworden ist, und bekamen bei der Aufarbeitung nun freiwillig stets zur metastabilen, polymorphen Modifikation des β -Äthoxychalkons vom Schmp. 63,5° erstarrende Produkte.

Das bedeutet an sich nichts Besonderes, es fragt sich nur, ob die Verätherung von Dibenzoylmethan mit Diazoalkanen als konfigurationsspezifisch anzusehen ist oder nicht; d. h., ob das β -Äthoxychalkon mit seinen polymorphen Modifikationen vom Schmp. 78, 74, 63,5, 43° zur selben sterischen Reihe gehört, wie das β -Methoxychalkon vom Schmp. 81°, und wie das höchst unbequeme β -Äthoxychalkon 81° untergebracht werden kann.

¹⁾ Z. B. H. Wieland, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 1148 (1904).

²⁾ Vgl. Anm. 3, S. 227.

³⁾ Journ. chem. Soc. London 1937, 1551.

Wir möchten glauben, daß die Diazoverätherung konfigurationsspezifisch sein könnte, schon deshalb, weil Dibenzoylmethan selbst wie die meisten Ketoenoole zwar in polymorphen, nicht aber in isomeren Formen auftritt, und weil die Diazoverätherung von allen bekannten Austauschreaktionen eine der aller-mildesten ist.

Hierzu stimmt die enge morphologische Analogie¹⁾ des β -Methoxy- und β -Äthoxychalkons 81 bzw. 78°, was auch bei Debye-Scherrer-Aufnahmen zunächst qualitativ gut zum Ausdruck kommt. Der eine von uns (Weygand) wird dem-nächst auf diese merkwürdigen Kopplungen zwischen Äthylen-stereoisomerie und Polymorphismus zurückkommen.

¹⁾ C. Weygand, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 562 (1929).