

171. W. Börsche und A. Geyer: Über partiell hydrierte Xanthene und eine neue Xanthen-Synthese. I.

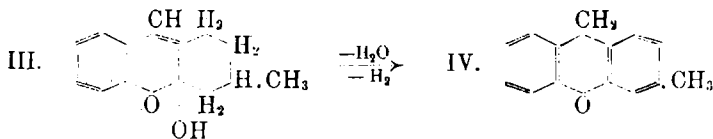
[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 1. April 1914.)

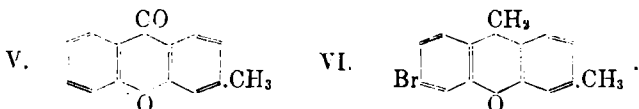
o-Oxybenzal-*m*-methyl-*R*-hexanon (I), das wir vor einiger Zeit beschrieben ¹⁾, wird in Eisessig oder Äther gelöst, durch Salzsäuregas leicht anhydriert und in 3-Methyl-1.2.3.4-tetrahydroxanthylumchlorid (II)²⁾ verwandelt:



Erhitzt man das diesem zugeordnete Carbinol (III) mit frisch geschmolzenem Chlorzink, so destilliert eine farblose Flüssigkeit, die bald krystallinisch erstarrt. Sie kann auch direkt aus Salicylal-*m*-methyl-*R*-hexanon und Chlorzink gewonnen werden und ist keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemisch verschiedener nahe verwandter Verbindungen. Nur eine von diesen, die bei der Analyse auf die Formel $C_{14}H_{12}O$ stimmende Werte ergab, konnten wir in reinem Zustande isolieren. Sie ist wegen ihrer Zusammensetzung und ihrer Herkunft aus dem Carbinol als 3-Methyl-xanthen (IV) zu betrachten



und liefert als solches, mit Chromtrioxyd oxydiert, 3-Methyl-xanthon (V), mit Brom ein Methyl-brom-xanthen, das zu einem Methyl-brom-xanthon oxydiert werden kann und danach vielleicht als 3-Methyl-6-brom-xanthen (VI) anzusprechen ist ³⁾.



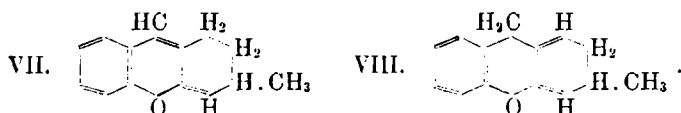
Der nicht weiter zerlegbare Rest des Destillates erwies sich bei der analytischen Untersuchung reicher an Wasserstoff als die Formel

¹⁾ A. 393, 29 [1912].

²⁾ Bezifferung nach Richter, Lexikon der Kohlenstoffverbindungen, 3. Aufl. [1910].

³⁾ Diese Vermutung soll gelegentlich synthetisch nachgeprüft werden.

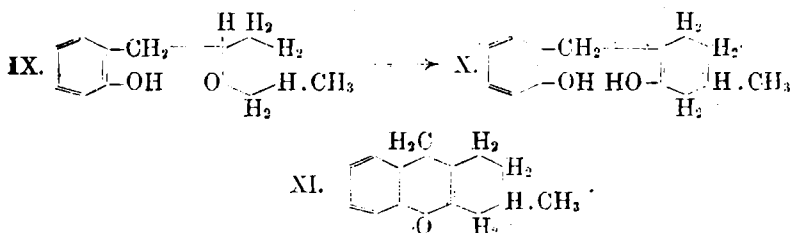
$C_{14}H_{14}O$ eines durch einfache Wasserabspaltung aus dem Carbinol $C_{14}H_{16}O_2$ hervorgegangenen Produktes verlangt, und gab uns damit die gewünschte Aufklärung über den Gesamtverlauf der Reaktion. Sie hatte in der Tat zunächst zu dem theoretisch zu erwartenden Dihydro-3-methyl-xanthen (VII) [bezw. zu einem bindungs-isomeren Körper (etwa VIII)] geführt:



Dieses ist aber unter den Bedingungen des Versuches allem Anschein nach ebenso veränderlich wie die einfacheren Dihydro-benzole¹⁾. Es strebt danach, in eine stabilere Form überzugehen, und erreicht das, indem es sich zum Teil durch Wasserstoff-Abgabe in das nicht hydrierte Xanthen (IV), zum Teil durch Wasserstoff-Aufnahme in die gleichfalls verhältnismäßig beständige Tetrahydro-Verbindung (XI) verwandelt:



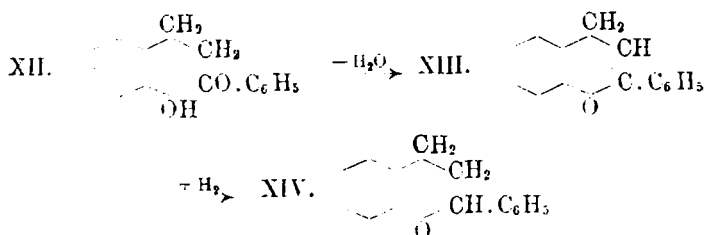
Wie wir eben schon erwähnten, ist es uns nicht gelungen, aus den beim Umkrystallisieren des rohen Methyl-xanthens abfallenden Mutterlaugen reines Di- oder Tetrahydro-methyl-xanthen zu gewinnen. Wir haben aber wenigstens letzteres in reinem Zustande erhalten, indem wir *o*-Oxybenzal-*m*-methyl-hexanon nach Paal zu *o*-Oxybenzyl-*m*-methyl-hexanon (IX) reduzierten und dieses dann der Destillation mit Chlorzink unterwarfen. Da die Wasserabspaltung bei ihm jedenfalls über die Enolform (X) hinweg erfolgt, dürfte ihm die Formel XI eines 3-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-xanthens zukommen:



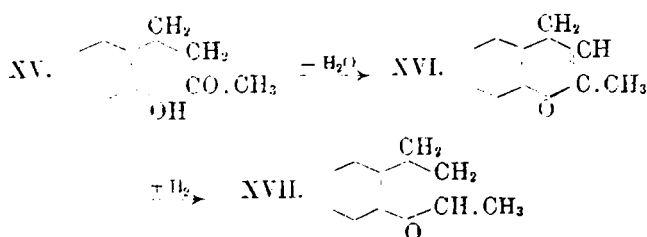
Damit gewinntes aber über den vorliegenden Spezialfall hinaus ein allgemeineres Interesse als erster Repräsentant der den Benzo- γ -pyronen zugrunde liegenden Wasserstoffverbindungen, der Benzo- γ -pyrane.

¹⁾ S. darüber Wallach, A. 395, 74 [1912].

Die glatte Bildung eines Benzo- γ -pyrans aus *o*-Oxybenzyl-*m*-methyl-hexanon ermutigte uns, auf ähnlichem Wege auch die Darstellung einfacherer Verbindungen dieser Art in Angriff zu nehmen. Aber als wir dazu *o*-Oxybenzyl-acetophenon (XII),



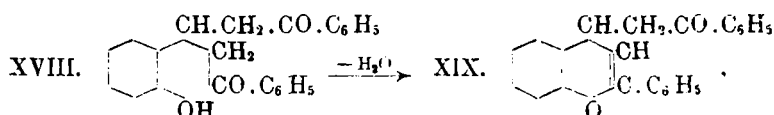
und *o*-Oxybenzyl-aceton (XV),



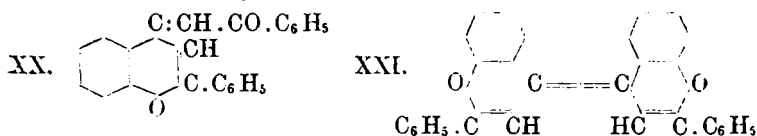
mit Chlorzink erhitzten, beobachteten wir zu unserer Überraschung dieselben Erscheinungen wie bei der Destillation des *o*-Oxybenzyl-*m*-methyl-hexanons: die primären Produkte der Reaktion (XIII bzw. XVI) zersetzten sich wiederum so, daß sich ein Teil davon auf Kosten des Restes hydrierte. Nur erhielten wir dieses Mal die reduzierten Verbindungen in solcher Form, daß wir sie reinigen und mit dem bereits früher von Harries dargestellten α -Phenyl-dihydro-cumaran (XIV)¹⁾ und α -Methyl-dihydro-cumaran (XVII)²⁾ identifizieren konnten. Was aus dem Rest des Ausgangsmaterials geworden war, der, mit Chlorzink gemischt, als nicht destillierbares Harz im Kolben zurückblieb, haben wir einstweilen nicht weiter verfolgt. Feuerstein und v. Kostanecki haben bei dem Versuch, vom *o*-Oxybenzyl-diacetophenon (XVIII) durch Wasserabspaltung zum Phenacyl-flaven (XIX), einem substituierten Benzo- γ -pyran, zu gelangen:

¹⁾ B. 29, 375 [1896].

²⁾ B. 28, 502 [1895].

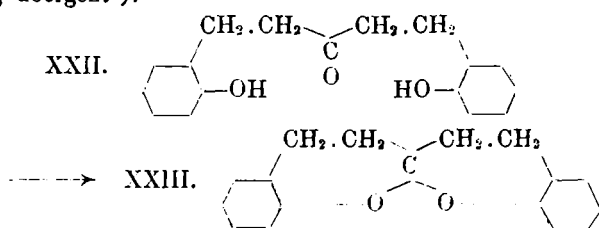


statt seiner Phenacyliden-flaven (XX),



und Wasserstoff erhalten, der nebenher gebildetes Oxybenzal-acetophenon zu Oxybenzyl-acetophenon reduzierte¹⁾. Auch in unserem Fall ist die einzige Quelle, die den Wasserstoff zur Reduktion des α -Phenyl-cumarans geliefert haben kann, das mit Wasserstoff beladene γ -Kohlenstoffatom der Pyranringes. Im Destillationsrückstand von der Darstellung des α -Phenyl-dihydro-cumarans müßten also γ, γ' -Diflavylen« (XXI) und seine Zerfallsprodukte enthalten sein.

Im Zusammenhang mit den eben besprochenen Versuchen haben wir schließlich noch Disalicylal-aceton zu *symm. o*-Dioxydibenzyl-aceton (XXII) reduziert und gefunden, daß letzteres bereits bei der Destillation unter vermindertem Druck unter Wasserabspaltung glatt in ein eigentümliches tetracyclisches Dioxyd (XXIII), das Tetrahydroderivat des Diphenospiropyran von Decker und Felsler, übergeht²⁾:



Experimentelles.

I. Xanthen-Derivate aus Salicylal-*m*-methyl-*R*-hexanon.

3-Methyl-xanthen, $C_{14}H_{12}O$ (IV).

21.6 g Salicylal-*m*-methyl-*R*-hexanon (oder Carbinol aus Methyltetrahydro-xanthyliumchlorid III) werden mit etwa der doppelten Menge frisch geschmolzenem Chlorzink gemischt und unter vermindertem Druck (12—15 mm) langsam destilliert. Das Destillat löst man nach dem Erstarren in 200 ccm heißem Methylalkohol. Beim

¹⁾ B. 31, 710 [1898].

²⁾ Näheres darüber siehe B. 45, 50 [1912].

Erkalten krystallisiert das gebildete Xanthen in weißen Blättern aus, die nach nochmaligem Umkrystallisieren scharf bei 121° schmelzen. Ausbeute 7–8 g.

0.1291 g Sbst.: 0.4050 g CO_2 , 0.4741 g H_2O . — 0.1775 g Sbst.: 0.5578 g CO_2 , 0.1044 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}$. Ber. C 85.67, H 6.20.
Gef. » 85.56, 85.71, » 6.42, 6.56.

Aus den Mutterlaugen von der ersten Krystallisation schied sich beim Eindunsten eine weiße Substanz ab, die durch vielfaches Umkrystallisieren nur soweit gereinigt werden konnte, daß sie von 68 – 74° schmolz. Ein einheitlicher Körper lag also darin nicht vor. Das wurde durch die Analyse bestätigt, deren Ergebnisse deutlich darauf hinwiesen, daß es sich um ein Gemisch von Methyl-dihydro- und -tetrahydro-xanthen handelte:

0.1353 g Sbst.: 0.4172 g CO_2 , 0.0912 g H_2O . — 0.1584 g Sbst.: 0.4900 g CO_2 , 0.1081 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}$. Ber. C 84.85, H 7.12.
 $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}$. » » 83.95, » 8.05.
Gef. » 84.09, 84.37, » 7.54, 7.63.

Ein Versuch, durch Oxydation mit Chromsäure ein einheitliches Produkt (Methyl-xanthon) daraus zu isolieren, hatte keinen Erfolg.

3-Methyl-xanthon, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (V).

1.96 g Methyl-xanthen wurden in 20 ccm Eisessig gelöst und mit einer konzentrierten, wäßrigen Lösung von 0.66 g CrO_3 gelinde erwärmt, bis das Gemisch rein grün geworden war. Wasser fällte daraus weiße Flocken des Xanthons, die aus Alkohol in langen, weißen Nadeln vom Schmp. 98° herauskamen.

0.1157 g Sbst.: 0.3406 g CO_2 , 0.0518 g H_2O .
 $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2$. Ber. C 79.98, H 4.80.
Gef. » 80.28, » 5.00.

3-Methyl-6(?)-brom-xanthen, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{OBr}$ (VI?).

Wir lösten 4 g Ausgangsmaterial in 30 ccm Chloroform und fügten dazu 3.2 g Brom in 10 ccm Chloroform. Es trat momentan lebhafte Bromwasserstoff-Entwicklung ein; die Mischung entfärbte sich schnell und erstarrte zu einem Brei farbloser Blättchen, die nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform + Alkohol bei 172° schmolzen und sich durch ihren Bromgehalt als Monobromderivat des Methyl-xanthens zu erkennen gaben.

0.2528 g Sbst.: 0.1740 g AgBr.
 $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{OBr}$. Ber. Br 29.08. Gef. Br 29.30.

In der vorhin beschriebenen Weise mit Chromtrioxyd oxydiert, lieferten sie

3-Methyl-6(?)-brom-xanthon, $C_{14}H_9O_2Br$,

das beim Erkalten des Oxydationsgemisches fast vollständig auskry-
stallisierte und sich aus Chloroform + Alkohol in schönen, farblosen
Nadeln vom Schmp. 173° abschied.

0.1977 g Sbst.: 0.4199 g CO_2 , 0.0597 g H_2O .

$C_{14}H_9O_2Br$. Ber. C 58.13, H 3.29.

Gef. » 57.92, » 3.38.

3-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-xanthen, $C_{14}H_{16}O$ (XI)
aus *o*-Oxybenzyl-*m*-methyl-*R*-hexanon, $C_{14}H_{18}O_2$ (IX).

o-Oxybenzyl-*m*-methyl-*R*-hexanon hat der eine von uns schon 1902 mit Hrn. A. Pannenberg zusammen dargestellt. Wir lösten damals Salicylal-methyl-hexanon in einem Überschuß zehnprom-
zentiger Natronlauge, trugen in die Lösung bei der Temperatur des
siedenden Wasserbades Zinkstaub in kleinen Portionen ein, bis sie
vollkommen farblos geworden war, filtrierten heiß und fällten nach
dem Erkalten mit verdünnter Essigsäure. Jetzt wird das gesättigte
Keton natürlich bequemer gewonnen, indem man die ungesättigte Ver-
bindung in der fünfzigfachen Menge Methylalkohol gelöst mit Palla-
diumkolloid und Wasserstoff schüttelt, solange letzterer noch absorbiert
wird. Sie krystallisiert aus verdünntem Methylalkohol in farblosen
Blättchen und wird bei 138° flüssig.

0.2836 g Sbst.: 0.8008 g CO_2 , 0.2122 g H_2O .

$C_{14}H_{18}O_2$. Ber. C 77.06, H 8.26.

Gef. » 77.01, » 8.37.

Destilliert man *o*-Oxybenzyl-methyl-hexanon mit der doppelten
Gewichtsmenge Chlorzink unter hinreichend vermindertem Druck
(15—20 mm), so erhält man ein farbloses, zunächst flüssiges, aber
schnell erstarrendes Destillat. Es löst sich leicht in heißem Methyl-
alkohol und krystallisiert daraus in farblosen, bei 75° schmelzenden
Blättchen, in denen ihrer Zusammensetzung nach das gesuchte Me-
thyl-tetrahydro-xanthen vorliegt.

0.1657 g Sbst.: 0.5095 g CO_2 , 0.1215 g H_2O .

$C_{14}H_{16}O$. Ber. C 84.01, H 8.05.

Gef. » 83.86, » 8.20.

3-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-xanthen läßt sich, soweit wir
bei einigen vorläufigen Versuchen damit feststellen konnten, mit Wasser-

stoff von Atmosphärendruck nach der Methode von Paal nicht zur Hexahydroverbindung reduzieren, sondern wird unverändert zurückgewonnen. Als wir es in Eisessig gelöst mit der berechneten Menge ($\frac{1}{3}$ Mol.) Chromtrioxyd erwärmten, wurde letzteres zwar schnell reduziert, Wasser fällte aber aus dem erkalteten Reaktionsgemisch nur ölige Produkte, die auch bei längerem Aufbewahren keine Neigung zur Krystallisation verrieten.

II. Dihydro-cumaran-Abkömmlinge.

a) α -Phenyl-dihydro-cumaran, $C_{15}H_{14}O$ (XIV)
aus *o*-Oxybenzyl-acetophenon, $C_{15}H_{14}O_2$ (XII).

o-Oxybenzyl-acetophenon, bisher nur von Feuerstein und v. Kostanecki¹⁾ als Nebenprodukt bei der Darstellung von Phenacyliden-flaven aus *o*-Oxybenzal-diacetophenon erhalten, ist jetzt leicht zugänglich durch Reduktion von Salicylal-acetophenon nach Paal. Wir verfahren dabei wie bei der Reduktion des Salicylal-*m*-methylhexanons und bekamen so ein Präparat, das aus Methylalkohol in farblosen, derben Krystallen sich absetzte und in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur bei 92° schmolz.

0.1177 g Sbst.: 0.3428 g CO_2 , 0.0668 g H_2O .

$C_{15}H_{14}O_2$. Ber. C 79.61, H 6.24.

Gef. » 79.43, » 6.35.

Als wir es in gewohnter Weise mit Chlorzink behandelten, ging ein gelbliches Öl über, das bei nochmaliger Destillation unter 11 mm fast quantitativ und durchaus konstant bei 185° kochte. Am nächsten Tage war es zu einer weißen Krystallmasse erstarrt, die sich bei 44° verflüssigte und sich durch Eigenschaften und Zusammensetzung identisch mit dem α -Phenyl-dihydro-cumaran von Harries¹⁾ erwies.

0.1247 g Sbst.: 0.3915 g CO_2 , 0.0757 g H_2O . — 0.1473 g Sbst.: 0.4634 g CO_2 , 0.0902 g H_2O .

$C_{15}H_{14}O$. Ber. C 85.67, H 6.72.

Gef. » 85.62, 85.80, » 6.79, 6.85.

b) α -Methyl-dihydro-cumaran aus *o*-Oxybenzyl-aceton.

o-Oxybenzyl-aceton und Chlorzink ließen wir bei gewöhnlichem Druck auf einander einwirken. Das Destillat war auch in diesem Fall ein farbloses Öl, das aber flüssig blieb, wie das α -Methyl-dihydro-cumaran von Harries¹⁾ bei 225° sott und mit konzentrierter Schwefelsäure eine schön rotviolett gefärbte Lösung gab.

¹⁾ l. c.