

Da die Versuchsdaten der Bestimmungen am Chinon und *m*-Xylochinon in Chinolin nicht in den Rahmen der Tabelle passen, seien sie hier vorweg mitgeteilt.

Konstanten des Chinolins:  $d_4^{14.7} = 1.0959$ . —  $n_D = 1.62051$ ,  $n_{110} = 1.62936$ ,  $n_B = 1.65162$ ,  $n_\gamma = 1.67262$  bei  $14.7^\circ$ .

13.271-proz. Lösung von Chinon in Chinolin:  $d_4^{15.9} = 1.1068$ . —  $n_D = 1.61095$ ,  $n_{110} = 1.61950$  bei  $15.9^\circ$ .

Ber. für  $C_6H_4O_2 \cdot \frac{1}{2}$ :  $M_D = 26.60$ ,  $M_D = 26.80$ . Gef.  $M_D = 28.87$ ,  $M_D = 29.16$ .

$EM_D = + 2.27$ ,  $EM_D = + 2.36$ .

21.952-proz. Lösung von *m*-Xylochinon in Chinolin:  $d_4^{15.2} = 1.1025$ . —  $n_D = 1.60118$ ,  $n_{110} = 1.60933$  bei  $15.2^\circ$ .

Ber. für  $C_8H_8O_2 \cdot \frac{1}{2}$ :  $M_D = 35.79$ ,  $M_D = 36.03$ . Gef.  $M_D = 37.47$ ,  $M_D = 37.81$ .

$EM_D = 1.68$ ,  $EM_D = + 1.78$ .

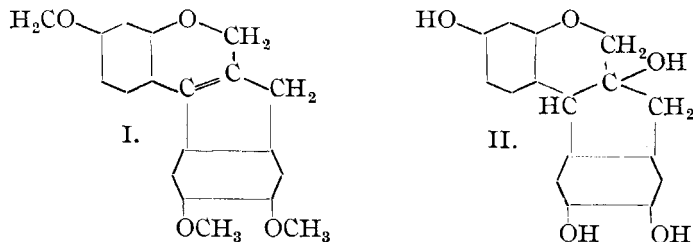
Marburg, Chemisches Institut.

### 380. P. Pfeiffer und H. Oberlin:

#### Über die Synthese eines Trimethyl-anhydro-brasilins. (V. Mitteilung zur Brasilin- und Hämatoxylin-Frage).

Vorgetragen in der Bonner Chemischen Gesellschaft am 20. Juni 1927; eingegangen am 4. August 1927.)

In der letzten Mitteilung<sup>1)</sup> haben wir die Synthese des Schall-Dralleschen Abbauproduktes des Brasilins, also des 7-Oxy-chromonols, beschrieben. Heute wollen wir über die Synthese des Trimethyl-anhydro-brasilins (I) berichten, einer Verbindung, die in ihrer Konstitution dem Brasilin des Rotholzes (II) schon recht nahe steht und zahlreiche interessante Umwandlungen ermöglicht, die hoffentlich zur Synthese des Brasilins selbst führen.

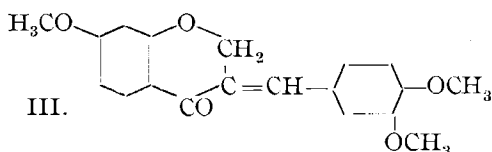


Unser synthetisches Trimethyl-anhydro-brasilin ist identisch mit dem schon vor längerer Zeit durch Oxydation und nachfolgende Reduktion aus dem Trimethyl-brasilin erhaltenen Trimethyl-desoxy-brasilin, dessen Konstitution bisher noch unbekannt war. Durch Oxydation ließ es sich in die Perkin-Robinsonschen Trimethyl-isobrasileinsalze überführen, für die so eine neue Synthese vorliegt.

Als Ausgangsprodukt für unsere Untersuchung diente das 3',4'-Dimethoxybenzal-7-methoxy-chromanon (III), ein Kondensationsprodukt des Vanillin-methyläthers mit dem 7-Methoxy-chromanon. Pfeiffer

<sup>1)</sup> P. Pfeiffer, H. Oberlin und E. Konermann, B. 58, 1947 [1925].

und Emmer<sup>2)</sup> hatten diese Verbindung durch Reduktion der Doppelbindung mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platin in das zugehörige Dihydroprodukt übergeführt, welches nach ihnen farblose, glänzende Nadelchen vom Schmp. 87<sup>o</sup> bildet.



Als einige Zeit später Perkin, Ray und Robinson<sup>3)</sup> die Benzalverbindung ebenfalls reduzierten, und zwar mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium, wobei sowohl die Absättigung der Doppelbindung wie auch die Reduktion der Ketogruppe zu  $-\text{CH}_2-$  erfolgte, erhielten sie eine Verbindung, die bei 96–97<sup>o</sup> schmilzt. Ihre Vermutung, daß das Pfeiffer-Emmersche Reduktionsprodukt mit dem ihrigen identisch, die Reduktion also weiter gegangen sei, als Pfeiffer und Emmer annehmen, ist aber nicht zutreffend<sup>4)</sup>. Der Katalysator Platin erlaubt, den Reduktionsvorgang bei der gesuchten Zwischenphase festzuhalten.

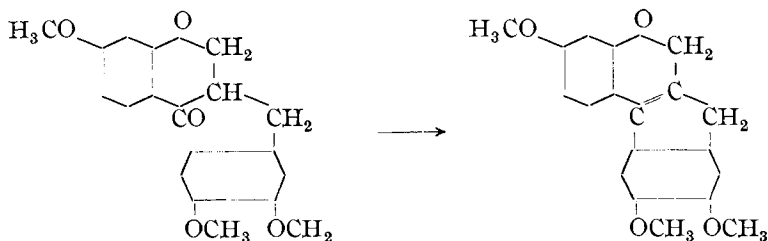
Wir haben eine noch vorhandene Probe des Pfeiffer-Emmerschen reduzierten Ketons nachanalysiert und die vorliegenden Angaben bestätigt gefunden. Auch gelang es uns, die Verbindung in ein Oxim überzuführen (Schmp. 143,5–144,5<sup>o</sup>) und aus diesem wieder zu regenerieren. Das so über das Oxim erhaltene Keton, welches mit konz. Schwefelsäure überhaupt keine Farbenreaktion mehr gibt, schmilzt bei 90–90,5<sup>o</sup>, also nur wenig höher als das Pfeiffer-Emmersche, durch bloßes Umkrystallisieren gereinigte Produkt.

Versuche des einen von uns, aus dem Hydro-keton durch Ringschluß zu nahen Verwandten des Brasilins zu gelangen, sind schon seit längerer Zeit im Gange, doch waren die Resultate zunächst wenig verlockend. Es wurde daran gedacht, den gesuchten Ringschluß dadurch zu erzielen, daß das Hydro-keton zum entsprechenden Alkohol reduziert und dieser dann mit wasser-abspaltenden Mitteln behandelt wurde. Als nun Modellversuche mit einfacher gebauten Substanzen nicht zum Ziel führten, wollten wir ein Bromatom in den Dimethoxy-benzylrest einführen und dann das Brom-keton mit Magnesium behandeln (Grignardsche Reaktion unter Ringschluß). Modellversuche versagten wiederum, so daß jetzt zur direkten Abspaltung von Wasser aus dem Hydro-keton übergegangen wurde, obgleich vor Jahren ausgeführte Vorversuche nicht sehr vielversprechend verlaufen waren. Gleich der erste Versuch führte diesmal zum Ziel. Als wir das Hydro-keton in Benzol-Lösung mit Phosphorpentoxyd erwärmten, trat die gewünschte Wasser-Abspaltung ein, und es entstand eine in fast farblosen Nadelchen krystallisierende Verbindung vom Schmp. 167–170<sup>o</sup> (unt. Zers.), der die Konstitutionsformel (I) zukommen mußte, falls keine Umlagerung erfolgt war:

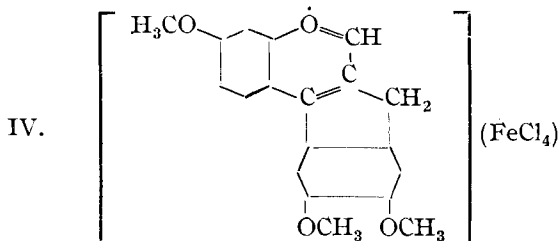
<sup>2)</sup> P. Pfeiffer und H. J. Emmer, B. **53**, 948 [1920].

<sup>3)</sup> W. H. Perkin, J. N. Ray und R. Robinson, Journ. chem. Soc. London **1926**, 941.

<sup>4)</sup> Nach brieflicher Mitteilung haben Perkin und Robinson inzwischen ebenfalls das Dihydroprodukt erhalten.



Die von uns für das Wasser-Abspaltungsprodukt aufgestellte Formel wird nun dadurch ganz erheblich gestützt, daß wir die Verbindung durch Oxydation mit Eisenchlorid-Hydrat in Eisessig-Lösung in das Trimethyl-isobrasilein-Salz (IV) überführen konnten, ein Pyryliumsalz, dessen Synthese und Konstitutions-Erforschung wir Perkin und seinen Mitarbeitern<sup>5)</sup> verdanken. Der direkte Vergleich unseres Oxydationsproduktes mit einer in freundlichster Weise von Perkin und Robinson zur Verfügung gestellten Probe ihres Trimethyl-isobrasilein-Salzes ergab völlige Identität.



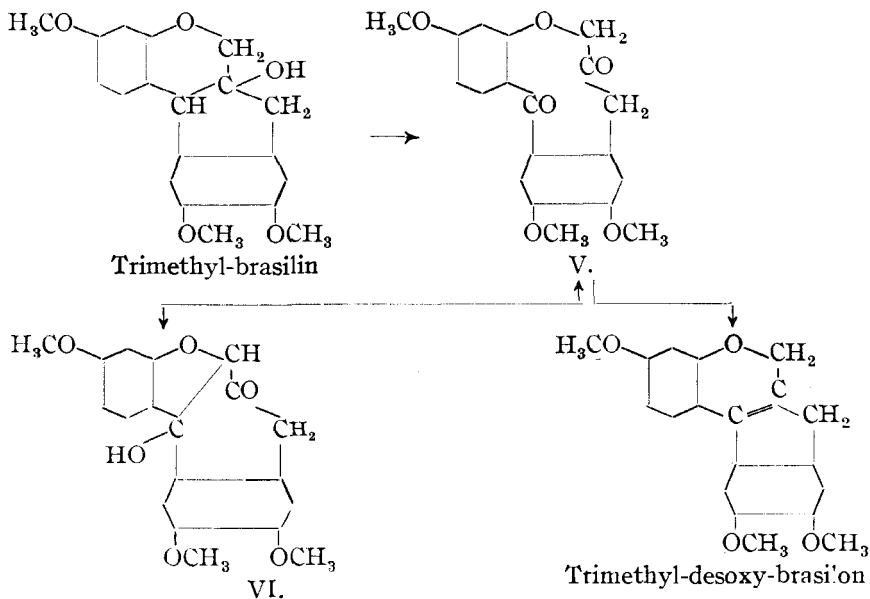
Bei der Durchsicht der Brasilin-Literatur auf Verbindungen, die bisher aus natürlichem Brasilin erhalten worden sind, stellte sich nun die überraschende Tatsache heraus, daß schon längst ein Abwandlungsprodukt des Brasilins von der empirischen Zusammensetzung und den Eigenschaften unseres Trimethyl-anhydro-brasilins bekannt war, das sog. Trimethyl-desoxy-brasilon,  $C_{19}H_{18}O_4$ , welches durch Oxydation des Trimethyl-brasilins zum Trimethyl-brasilon und Reduktion dieses Ketons mit Phenyl-hydrazin erhalten worden war.

Unsere Vermutung, daß das synthetische Trimethyl-anhydro-brasilin und das Trimethyl-desoxy-brasilon identisch seien, wurde zur Gewißheit erhoben, als wir durch das Entgegenkommen von Perkin und Robinson die Möglichkeit hatten, beide Verbindungen direkt miteinander zu vergleichen. Aussehen, Schmelzpunkt, Art des Schmelzens und die Farbenreaktionen waren völlig identisch. Auch zeigte eine Mischprobe beider Verbindungen keine Depression. Daß es uns möglich war, das Trimethyl-desoxy-brasilon mit Eisenchlorid zum Trimethyl-isobrasilein-Salz zu oxydieren, ist danach ohne weiteres verständlich.

Für das Trimethyl-desoxy-brasilon ist bisher noch keine brauchbare Konstitutionsformel aufgestellt worden. Durch seine Identität mit dem

<sup>5)</sup> P. Engels, W. H. Perkin und R. Robinson, Journ. chem. Soc. London **93**, 1150 [1908]; H. C. Crabtree und R. Robinson, Journ. chem. Soc. London **113**, 872 [1918].

synthetischen Trimethyl-anhydro-brasilin ist die Konstitutionsfrage jetzt erledigt. Seine Bildung durch Reduktion des Trimethyl-brasilons, des Oxydationsproduktes des Trimethyl-brasilins, ist dann einfach zu verstehen, wenn wir für das Trimethyl-brasilon, welches nach Perkin die Formel VI besitzt, auch die tautomere Nebenformel V in Betracht ziehen; eine Verbindung dieser Formel V nimmt Perkin als Zwischenphase bei der Oxydation des Trimethyl-brasilins an:



Das Trimethyl-anhydro-brasilin wird eingehend weiter untersucht; auch sind Versuche im Gange, die entsprechende Verbindung in der Hämatoxylin-Reihe zu synthetisieren.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1. 3'.4'-Dimethoxybenzyl-7-methoxy-chromanon.

Pfeiffer und Emmer<sup>6)</sup> erhielten diese Verbindung, als sie 3'.4'-Di-, methoxybenzal-7-methoxy-chromanon in Eisessig-Lösung mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platin reduzierten. Nach ihnen bildet das Reduktionsprodukt farblose, glänzende Nadelchen vom Schmp. 87°, die sich in konz. Schwefelsäure blaß-braunorange mit schwach rosa-stichigem Ablauf lösen.

Die Wiederholung der Analyse eines Emmerschen Präparates bestätigte die von Pfeiffer und Emmer aufgestellte Formel.

6.613 mg Sbst.: 16.862 mg CO<sub>2</sub>, 3.721 mg H<sub>2</sub>O. — 6.148 mg Sbst.: 15.643 mg CO<sub>2</sub>, 3.485 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 69.48, H 6.14. Gef. C 69.54, 69.39, H 6.30, 6.34.

Die Verbindung wurde nun von neuem dargestellt, in ihr Oxim übergeführt und aus dem Oxim wieder regeneriert. Bei der Reduktion des Benzalkörpers wurden auf 1 g Substanz 40–50 ccm Eisessig und 0.20 g Platin-

<sup>6)</sup> P. Pfeiffer und J. H. Emmer, B. 53, 948 [1920].

mehr genommen. Sobald stark 2 Wasserstoffatome pro Molekül addiert waren, ging die weitere Wasserstoff-Aufnahme nur noch sehr langsam vor sich. Die folgende Tabelle zeigt das sehr schön. (Die berechnete Menge Wasserstoff beträgt rund 73 ccm.)

Zeiten	absorbierter Wasserstoff (in ccm)	absorbierter Wasserstoff (pro 10 Min.)
15 Min.	10	6.7
15 „	5	3.3
30 „	10	3.3
30 „	6	2.0
75 „	14	0.19
85 „	13	0.15
110 „	12	0.11
60 „	5	0.083
40 „	2	0.050

Die Ausbeute an Rohprodukt vom Schmp. 85–89° betrug 0.70 g = 70% d. Th. 2-maliges Umkrystallisieren aus Ligroin ergab in einer Ausbeute von 0.05 g farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 90–90.5°, die sich in konz. Schwefelsäure mit sehr schwacher Rosafärbung lösten. Das Produkt war nach seinem Aussehen, seinem Schmelzpunkt und der Schmelzprobe eines Gemisches identisch mit der Pfeiffer-Emmerschen Verbindung. Das bestätigte auch die Analyse.

6.837 mg Sbst.: 16.480 mg CO<sub>2</sub>, 3.841 mg H<sub>2</sub>O. — Gef. C 69.73, H 6.29.

Oxim: 0.2 g Sbst. werden mit 0.12 g salzsaurem Hydroxylamin, 0.15 g Natriumacetat und 5 ccm 90-proz. Alkohol 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann wird mit Wasser verdünnt und der Niederschlag aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute an Rohprodukt 86% d. Th. Das reine Oxim bildet glänzende, flache, farblose Nadelchen vom Schmp. 143.5–144.5°, die in wäßriger Natronlauge sehr schwer löslich sind. Unlöslich in kaltem und warmem Wasser, löslich in Äther und Alkohol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist völlig farblos.

7.199 mg Sbst.: 0.265 ccm N (21°, 750 mm). — C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. N 4.08. Gef. N 4.22.

Zur Spaltung wurde eine Lösung von 0.08 g Oxim in 5 ccm Eisessig mit 10 ccm heißer, 10-proz. Schwefelsäure versetzt und das Ganze 20 Min. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsflüssigkeit mit Wasser auf etwa 25 ccm verdünnt, worauf nach kurzem Stehen ein farbloser, krystallinischer Niederschlag ausfiel, der im Vakuum-Exsiccator getrocknet wurde. Farblose, mikroskopische Nadelchen vom Schmp. 89.5° bis 93°. 2-mal aus Ligroin umkrystallisiert, bildet das regenerierte Keton farblose, glänzende Nadelchen vom Schmp. 90–90.5°. Die Mischprobe mit einer bei 87–89° schmelzenden Probe des Ketons schmolz bei 88–89°. Mit konz. Schwefelsäure zeigte das über das Oxim gereinigte Keton keine Halochromie mehr.

## 2. Trimethyl-anhydro-brasilin (I).

Man versetzt in einem mit Rückflußkühler verbundenen und durch ein Phosphorpentoxyd-Rohr vor Luft-Feuchtigkeit abgeschlossenen Erlenmeyer-Schliffkölbchen eine Lösung von 0.5 g Trimethoxybenzylchromanon in 25 ccm absol. Benzol mit etwa 5 Messerspitzen voll Phos-

phorpentoxyd und schüttelt gut durch. Das eingetragene Phosphor-pentoxyd färbt sich zunächst rosa und wird mit der Zeit blau. Kocht man nun den Kolbeninhalt auf dem Wasserbade, so schlägt die Farbe des Phosphor-pentoxyds bzw. der an diesem adsorbierten Substanz nach rotbraun um. Nach 10 Min. langem Kochen fügt man wieder etwas Phosphor-pentoxyd hinzu und wiederholt diese Operation noch 2-mal. Nachdem man so das Reaktions-gemisch 40 Min. gekocht hat, gießt man den ganzen, gut gekühlten Kolben-inhalt auf Eis und überschichtet das Gemisch mit etwa 400 ccm Äther. Sobald das Eis geschmolzen ist, trennt man die Äther-Benzol-Schicht von der vorher schwach alkalisch gemachten wäßrigen Schicht ab, schüttelt sie mehrere-male mit Wasser aus und trocknet sie über wasser-freiem Natriumsulfat. Nach dem Abdampfen des Äthers bläst man das Benzol in offener Schale in der Kälte ab.

Es hinterbleibt ein von Öl durchtränktes, bräunliches Krystallpulver, welches zur Entfernung der harzigen Bestandteile mit wenig Äther angerührt wird, wobei nur das Öl in Lösung geht. Gießt man nun das Ganze auf Ton, so bleibt ein graues, krystallinisches Pulver zurück, das im Vakuum-Ex-siccator getrocknet wird. Die Ausbeute an Rohprodukt, welches unter starker Bräunung bei 162—165° unt. Zers. schmilzt, beträgt 0.23 g = 49% d. Th. Aus Alkohol umkrystallisiert: Fast farblose Nadelchen vom Schmp. 167—170° (unt. Zers.); Ausbeute an reiner Verbindung 0.20 g = 43% d. Th.

Die in Chloroform spielend leicht lösliche Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure zu einer dunkelorange-farbenen Flüssigkeit, die beim Er-wärmen gelbe Fluoreszenz zeigt. Mit starker Salpetersäure gibt sie eine intensiv purpurrote Lösung. Erhitzt man sie an der Luft mit wäßriger Mineralsäure oder verd. Essigsäure, so entstehen schwach gelb gefärbte Lösungen, die stark grün fluorescieren (Bildung von Trimethyl-isobrasilein-Salzen).

7.463 mg Sbst.: 20.036 mg CO<sub>2</sub>, 3.918 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 73.52, H 5.85. Gef. C 73.24, H 5.88.

Eine Verbindung der gleichen empirischen Zusammensetzung C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> ist seiner-zeit als Abwandlungsprodukt des natürlichen Brasilins von Gilbody und Perkin<sup>7)</sup> (1902), sowie von Herzig und Pollak<sup>8)</sup> (1905) beschrieben worden; sie hat den Namen Trimethyl-desoxy-brasilon erhalten. Mit diesem Produkt, dessen Schmelzpunkt von Gilbody und Perkin zu 168—170° (korr.), von Herzig und Pollak zu 165—168° (unter Bräunung) angegeben sind, hat sich unsere synthetische Verbindung als völlig identisch erwiesen. Das ergibt sich aus einem direkten Vergleich unserer Verbindung mit einem uns in freundlichster Weise von Perkin und Robinson zur Verfügung ge-stellten Präparat von Trimethyl-desoxy-brasilon. Die beiden Präparate haben das gleiche Aussehen und zeigen die gleichen Löslichkeits-Verhältnisse; auch stimmen sie in allen Farbenreaktionen (siehe oben) völlig überein. Die übersandte Probe schmolz nach dem Umkrystallisieren bei 165—168° (unt. Zers.), unser Produkt bei 167—170° (unt. Zers.); der Schmelzpunkt der Mischprobe lag bei 165.5—169°.

### 3. Eisenchlorid-Doppelsalz des Trimethyl-isobrasilein-chlorids (IV).

Man versetzt in einem kleinen Erlenmeyer-Kölbchen 0.05 g des synthetischen Trimethyl-anhydro-brasilins mit 4 ccm einer verd. Lösung von Eisenchlorid-Hydrat in Eisessig. Ein Teil der Substanz löst sich bald mit

<sup>7)</sup> Journ. chem. Soc. London **81**, 1046 [1902].

<sup>8)</sup> B. **38**, 2166 [1905].

intensiv carminroter Farbe auf. Kocht man nun kurze Zeit, so geht die Farbe in rotbraun über, und es scheiden sich schon in der Wärme braune Kryställchen des gesuchten Eisenchlorid-Doppelsalzes aus, die man nach 1-stdg. Stehen bei gewöhnlicher Temperatur absaugt. Zur Reinigung krystallisiert man die mikroskopisch kleinen, rötlich-braunen Nadelchen aus eisenchloridhaltigem Eisessig um. Das Salz bildet so rotbraune, glänzende Nadelchen. Ausbeute an Rohprodukt 0.06 g, an reinem Salz 0.04 g.

Ein Eisenchlorid-Doppelsalz mit ganz denselben Eigenschaften entsteht auf gleichem Wege aus dem von Perkin und Robinson zur Verfügung gestellten Trimethyl-desoxybrasilon.

6.048 mg Sbst.: 0.955 mg  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 5.947 mg Sbst.: 9.806 mg  $\text{CO}_2$ , 1.926 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{Cl}_4\text{Fe}$ . Ber. Fe 11.02, C 44.98, H 3.38. Gef. Fe 11.04, C 44.97, H 3.62.

Dieses Eisenchlorid-Doppelsalz erwies sich als völlig identisch mit einer uns von Perkin und Robinson freundlichst zur Verfügung gestellten Probe des von Engels, Perkin und Robinson<sup>9)</sup> und von Crabtree und Robinson<sup>10)</sup> dargestellten Eisenchlorid-Doppelsalzes des Trimethyl-isobrasileinchlorids. Beim Umkrystallisieren aus eisenchloridhaltigem Eisessig unter raschem Abkühlen der Lösungen scheiden sich in beiden Fällen mikroskopisch kleine, miteinander verwachsene Nadelchen aus, die in der Farbe und der Art der Ausbildung und Verwachsung unter dem Mikroskop das gleiche Bild liefern. Beide Salze lösen sich kaum in kaltem Alkohol; in der Wärme tritt grüne Fluoreszenz auf, die auf Zusatz von Benzol sofort verschwindet. In Wasser lösen sich beide Salze mit gelber Farbe und stark grüner Fluoreszenz; auf Zusatz von Natriumacetat-Lösung verschwindet in beiden Fällen die Fluoreszenz, um beim Ansäuern wieder zurückzukehren. Beim Versetzen mit starker Salpetersäure geben beide Salze intensiv rote Lösungen mit sehr starker grüner Fluoreszenz, die nach einiger Zeit verblassen. Schmilzt man die Substanzen auf einem Spatel, so tritt nach dem Abkühlen und Erstarren starke grüne Oberflächenfarbe auf.

Die Substanz von Perkin und Robinson färbt sich ab 180° dunkel und schmilzt unt. Zers. bei 209–210°; unser synthetisches Produkt wird ebenfalls bei 180° dunkel und schmilzt unt. Zers. bei 205–212°. Die Mischprobe zeigt den Schmp. 203–210° unt. Zers.

Bonn, Chemisches Institut der Universität, im August 1927.

### 381. Rudolf Pummerer und Hermann Miedel: Die Methoden zur Reindarstellung des Kautschuk-Kohlenwasserstoffs.

[3. Mitteilung<sup>1)</sup>; aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 15. August 1927.)

Bei wissenschaftlichen Untersuchungen des Kautschuks besteht die nächstliegende und bisher von vielen Forschern zu wenig beachtete Aufgabe darin, den Kautschuk-Kohlenwasserstoff bzw. die verschiedenen, etwa vor-

<sup>9)</sup> Journ. chem. Soc. London **93**, 1150 [1908].

<sup>10)</sup> Journ. chem. Soc. London **113**, 872 [1918].

<sup>1)</sup> 1. Mitt.: Pummerer und Burkard, B. **55**, 3458 [1922]; 2. Mitt.: A. **438**, 284 [1924].