

(31.1 mg), mit 50 mg Diphenyl-carbaminsäurechlorid und 0.05 ccm Pyridin $2\frac{1}{2}$ Std. auf dem siedenden Wasserbade erhitzt, mit Wasser verdünnt und mit Wasserdampf destilliert. Der nichtflüchtige Anteil wurde ausgeäthert, der Äther mit NaCl getrocknet und der Rückstand bei 0.02 mm und 140—150° (Luftbad) destilliert (31 mg). Nach dem Umlösen aus Alkohol-Wasser lag der Schmp. bei 80—81°. Im Gemisch mit synthet. Geranyl-diphenylurethan (Schmp. 80—81°) trat keine Schmp.-Depression ein.

3.565 mg Sbst.: 10.400 mg CO₂, 2.490 mg H₂O.

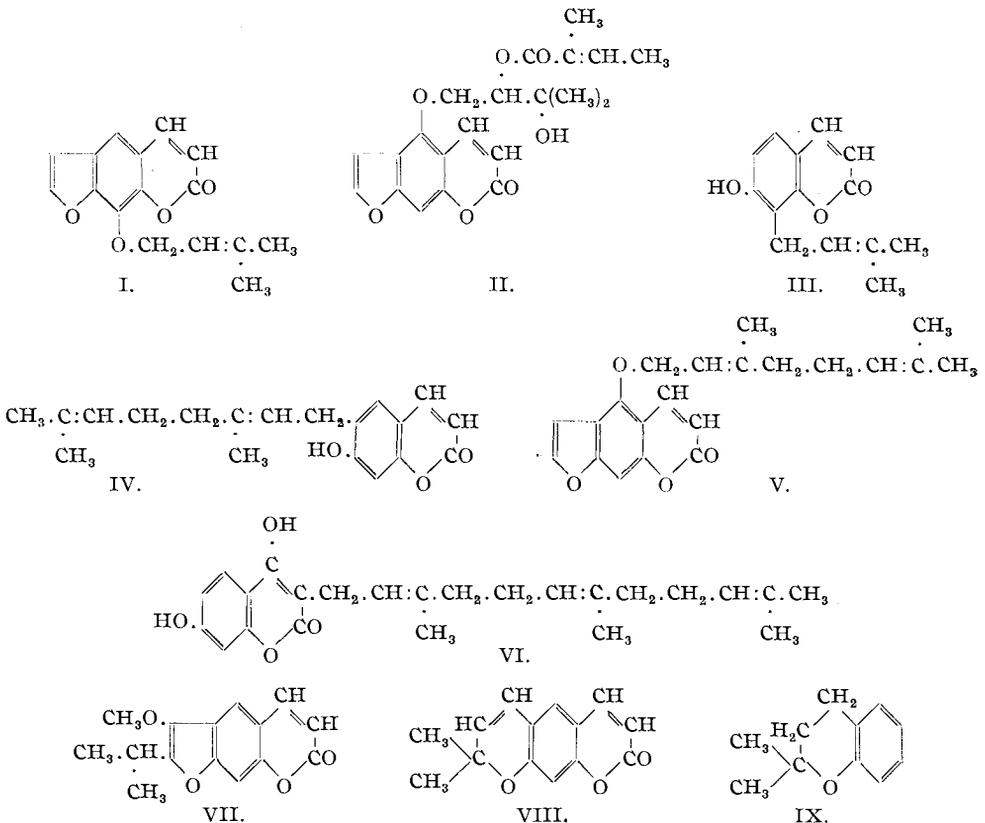
C₂₃H₂₇O₂N. Ber. C 79.03, H 7.79. Gef. C 79.56, H 7.81.

388. Ernst Späth und Walter Močnik: Synthesen des Dihydroxanthyletins (XXXV. Mitteil. über natürliche Cumarine).

[Aus d. II. Chem. Laborat. der Universität Wien.]

(Eingegangen am 11. Oktober 1937.)

Die Betrachtung der Konstitutionsbilder vieler natürlicher Cumarine, von denen hier als typische Beispiele nur Imperatorin (I), Ostruthol (II), Osthenol (III), Ostruthin (IV), Bergamottin (V), Ammoresinol (VI), Peucedanin (VII) und Xanthyletin (VIII) angeführt werden sollen, veranlaßte uns anzunehmen, daß das Isopren an dem Aufbau dieser Verbindungen in irgendeiner Weise beteiligt ist¹⁾.



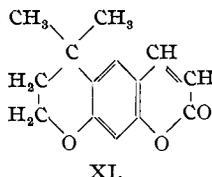
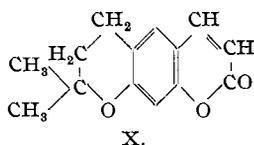
¹⁾ E. Späth, B. **70** (A), 83 [1937].

In allen diesen Verbindungen ist zwanglos die Gruppe des Isoprens ein oder mehrere Male, teils an O, teils an C gebunden, herauszulesen. Es schien daher interessant und für die Beurteilung der Entstehung vieler solcher Naturstoffe im Pflanzenorganismus von Wichtigkeit, die Einwirkung des Isoprens selbst auf gewisse Cumarine kennenzulernen, welche zur Entstehung der bekannten und in ihrer Konstitution aufgeklärten Cumarine Anlaß geben können.

Da alle komplizierten natürlichen Cumarine, soweit bisher ihre Struktur ermittelt wurde, in der Stellung 7 des Cumarinkomplexes mit Sauerstoff substituiert sind¹⁾, schien uns das Umbelliferon das gegebene Ausgangsmaterial für unsere Versuche. Über die Umsetzung von Isopren mit Phenolen liegt eine Untersuchung von L. Claisen²⁾ vor, in welcher gezeigt wird, daß unter dem Einfluß bestimmter Stoffe bei höherer Temperatur Isopren mit einfachen Phenolen kondensiert wird. Im Fall des Phenols stellte Claisen fest, daß das Reaktionsprodukt 2.2-Dimethyl-chroman (IX) enthält.

Wir ließen Isopren auf Umbelliferon in verschiedenen Lösungsmitteln bei Gegenwart verschiedener Kondensationsmittel unter Anwendung verschiedener Temperaturen und Reaktionszeiten einwirken und konnten dabei feststellen, daß die beiden Partner nur schwierig miteinander kondensierbar sind. Wie wir schon öfter beobachtet haben, ist eben die Reaktionsfähigkeit der phenolischen Hydroxylgruppen in Oxy-cumarinen zumeist wesentlich geringer als bei einfachen Phenolen. Wir mußten zufrieden sein, als wir in Eisessiglösung bei Gegenwart von Sublimat und einer Spur Jod in der im Versuchsteil näher beschriebenen Weise etwa 1—2% der theoretischen Ausbeute an einer wohldefinierten Verbindung erhielten. Ein beträchtlicher Teil von Kondensationsprodukten, die auch Cumarine vorstellten und schwer trennbar waren, blieb in den Mutterlaugen. Wir werden später auf diese Verbindungen zurückkommen.

Die erhaltene einheitliche Verbindung zeigte den Schmp. 125° und besaß die Zusammensetzung $C_{14}H_{14}O_3$. Dies entspricht tatsächlich der Addition von Isopren an Umbelliferon. Im Prinzip waren nun für die Konstitution dieser Verbindung viele Möglichkeiten denkbar. Es konnte nämlich nach Art des Osthensols (III) der ungesättigte Rest des Isoprens in Stelle 8 (oder 6) eintreten, was also zu einem phenolischen Cumarin geführt hätte. Ebenso war es möglich, daß der ungesättigte Rest als Äther, vergleichbar mit dem Imperatorin (I) addiert wurde. Schließlich mußte auch mit Cyclisierung gerechnet werden, die einen Isopropylcumarinring oder einen Dimethylchromanring, ähnlich dem Peucedanin (VII) bzw. dem Xanthyletin (VIII) liefern konnte. Bei der zuletzt genannten Kondensation war von vornherein nicht zu entscheiden, ob der Ringschluß nach 6 oder 8 erfolgt. Außerdem war wegen des unsymmetrischen Baues des Isoprens mit 2 Anlagerungsmöglich-

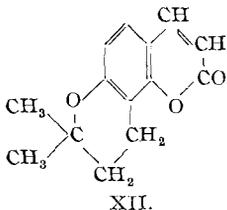


²⁾ B. 54, 200 [1921]; Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 14, 496 [1920]; Dtsch. Reichs-Pat. 374142, Kl. 12 o.

keiten zu rechnen. Wir führen diese für den Fall der Chromanbildung näher aus durch die Formeln X (2,2-Dimethyl-chromanocumarin) und XI (4,4-Dimethyl-chromanocumarin).

In allen Fällen, in welchen ein ungesättigter Isoprenrest im Kondensationsprodukt vorhanden war, mußte eine eventuelle Verlagerung der Doppelbindung in Betracht gezogen werden, wodurch wieder neue Isomere zu erwarten waren.

Da unsere Verbindung vom Schmp. 125° keine phenolische Natur aufwies, war eine Formel nach Art des Osthensols ausgeschlossen. Unter den zahlreichen übrigen Möglichkeiten zogen wir zunächst die in Betracht, welche analog der Claisenschen Reaktion bei einfachen Phenolen zu 2,2-Dimethylchroman-Derivaten geführt hatten. In diesem Falle waren noch zwei Isomere, nämlich X und XII, denkbar.



A. Robertson³⁾ hat vor etwa 1 Jahr einen Naturstoff aus *Xanthoxylum americanum* Mill. beschrieben, das Xanthyletin, und ihm auf Grund seiner schönen Versuche die Konstitution VIII zugeschrieben. Diese Verbindung war für uns

deshalb besonders interessant, weil ihr Dihydroderivat, dem Robertson die Formel X zuschreibt, denselben Schmp. 125° besitzt, den unser aus Umbelliferon und Isopren erhaltenes Cumarin aufweist. Da ferner unser synthetisches Produkt bei der Hydrierung eine bei 158° schmelzende Hydroverbindung (Aufnahme von 2 H-Atomen) liefert und auch das Tetrahydro-xanthyletin nach Robertson bei 156° schmilzt, darf man als sicher annehmen, daß unsere synthetische Verbindung mit dem Dihydro-xanthyletin identisch ist.

Für unsere synthetische Verbindung war immerhin noch zwischen den Formeln X und XII zu unterscheiden, indem im einen Fall der Ringschluß nach 6, im andern nach 8 eingetreten sein konnte. Die Entscheidung darüber haben wir durch eine zweite Synthese des Dihydro-xanthyletins erbracht.

Als Ausgangsmaterial diente uns das 3,4-Dihydro-umbelliferon. Dieses wollen K. H. Bauer und F. Schoder⁴⁾ aus 4,7-Dioxy-cumarin durch Reduktion nach 2 Methoden erhalten haben und beschreiben es als eine bei 252° unt. Zers. schmelzende Verbindung. Im Gegensatz dazu haben W. D. Langley und R. Adams⁵⁾ den Schmp. bei 132° angegeben, den alle späteren Bearbeiter dieses Stoffes und auch wir⁶⁾ (133—134°) bestätigen. Das Dihydro-umbelliferon wurde in Form des Acetylderivates mit Methylmagnesiumjodid umgesetzt und hierbei in etwa 70-proz. Ausbeute das 7-Oxy-2,2-dimethylchroman (XIII) erhalten. In diese Verbindung wurde durch $Zn(CN)_2$ und HCl ein Aldehydrest eingeführt, für den 2 *o*-Stellen in Betracht kamen. Dieser Schluß folgte daraus, daß durch Einwirkung von Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat auf den Aldehyd ein Cumarin erhalten wurde, das mit dem aus dem Umbelliferon und Isopren gewonnenen identisch war.

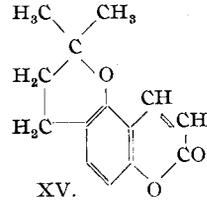
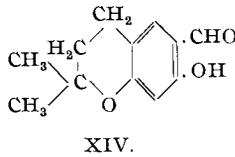
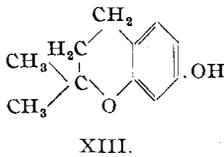
Aus dem 7-Oxy-2,2-dimethyl-chroman können durch Einführung eines Aldehydrestes und nachfolgenden Cumarin-Ringschluß die beiden Verbindungen X oder XV gebildet werden. Die aus dem Umbelliferon und Isopren

³⁾ J. C. Bell u. A. Robertson, Journ. chem. Soc. London **1936**, 1828.

⁴⁾ Arch. Pharmaz. **259**, 53 [1921]. ⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 2320 [1922].

⁶⁾ E. Späth u. K. Klager, B. **66**, 749 [1933].

hergestellte Verbindung kann keinesfalls die Formel XV besitzen, weil XV sich nicht vom 7-, sondern vom 5-Oxy-cumarin ableitet. Da ferner die nach



den beiden Wegen gewonnenen Verbindungen vom Schmp. 125° identisch sind, folgt, daß nur die Konstitution X zu Recht besteht und alle übrigen Möglichkeiten auszuschließen sind. Daher ist auch die Konstitution, die Robertson für das Xanthyletin vorgezogen hat (VIII), richtig.

In dem soeben erschienenen Heft des Journ. Chem. Soc. London (1937, S. 1530, 1542) haben A. Robertson und seine Mitarbeiter die Synthese des Dihydro-xanthyletins ungefähr nach dem zweiten der von uns beschriebenen Wege durchgeführt und bei dieser Gelegenheit einen strengen Beweis für ihre Xanthyletinformel erbracht. Wir können ihre Angaben durchaus bestätigen, nur fanden wir, daß der 7-Oxy-2.2-dimethyl-chroman-aldehyd-(6) (Formel XIV) vom Schmp. 104° in einer bei 93—94° schmelzenden dimorphen Form auftritt, was Robertson entgangen ist.

Zusatz bei der Korrektur: Inzwischen hat uns Prof. A. Robertson in dankenswerter Weise eine kleine Menge seines natürlichen Dihydro-xanthyletins übersandt. Wir haben uns durch die Mischprobe davon überzeugt, daß unsere synthetische Verbindung vom Schmp. 125° mit Dihydro-xanthyletin identisch ist.

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Isopren auf Umbelliferon.

6.66 g Umbelliferon wurden in 30 ccm Eisessig suspendiert, 4 ccm Isopren⁷⁾, eine Spur Jod und 0.66 g HgCl₂ zugesetzt und in einer Bombe zunächst 15 Stdn. bei 100° gehalten, dann 6 Stdn. bei 220°. Zur Aufarbeitung wurde mit reichlich Äther verdünnt, zunächst mit gesättigter Kaliumbicarbonat-Lösung die Essigsäure entfernt, dann 0.5-proz. wäßrige KOH durchtropfen gelassen, bis eine Probe davon beim Ansäuern nur mehr geringe Trübung zeigte, der Äther getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde mit 20 ccm 5-proz. methylalkohol. KOH 2 Stdn. bei 20° stehen gelassen, mit 80 ccm Wasser verdünnt, mit Äther ausgeschüttelt, die wäßrige Schicht angesäuert, 1 Stde. stehen gelassen, ausgeäthert, dieser Äther eingedampft und der Rückstand bei 1 mm und 150—170°, dann nochmals bei 145—155° (Luftbad) übergetrieben (0.406 g). Durch wiederholtes Destillieren und Umlösen unter Druck aus wenig Äther und viel Petroläther oder nur aus Petroläther wurden schließlich 0.105 g Dihydro-xanthyletin (X) vom Schmp. 125° erhalten.

4.161 mg Sbst.: 11.210 mg CO₂, 2.365 mg H₂O.

C₁₄H₁₄O₃. Ber. C 73.01, H 6.13. Gef. C 73.47, H 6.36.

⁷⁾ Für die freundliche Überlassung von Isopren danken wir der I.-G. Farbenindustrie A.-G. auch an dieser Stelle herzlichst.

Darstellung von 2,2-Dimethyl-7-oxy-chroman und Umsetzung zum Dihydro-xanthyletin.

2.39 g Acetyl-dihydro-umbelliferon (Schmp. 115⁰) wurden unter Rückfluß in 250 ccm absol. Äther gelöst und nach dem Erkalten einer Lösung von Grignardschem Reagens (bereitet aus 3.34 g Mg und 9 ccm Jodmethyl in 150 ccm absol. Äther) zugefügt. Nach dem Ausfallen einer weißen Masse wurde 16 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht, unter Kühlung tropfenweise mit 100 ccm Wasser versetzt, mit einem 20-proz. Überschuß an verd. HCl angesäuert, die erhaltene klare Lösung mehrmals ausgeäthert und der Äther-Rückstand mit 200 ccm 25-proz. Schwefelsäure 30 Min. gekocht. Die saure Lösung wurde mit Wasserdampf destilliert, das Destillat ausgeäthert und der Äther-Rückstand bei 1 mm und 130—140⁰ (Luftbad) übergetrieben. Das schwach gefärbte ölige Destillat wurde nach neuerlicher Hochvakuumdestillation in Äther gelöst, mehrmals unter Zusatz von Petroläther (Sdp. unter 40⁰) eingeengt, um den Äther zu vertreiben, und die in der Wärme schwach getrübe Lösung im Eisschrank krystallisieren gelassen. Nach mehrmaligem Umlösen in dieser Weise lag der Schmp. des 2,2-Dimethyl-7-oxy-chromans (XIII) bei 71—72⁰. Ausb. 1.43 g.

3.582 mg Sbst.: 9.810 mg CO₂, 2.590 mg H₂O.

C₁₁H₁₄O₂. Ber. C 74.11, H 7.92. Gef. C 74.69, H 8.09.

1 g der Verb. (XIII) wurde in absol. Äther gelöst, 1.97 g Zinkcyanid zugesetzt und in diese Lösung 2 Stdn. ein schneller Strom von HCl-Gas eingeleitet. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde der Äther von dem roten Öl abgegossen und das rohe Aldimin-chlorhydrat mit Wasser 3 Min. verkocht. Nach Zusatz von NaCl wurde ausgeäthert, der Äther mit gesättigter Kaliumbicarbonat-Lösung ausgeschüttelt, der Äther abdestilliert und der Rückstand bei 0.03 mm und 115—125⁰ (Luftbad) übergetrieben. Das rasch krystallisierende Destillat (1.02 g) wurde in Äther gelöst, der Äther durch Abdampfen mit Petroläther vertrieben und aus Petroläther krystallisieren gelassen. Der Schmp. des 2,2-Dimethyl-7-oxy-chroman-aldehyds-(6) (XIV) lag nach mehrmaliger Wiederholung der Destillation und des UmlöSENS bei 104⁰. Die Verbindung ist dimorph und existiert auch in einer Modifikation, die bei 93—94⁰ schmilzt und sehr leicht in die höherschmelzende Form übergeht. Die tiefschmelzende Form erhält man am leichtesten beim Destillieren im Hochvakuum.

3.793 mg Sbst.: 9.775 mg CO₂, 2.325 mg H₂O.

C₁₂H₁₄O₃. Ber. C 69.86, H 6.85. Gef. C 70.29, H 6.87.

0.346 g 2,2-Dimethyl-7-oxy-chroman-aldehyd-(6) wurden mit 0.580 g frisch geschmolzenem Natriumacetat, einer Spur Jod und 4 ccm Essigsäure-anhydrid in einem Bombenrohr 8 Stdn. auf 190⁰ gehalten. Das dunkle harzige Reaktionsprodukt wurde in heißem Wasser aufgenommen, mit Äther ausgeschüttelt, der Äther abdestilliert und im Vak. zur Trockne gebracht. Hierauf wurde bei 0.02 mm fraktioniert. Die von 145—155⁰ (Luftbad) übergelenden Anteile (0.142 g) erstarrten bald krystallinisch; sie wurden in 4 ccm 5-proz. methylalkohol. KOH gelöst und bei 20⁰ 2 Stdn. stehen gelassen. Dann wurde mit 16 ccm Wasser verdünnt, angesäuert und ausgeäthert. Der Äther-Rückstand wurde 15 Min. auf dem Wasserbade erhitzt, mit Äther aufgenommen und mit 0.5-proz. KOH ausgeschüttelt. Der Äther wurde eingedampft und der Rückstand bei 145—155⁰/0.03 mm

übergetrieben. Schmp. nach dem Umlösen des Petroläthers unter Druck: 124—125° (88 mg). Im Gemisch mit Dihydro-xanthyletin, das aus Umbelliferon und Isopren dargestellt worden war, trat keine Schmelzpunkts-erniedrigung auf.

3.751 mg Sbst.: 10.100 mg CO₂, 2.180 mg H₂O.
C₁₄H₁₄O₃. Ber. C 73.01, H 6.13. Gef. C 73.43, H 6.50.

Hydrierung des synthet. Dihydro-xanthyletins.

30.79 mg Dihydro-xanthyletin (aus Isopren und Umbelliferon dargestellt) wurden in 5 ccm Eisessig mit Pd-Mohr als Katalysator bei 20.3°/731.7 mm (korr. für Temperatur und Lösungsmitteltension) hydriert. Aufgenommen wurden in der Apparatur von H. Bretschneider und G. Burger⁸⁾ 3282 cmm, ber. 3346 cmm. Die Lösung wurde mit Äther verdünnt, der Katalysator abfiltriert, der Äther abdestilliert, der Eisessig im Vak. vertrieben und der Rückstand bei 1 mm und 150° (Luftbad) sublimiert. Schmp. ohne Umlösen: 158°; Ausb. 29 mg.

389. Erich Rosenhauer, Fritz Braun, Rudolf Pummerer¹⁾ und Georg Riegelbauer: Zur Kenntnis der Polymerisationsvorgänge. Die Kondensation von 1.4-Naphthochinon zu 2.3-Dinaphthylen-dichinon durch Pyridin in zwei Stufen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]
(Eingegangen am 13. Oktober 1937.)

I) Darstellung des Dinaphthylen-dichinons und Vergleich mit den Dinaphthyl-dichinonen.

Kürzlich veröffentlichten O. Diels und R. Kassebart²⁾ eine Polymerisation des *p*-Chinons, die durch Pyridin und etwas Ameisensäure schon in der Kälte ausgelöst wird und u. a. zu einer Sauerstoffverkettung dreier Chinonmoleküle führt. Wir sind schon seit längerer Zeit mit dem Studium der Polymerisation des 1.4-Naphthochinons unter ähnlichen, wenn auch etwas schärferen, Bedingungen beschäftigt. Wenn man 1.4-Naphthochinon in Eisessig auflöst und unter Zusatz von etwas Pyridin kocht, dann werden schließlich zwei Naphthochinonmoleküle in 2.3-Stellung unter Bildung eines Vierrings verbunden, und es entsteht das schwarze Chinhydron des 2.3-Dinaphthylen-1.4-dichinons (I):

⁸⁾ Chem. Fabrik 10, 124 [1937].

¹⁾ Das Dinaphthylen-dichinon ist von E. Rosenhauer als solches erkannt und dann gemeinsam mit Dr. F. Braun und mehrere Monate auch mit G. Riegelbauer bearbeitet worden. Wegen schwerer Erkrankung des Hrn. Kollegen Rosenhauer habe ich dann die Leitung der Arbeit von Riegelbauer übernommen und jetzt diese Veröffentlichung besorgt, um uns auch gegenüber der Arbeit von Diels u. Kassebart²⁾ das Recht zur weiteren Benutzung der Pyridinmethode zu sichern. R. Pummerer.

²⁾ A. 530, 51 [1937], Zur Kenntnis der durch Pyridin bewirkten Polymerisationsvorgänge, I. Polymerisation des *p*-Chinons.