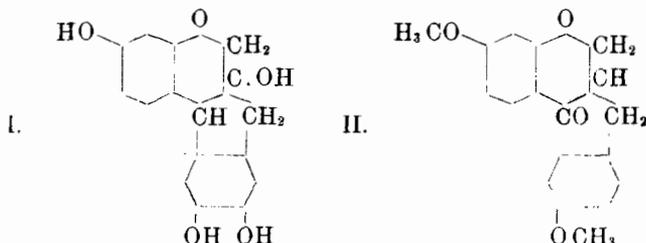


110. P. Pfeiffer und H. J. Emmer: Zur Kenntnis der Chromanone, II.

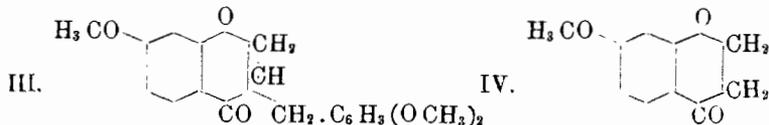
(II. Mitteilung zur Brasilin- und Hämatoxylin-Frage.)

(Eingegangen am 9. April 1920.)

In ihren Vorarbeiten zur Synthese des Brasilins (I.) waren Pfeiffer und Grimmer¹⁾ bis zum 3,4'-Dimethoxy-benzyl-chromanon (II.) gelangt.



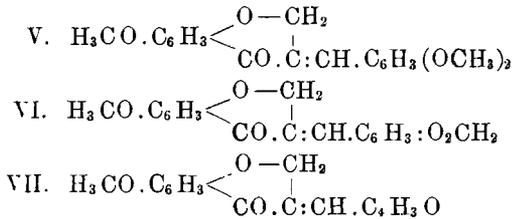
Wir haben nunmehr auch das 3,3',4'-Trimethoxy-benzyl-chromanon (III.) synthetisiert, welches dem Brasilin konstitutionell noch näher steht und isomer mit seinem Trimethyläther ist.



Zu seiner Darstellung gingen wir von dem von Pfeiffer und Grimmer beschriebenen 3-Methoxy-chromanon (IV.) aus und kondensierten dieses Keton mit Vanillin-methyläther zum Trimethoxy-benzal-chromanon (V.). Dieses Produkt — feine farblose Nadelchen vom Schmp. 139—140°, die sich in konz. Schwefelsäure rotorangefarben lösen — ließ sich mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinschwarz leicht zu dem gesuchten Trimethoxy-benzyl-chromanon reduzieren, welches in farblosen, glänzenden Nadelchen vom Schmp. 87° krystallisiert; es zeigt mit konz. Schwefelsäure keine charakteristische Farbenreaktion.

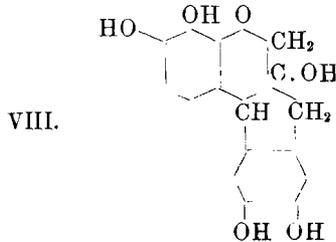
Wir haben dann das Methoxy-chromanon noch mit Piperonal und Furfurol kondensiert. Der Piperonalkörper (VI.) bildet feine, schwach gelbe Nadelchen vom Schmp. 148°, der Furfurolkörper (VII.) mattglänzende, schwach gelbstichige Nadelchen vom

¹⁾ Ber. 50, 911 [1917].

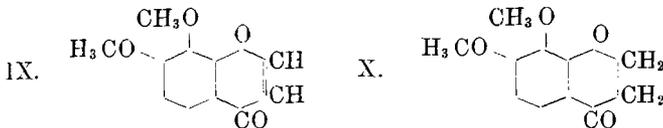


Schmp. 119—120°. Beide Verbindungen lösen sich in konz. Schwefelsäure, entsprechend ihrer Chalkon-Natur, mit schön rotoranger Farbe.

Die weiteren von uns durchgeführten synthetischen Versuche bezweckten einen Vorstoß in das Gebiet des Blauholzstoffes Hämatoxylin, dem Perkin und Robinson¹⁾, auf Grund eingehender Abbauprobe, in Anlehnung an die Brasilinformel von Pfeiffer, die Konstitution VIII zuerteilen. Wir verfahren ähnlich wie bei den



Vorarbeiten zur Synthese des Brasilins. Wir stellten uns zunächst nach der Vorschrift von David und v. Kostanecki²⁾, die wir etwas modifizierten, aus Gallacetophenon-dimethyläther und Oxalsäure-ester das 3,4-Dimethoxy-chromon (IX.) dar (Ausbeute recht gering) und reduzierten dieses Keton mit Wasserstoff bei Gegen-



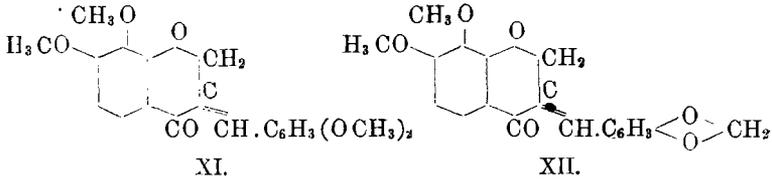
wart von Platinschwarz zu dem 3,4-Dimethoxy-chromanon (X.), welches im Gegensatz zum Chromon-Körper aus heißer wäßriger Lösung wasserfrei krystallisiert, und zwar in farblosen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 100—101°. Durch sein Oxim (Schmp. 152°) und sein Semicarbazon (Schmp. 218° unter Zers.) wurde das Dimethoxy-chromanon näher charakterisiert.

Die mit diesem Keton durchgeführten Kondensationsversuche hatten im allgemeinen positiven Erfolg. Wenig glatt verlief nur die

¹⁾ Soc. 93, 489 [1908].

²⁾ B. 36, 127 [1903].

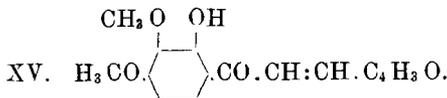
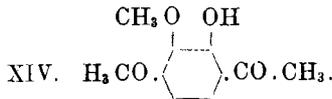
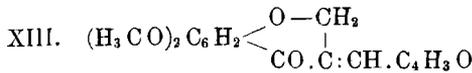
Vereinigung des Ketons mit Vanillin-methyläther. Der gesuchte Körper (XI.), Schmp. 133—134°, entstand in so geringer Menge, daß eine Analyse nicht möglich war; dagegen ließ sich das Kondensationsprodukt mit Piperonal, (XII.), welches ja ebenfalls für eine zukünftige Synthese des Hämatoxylin in Betracht kommt, in relativ guter Ausbeute erhalten. Es krystallisiert in feinen, hell-



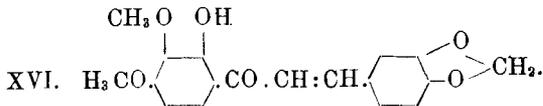
gelben Nadelchen vom Schmp. 181°, die sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv orangeroter Farbe und violetter Ablauf lösen.

Das dem Piperonal-Körper entsprechende Furfural-dimethoxy-chromanon (XIII.) besteht aus hellgelben, bei 133° schmelzenden Nadelchen, deren Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure schön orange ist.

Bei der Synthese des Dimethoxy-chromons tritt als Zwischenphase der Gallacetophenon-dimethyläther (XIV.) auf; er wurde in die beiden Kondensationsprodukte XV. und XVI. übergeführt; diese sollen zu weiteren synthetischen Versuchen in der Chromreihe dienen.



Schmp. 105°; Acetylderiv. Schmp. 92°.



Schmp. 177°; Acetylderiv. Schmp. 127°.

Die nächste Aufgabe besteht nun darin, bei den methoxylierten Benzal- und Benzyl-chromanonen den Indenring zu schließen, um so Verbindungen zu erhalten, die zu den nächsten Verwandten des Brasilins und Hämatoxylin gehören müssen.

Versuche.

1. 3.3'.4'-Trimethoxy-benzal-chromanon (V.)

Die bei der Synthese des 3-Methoxy-chromanons (IV.) als Zwischenphase auftretende Carbonsäure $\text{H}_3\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\left\langle\begin{array}{l} \text{O}-\text{C}\cdot\text{COOH} \\ \text{CO}\cdot\text{CH} \end{array}\right.$ wurde

zur Überführung in das entsprechende Chromon in Abänderung der Vorschrift von v. Kostanecki und de Ruijter de Wildt¹⁾ nicht überdestilliert, sondern einfach 15 Min. auf 280—285° erwärmt.

Zur Darstellung des 3.3'.4'-Trimethoxy-benzal-chromanons versetzt man eine Lösung von 0.3 g 3-Methoxy-chromanon und 0.3 g Vanillin-methyläther in 3 ccm Alkohol mit 1 ccm 10-proz. Natronlauge, erhitzt bis zum Sieden und läßt wieder erkalten. Aus der orangeroten Lösung scheidet sich nach einiger Zeit das Kondensationsprodukt krystallinisch ab. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol resultieren feine, fast farblose, einen Stich ins Gelbliche zeigende Nadelchen vom Schmp. 139—140°. Ausbeute an Rohprodukt etwa 23 % der Theorie. Leicht löslich in Chloroform und Eisessig, löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol und Essigäther, schwer löslich in Äther und Benzol. Konz. Schwefelsäure gibt eine schön rotorangefarbene Lösung.

7.462 mg Sbst.: 19.188 mg CO₂, 3.802 mg H₂O. — 6.661 mg Sbst.: 17.041 mg CO₂, 3.260 mg H₂O.

C₁₉H₁₈O₅. Ber. C 69.94, H 5.22.

Gef. > 70.13, 69.77, > 5.69, 5.48.

2. 3.3'.4'-Trimethoxy-benzyl-chromanon (III.)

Eine Lösung von 0.5 g 3.3'.4'-Trimethoxy-benzal-chromanon in 25 ccm Eisessig wird in einem Reduktionskolben mit 0.1 g Platinschwarz versetzt. Dann wird der Kolben gut evakuiert, mit durch Kaliumpermanganat gereinigtem, über wäßrigem Kali aufgefangenem Wasserstoff gefüllt, an einen graduierten Wasserstoff-Gasometer angeschlossen und mittels eines Elektromotors geschüttelt. Die Lösung nimmt anfangs rascher, dann langsamer Wasserstoff auf. Sobald die Reduktion beendet ist, filtriert man den Inhalt des Kolbens vom Platinschwarz ab, verdünnt mit Wasser und neutralisiert mit fester Soda. Es scheidet sich eine gelbe, harzige Masse ab, die mit Äther aufgenommen wird. Nach dem Verdunsten des mit Na₂SO₄ getrockneten Äthers hinterbleibt ein gelblicher, pulveriger Rückstand vom Schmp. 72°. Ausbeute 0.45 g aus 0.5 g Ausgangsmaterial. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol: Farblose, glänzende Nadelchen vom Schmp. 87°.

¹⁾ B. 35, 865 [1902].

Spielend leicht löslich in Chloroform und Benzol, auch löslich in Alkohol und Äther. Farbe der Lösung in konz. Schwefelsäure blaßbraunorange mit schwach rosastichigem Ablauf (wahrscheinlich ist noch eine Spur der nicht reduzierten Verbindung beigemischt).

6.865 mg Sbst.: 17.439 mg CO_2 , 3.897 mg H_2O .

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_5$. Ber. C 69.51, H 6.17.

Gef. » 69.28, » 6.35.

3. Piperonal-3-methoxy-chromanon (VI.).

Eine Lösung von 0.3 g 3-Methoxy-chromanon und 0.3 g Piperonal in 3 ccm Alkohol wird mit 2 ccm 10-proz. Natronlauge versetzt, bis zum beginnenden Sieden erhitzt und dann sich selbst überlassen. Aus der orangeroten, kalten Lösung scheidet sich nach $\frac{1}{2}$ Stunde ein gelblicher, krystallinischer Niederschlag aus, der aus wenig heißem, mit 10 % Wasser verdünntem Alkohol umkrystallisiert wird. Schwach gelbliche, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 149°. Ausbeute 22 % der Theorie. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Eisessig, Essigester, Toluol, löslich in Methyl- und Äthylalkohol. Konz. Schwefelsäure gibt eine rotorangefarbene Lösung.

8.665 mg Sbst.: 22.207 mg CO_2 , 3.461 mg H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_5$. Ber. C 69.68, H 4.52.

Gef. » 69.89, » 4.47.

4. Furfural-3-methoxy-chromanon (VII.).

Synthese aus 0.3 g 3-Methoxy-chromanon und 0.3 g frisch destilliertem Furfurol ganz analog der Darstellung des entsprechenden Piperonal-Körpers. Umkrystallisieren des Rohprodukts aus Alkohol. Fast weiße, mattglänzende Nadelchen mit einem schwachen Stich ins Gelbe. Schmp. 119—120°. Spielend leicht löslich in Chloroform und Benzol, leicht löslich in Eisessig und Methylalkohol, löslich in Äther. Konz. Schwefelsäure löst rot orangefarben.

9.777 mg Sbst.: 25.289 mg CO_2 , 4.047 mg H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_4$. Ber. C 70.31, H 4.69.

Gef. » 70.56, » 4.63.

5. 3,4-Dimethoxy-chromanon (X.).

3,4-Dimethoxy-chromon (IX.) wurde im wesentlichen nach David und v. Kostanecki¹⁾ durch Kondensation von Gallacetophenon-dimethyläther mit Oxalsäureester zum [Oxy-dimethoxy-benzoyl]-brenztraubensäureester, Umwandlung dieses Esters mit konz. Salzsäure in Dimethoxy-chromon-carbonsäureester, Verseifen des Esters mit Soda

¹⁾ B. 36, 127 [1903].

zur Carbonsäure und Abspaltung von CO_2 aus der freien Säure erhalten. Die letztere Reaktion wurde aber nicht entsprechend der David-Kostaneckischen Vorschrift (Destillation der Säure) ausgeführt; vielmehr wurde einfach die Säure 15 Min. auf etwa $285\text{--}290^\circ$ erhitzt. Ferner erwies es sich als vorteilhaft, den [Oxy-dimethoxybenzoyl] brenztraubensäureester direkt in der Reaktionsmasse auf den Dimethoxy-chromon-carbonsäureester zu verarbeiten und nicht erst zu isolieren.

Aus heißem Wasser umkrystallisiert bildet das Dimethoxy-chromon lange, dünne, seidenglänzende Nadeln eines Hydrats, die an der Luft, namentlich bei schwachem Erwärmen, allmählich verwittern, und in wasserfreiem Zustand bei $122\text{--}123^\circ$ schmelzen. Die hellgelbe Lösung in Eisessig färbt sich auf Zusatz von 70-proz. Überchlorsäure orangestichig gelb. Die Ausbeute an Chromon, berechnet auf Gallacetophenon, läßt sehr zu wünschen übrig.

Zur Überführung in das Dimethoxy-chromanon wird 1 g Dimethoxy-chromon in 15 ccm Eisessig, nach Zusatz von 0.2 g Platin-schwarz, in der weiter oben unter 2. angegebenen Weise mit Wasserstoff katalytisch reduziert. Sobald die Wasserstoff-Aufnahme beendet ist, filtriert man die Lösung vom Platinschwarz ab, verdünnt mit Wasser und neutralisiert mit fester Soda. Es scheidet sich entweder ein gelbliches Öl oder eine gelbliche, feste Masse aus. In jedem Falle nimmt man das Reaktionsprodukt mit Äther auf. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt zunächst ein Öl, welches im Vakuum-Exsiccator bald zu farblosen Krystallen erstarrt. Aus heißem Wasser umkrystallisiert: schöne glänzende, farblose Krystallblättchen vom Schmp. $100\text{--}101^\circ$, die im Gegensatz zu den Krystallen des Dimethoxy-chromons wasserfrei sind. Ein Gemisch von Dimethoxy-chromon und Dimethoxy-chromanon zeigt starke Schmelzpunktsdepression. Leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Eisessig, Benzol und Äther. Ausbeute bei der Reduktion fast quantitativ.

9.900 mg Sbst.: 22.939 mg CO_2 , 4.903 mg H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$. Ber. C 63.46, H 5.77.

Gef. » 63.19, » 5.54.

6. 3.4-Dimethoxy-chromanon-semicarbazon.

Man erhitzt eine Lösung von 0.2 g Dimethoxy-chromanon in 10 ccm Alkohol 3 Stdn. am Rückflußkühler auf gut siedendem Wasserbad mit einer Lösung von 0.3 g Semicarbazid und 0.3 g Kaliumacetat in 3 ccm Wasser. Nach dem Erkalten saugt man den weißen, nadelig-krystallinischen Niederschlag ab und krystallisiert ihn aus heißem Alkohol um. Farblose Krystallnadeln, die bei 218° unter Zersetzung

schmelzen. Leicht löslich in Eisessig und heißem Alkohol, fast unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. Ausbeute 82 % des Ketons.

2.497 mg Sbst.: 0.341 ccm N (19°, 764 mm).

$C_{12}H_{15}O_4N_3$. Ber. N 15.86. Gef. N 16.05.

7. 3.4-Dimethoxy-chromanon-oxim.

Man gibt zu einer Lösung von 0.2 g Keton in 8 ccm Alkohol eine solche von 0.2 g salzsaurem Hydroxylamin und 0.5 g wasserfreiem Natriumacetat in 0.6 g Wasser, erhitzt 4 Stdn. am Rückflußkühler, verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser und krystallisiert das abgeschiedene Reaktionsprodukt aus heißem Wasser um. Feine, lange, glänzende, farblose Nadeln vom Schmp. 152°, die sich in 10-proz. Kalilauge und in wäßriger Soda leicht auflösen. Auch leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol. Ausbeute 75 % der Theorie.

6.730 mg Sbst.: 0.352 ccm N (20°, 762 mm).

$C_{11}H_{13}O_4N$. Ber. N 6.28. Gef. N 6.11.

8. Piperonal-3.4-dimethoxy-chromanon (XII).

Man gibt zu einer siedenden Lösung von 0.4 g Dimethoxy-chromanon und 0.4 g Piperonal in 4 ccm Alkohol 3 ccm 10-proz. Natronlauge, erhitzt wieder bis zum beginnenden Sieden und läßt die orangerote Flüssigkeit erkalten. Nach 1-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur filtriert man das Reaktionsprodukt ab und krystallisiert es aus Alkohol um.

Hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 181°. Spielend leicht löslich in Eisessig und Benzol, löslich in Methyl- und Äthylalkohol, schwerer löslich in Äther. Konz. Schwefelsäure gibt eine intensiv orangerote Lösung mit violetterm Ablauf. Ausbeute 25 % der Theorie.

7.655 mg Sbst.: 18.902 mg CO_2 , 3.393 mg H_2O .

$C_{19}H_{16}O_6$. Ber. C 67.06, H 4.71.

Gef. » 67.34, » 4.96.

Die Versuche, auf entsprechende Weise das 3.4.3'.4'. Tetramethoxybenzal-chromanon darzustellen, verliefen im allgemeinen negativ. Ein positives Ergebnis hatte folgendes Experiment: Eine Lösung von 0.5 g Dimethoxy-chromanon und 0.5 g Vanillin-methyläther in 5 ccm Alkohol wurde mit 2 ccm 10 proz. Natronlauge versetzt (die Flüssigkeit färbte sich orangerot), bis zum beginnenden Sieden erhitzt und dann sich selbst überlassen. Aus der orangeroten Lösung schied sich, auch nach 3-stündigem Stehen, kein Niederschlag aus. Als nun 12 ccm Wasser hinzugefügt wurden, setzte sich innerhalb eines Tages eine gelbe, harzige Masse ab, aus der sich keine krystallinische Verbindung gewinnen ließ. Dagegen gab die Mutterlauge des Harzes bei weiterem Stehen eine Abscheidung, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol feine gelbe Krystallnadelchen vom Schmp. 133—134°

lieferte; sie lösten sich in konz. Schwefelsäure mit tief orangeroter Farbe. Offenbar lag das gesuchte Benzal-chromanon-Derivat vor; zur Analyse reichte aber die Menge nicht aus.

9. Furfural-3,4-dimethoxy-chromanon (XIII).

Man versetzt eine Lösung von 0.3 g Dimethoxy-chromanon und 0.3 g frisch destilliertem Furfurol in 3 ccm Alkohol mit 1 ccm 10-proz. Natronlauge, erhitzt bis zum beginnenden Sieden und überläßt dann die tiefrote Flüssigkeit sich selbst. Nach einstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur erstarrt die Lösung zu einem Haufenwerk von Nadelchen, die aus Alkohol umkrystallisiert werden. Hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 133°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Eisessig, Äther, löslich in Methyl- und Äthylalkohol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schön orangefarben.

9.255 mg Sbst.: 22.699 mg CO₂, 4.318 mg H₂O.
 C₁₆H₁₄O₅. Ber. C 67.13, H 4.90.
 Gef. » 66.89, » 5.22.

10. Piperonal-gallacetophenon-dimethyläther (XVI).

Man versetzt eine warme Lösung von 1 g Gallacetophenon-dimethyläther und 0.8 g Piperonal in 6 g Alkohol mit 1 ccm warmer 50-proz. Natronlauge, erwärmt 10 Minuten auf dem Wasserbad und läßt einen Tag bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Die abgeschiedene braune Masse wird abfiltriert und das rotbraune Filtrat in essigsäure-haltiges Wasser gegossen, worauf sich ein flockiger Niederschlag absetzt. Nachdem die braune Masse zur Zersetzung von etwa beigemischem Natriumsalz mit verdünnter Essigsäure behandelt worden ist, wird sie im Gemisch mit Fällung II aus Eisessig umkrystallisiert.

Tiefgelbe Nadeln vom Schmp. 178°. In der Wärme leicht löslich in Eisessig, löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Konz. Schwefelsäure gibt eine blutrote Lösung mit orangerotem Ablauf. Mit 70-proz. wäßriger Überchlorsäure erhält man ein dunkelviolettes, krystallinisches Perchlorat. Ausbeute etwa 45 % der Theorie.

8.795 mg Sbst.: 21.320 mg CO₂, 4.000 mg H₂O.
 C₁₈H₁₆O₆. Ber. C 65.85, H 4.88.
 Gef. » 66.11, » 5.09.

Durch Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid und etwas wasserfreiem Natriumacetat auf dem Wasserbad läßt sich das Oxy-keton leicht acetylieren. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet das Acetylderivat gelbe, durchsichtige Krystallblättchen vom Schmp. 127°, die sich in konz. Schwefelsäure blutrot lösen.

9.240 mg Sbst.: 22.054 mg CO₂, 4.174 mg H₂O.
 C₂₀H₁₈O₇. Ber. C 64.86, H 4.86.
 Gef. » 65.08, » 5.05.

11. Furfural-gallacetophenon-dimethyläther (XV).

Man fügt zu der schwach erwärmten Lösung von 1 g Gallacetophenon-dimethyläther und 0.5 g frisch destilliertem Furfurof in 6 g Alkohol 1 ccm 50-proz. heißer Natronlauge, erwärmt die tiefrote Mischung 20 Minuten lang auf dem Wasserbad und gießt sie nach eintägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur in essigsäurehaltiges Wasser. Es scheiden sich braungelbe Flocken ab, die abgesaugt, auf Ton getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert werden. Braunstichig goldgelbe, flache Nadeln bis Blättchen vom Schmp. 105° Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist zunächst orange-farben, wird aber bald grün. Ausbeute 40 % der Theorie.

9.110 mg Sbst.: 21.852 mg CO₂, 4.215 mg H₂O.
 C₁₅H₁₄O₅. Ber. C 65.69, H 5.11.
 Gef. » 65.41, » 5.18.

Der Körper wurde mit Essigsäure-anhydrid und wasserfreiem Natriumacetat auf die übliche Weise acetyliert. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet das Acetylderivat bräunliche, durchsichtige, tafelförmige Krystalle vom Schmp. 92°.

7.521 mg Sbst.: 17.804 mg CO₂, 3.380 mg H₂O.
 C₁₇H₁₆O₆. Ber. C 64.56, H 5.06.
 Gef. » 64.55, » 5.02.

Rostock und Karlsruhe, im April 1920.

111. Karl Freudenberg: Über Gerbstoffe, 4.: Daniel Peters: Hamamel-Tannin (II).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 26. März 1920.)

Die vor Jahresfrist mitgeteilte erste Untersuchung¹⁾ des in der Überschrift genannten krystallinischen Gerbstoffs hat ergeben, daß er die esterartige Verbindung von 2 Molekülen Gallussäure mit einem neuen, den Hexosen nahestehenden Zucker ist. Bei dem Versuch, die Gallussäure durch heiße Mineralsäuren vom Zucker abzulösen, war dieser stark in Mitleidenschaft gezogen worden; deshalb wurde

¹⁾ B. 52, 177 [1919].