

schön violett, wird aber beim Abkühlen farblos, um beim Erwärmen wieder die violette Farbe anzunehmen.

7.37 mg Sbst.: 0.343 ccm N (20°, 768 mm).

$C_{18}H_{17}ON$ . Ber. N 5.32. Gef. N 5.48.

Farbloses Perchlorat: Man gibt zu 0.1 g Sbst. 5 ccm Eisessig und erwärmt kurze Zeit zum Sieden; dann gibt man, ohne weiter zu erhitzen, unter Schütteln 5 Tropfen 70-proz. wäßrige Überchlorsäure hinzu. Es bildet sich ein violettstichiger Niederschlag, der sich beim Erwärmen mit violetter Farbe auflöst. Aus der violetten Lösung erhält man beim langsamen Erkalten farblose, mattglänzende Kryställchen, die abfiltriert und mit absol. Äther gewaschen werden.

0.1056 g Sbst. verbr. bei der Titration 2.89 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

$C_{18}H_{17}ON$ , HClO<sub>4</sub>. Ber. Cl 9.75. Gef. Cl 9.70.

Violettes Perchlorat: Man erwärmt 0.1 g Keton in 0.5 ccm Eisessig kurze Zeit auf dem Wasserbade und gibt zu der noch warmen Lösung eine ebenfalls warme Lösung von 5 Tropfen 70-proz. wäßriger Überchlorsäure in 1 ccm Eisessig unter Schütteln hinzu. In der violetten Flüssigkeit bildet sich sofort ein kristalliner, violetter Niederschlag, der abfiltriert und mit absol. Äther gewaschen wird.

0.1062 g Sbst. verbr. bei der Titration 2.85 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

$C_{18}H_{17}ON$ , HClO<sub>4</sub>. Ber. Cl 9.75. Gef. Cl 9.52.

Bonn, im Dezember 1937.

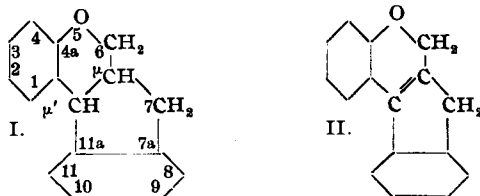
#### 44. Paul Pfeiffer und Ernst Döring: Über ein Dimethoxy-chrominden.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 21. Dezember 1937.)

##### a) Nomenklaturfragen<sup>1)</sup>.

Die beiden Naturstoffe Brasilin und Hämatoxylin leiten sich von dem Ringsystem I ab:

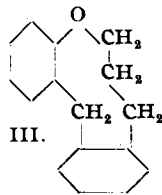


Brasilin ist ein Tetraoxy-, Hämatoxylin ein Pentaoxy-Derivat dieses Grundkörpers. Da die Zahl hierher gehöriger Verbindungen in den letzten Jahren stark angewachsen ist — weitere werden in nächster Zeit beschrieben —, so ist es notwendig, für die Verbindung I einen besonderen Namen einzuführen; sie soll als Chromindan bezeichnet werden, da in ihr eine Vereinigung des Chromanrings mit dem Indanring vorliegt. Der ebenfalls wichtige, ungesättigte Grundkörper II erhält so den Namen Chrominden.

<sup>1)</sup> s. hierzu auch Heinz Werner, Dissertat. Bonn 1936; Bezifferung im wesentlichen nach Patterson, Journ. Amer. chem. Soc. 47, 543 [1925].

Nach dieser Bezeichnungsweise ist Brasilin das 3.9.10.μ-Tetraoxy-chromindan, Hämatoxylin das 3.4.9.10.μ-Pentaoxy-chromindan. Besonders charakteristisch für beide Stoffe ist die alkoholische Hydroxylgruppe in der Stellung μ.

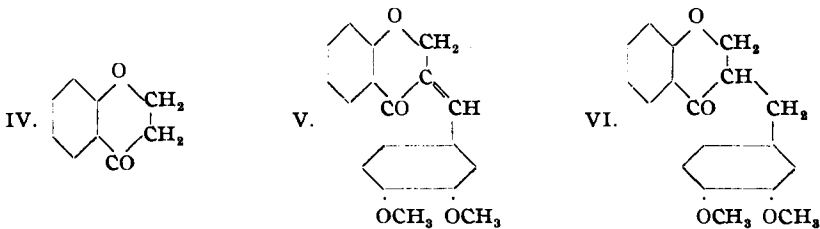
Denken wir uns nun im Chromindan die Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen μ und μ' durch Anlagerung zweier Wasserstoffatome gelöst, so erhalten wir das Grundsystem III, von dem wir schon heute zahlreiche



Derivate kennen. Es soll als Lyochromindan<sup>2)</sup> bezeichnet werden. In ihm haben wir zwischen den beiden Benzolringen einen heterocyclischen sauerstoffhaltigen Neunerring.

#### b) 9.10-Dimethoxy-chrominden.

Zu diesem Chromindenderivat, das sich von der entsprechenden Verbindung der Brasilinreihe durch Fehlen des Methoxyls in der Stellung 3 unterscheidet, gelangt man auf folgende Weise: Ausgangsprodukt ist das Chromanon (IV<sup>3)</sup>), das wir durch Kondensation mit 3.4-Dimethoxy-benzaldehyd in den Benzalkörper V<sup>4)</sup> überführten, welcher sich leicht zum Benzylkörper VI reduzieren ließ.



Der Benzalkörper bildet gelbstichige Krystalle vom Schmp. 123.5—124.5<sup>0</sup>), die mit konz. Schwefelsäure tiefrote Halochromie geben; der Benzylkörper besteht aus kleinen, farblosen Nadelchen vom Schmp. 88.5—89.5<sup>0</sup>, deren Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure nur hell-citronengelb ist.

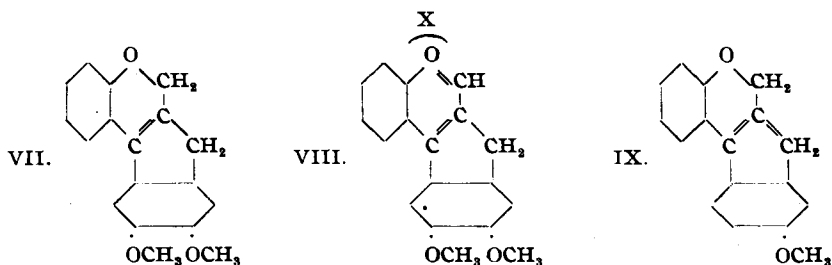
Wird nun der Benzylkörper mit Phosphorpenoxyd erwärmt, so tritt Ringschluß zu dem gesuchten 9.10-Dimethoxy-chrominden (VII) ein, welches lange, haarfeine, farblose Nadeln vom Schmp. 177—179.5<sup>0</sup> bildet, die sich in konz. Schwefelsäure mit schön roter Farbe lösen.

<sup>2)</sup> Iyo abgeleitet von der griechischen Bezeichnung für lösen.

<sup>3)</sup> Darstellung nach Krollpfeiffer u. Schultze, B. 57, 200 [1924].

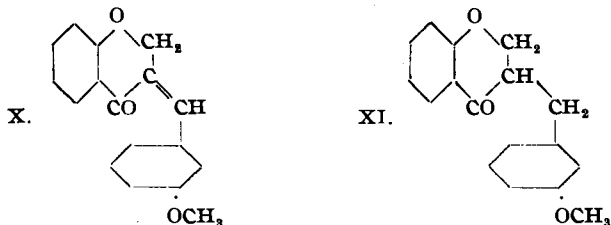
<sup>4)</sup> Darstellung im wesentlichen nach P. Pfeiffer, E. Breith u. H. Hoyer, Journ. prakt. Chem. [2] 129, 36 [1931].

<sup>5)</sup> Schmelzpunktsangabe in der Literatur 117<sup>0</sup>.



Bei längerem Einwirken von konz. Schwefelsäure auf das Dimethoxy-chromanen (Stehenlassen an der Luft) tritt Oxydation zum Chromindylum-salz VIII ein, dessen  $H_2SO_4$ -Lösung sich durch schöne grüne Fluorescenz auszeichnet. Von den Salzen der Chromindylumreihe haben wir nur das Ferri-chlorid-Doppelsalz der Formel  $[C_{18}H_{15}O_3] (FeCl_4)$  in reiner Form isoliert. Es krystallisiert in winzigen, rostbraunen Nadelchen, die sich in Wasser mit gelber Farbe und gelbgrüner Fluorescenz lösen.

Weitere Versuche bezweckten die Darstellung des Monomethoxy-chromanens IX. Hier haben wir unser Ziel noch nicht erreicht. Wir sind bis zu dem Benzalkörper X und dem Benzylkörper XI gelangt.



Ersterer krystallisiert in schwach gelbstichigen Nadelchen vom Schmp.  $89-90^\circ$  und zeigt rote Halochromie; letzterer bildet farblose Nadeln vom Schmp.  $58^\circ$  bis  $59^\circ$ , die sich in konz. Schwefelsäure mit schwach citronengelber Farbe lösen. Es gelang bisher nicht, im Benzylkörper durch Wasserabspaltung den Indenring zu schließen.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1) [3.4-Dimethoxy-benzal]-chromanon.

Die beste Darstellungsweise ist die folgende<sup>9)</sup>: Man leitet in die Lösung von 3 g Chromanon und 3.3 g Vanillin-methyläther in absol. Alkohol (hergestellt unter gelindem Erwärmen) unter Eiskühlung trocknen Chlorwasserstoff ein. Die Lösung färbt sich bald blutrot und erstarrt nach 1—2 Stdn. zu einem Krystallbrei. Nun gibt man das Reaktionsgemisch in kleinen Anteilen in Eiswasser und erhält so einen schönen, gelben, flockigen Niederschlag, der aus Alkohol schwach gelbstichige Krystalle vom Schmp.  $123.5-124.5^\circ$  liefert, (Breith gibt als Schmp.  $116-117^\circ$  an). Ausb. 2.3—4 g. Löslich in Eisessig, Alkohol, Benzol usw. Konz. Schwefelsäure löst mit blutroter Farbe.

5.152 mg Subst. (im Vak. über  $P_2O_5$  getrockn.): 13.730 mg  $CO_2$ , 2.560 mg  $H_2O$ .  
 $C_{18}H_{16}O_4$ . Ber. C 72.68, H 5.56. Gef. C 72.94, H 5.45.

<sup>9)</sup> s. hierzu auch E. Breith, Dissertat. Bonn 1929.

## 2) [3,4-Dimethoxy-benzyl]-chromanon.

Man löst 1 g des Benzalkörpers in der notwendigen Menge Eisessig, fügt 3 kleine Spatelspitzen des Pd/BaSO<sub>4</sub>-Katalysators hinzu und schüttelt die Lösung mit reinem Wasserstoff. Nach etwa 2 Stdn. ist etwas mehr als die erforderliche Menge Wasserstoff (76 ccm) absorbiert. Nun läßt man das Reaktionsgemisch noch etwa 12 Stdn. in der Wasserstoff-Atmosphäre stehen, filtriert den Katalysator ab, verdünnt das Filtrat mit Wasser und neutralisiert mit fester Soda. Es fällt ein schmutzig braunes Öl aus, das nach einiger Zeit zu krystallinen Krusten erstarrt. Beim Umkrystallisieren des Rohproduktes aus wenig Alkohol unter Eiskühlung erhält man kleine, farblose Nadelchen vom Schmp. 88.5—89.5°. Löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, Äther usw. Konz. Schwefelsäure löst mit hell-citronengelber Farbe.

4.190 mg Sbst. (im Vak. über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrockn.): 11.130 mg CO<sub>2</sub>, 2.375 mg H<sub>2</sub>O.  
C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 72.45, H 6.34. Gef. C 72.45, H 6.09.

## 3) 9.10-Dimethoxy-chrominden.

Man gibt zu einer Lösung von 0.5 g reinem, sorgfältig über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknetem Benzylkörper (s. unter 2), in 25 ccm wasserfreiem Benzol 6 Spatelspitzen Phosphorperoxyd und kocht das Reaktionsgemisch 10 Min. unter Rückfluß bei aufgesetztem Phosphorperoxyd-Rohr. Dabei färbt sich das Phosphorperoxyd durch Adsorption rotbraun. Nach 10, 20 und 30 Min. fügt man noch je drei Spatelspitzen P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hinzu. Nachdem das Reaktionsgemisch insgesamt 40 Min. gekocht hat, gibt man den gut gekühlten Kolbeninhalt auf Eiswasser, wobei eine gelbliche, amorphe Substanz ausfällt. Nach Überschichten mit 400 ccm Äther macht man die Lösung ammoniakalisch, läßt sie 2—3 Stdn. stehen, schüttelt das Ganze gut durch und trocknet die ätherische Schicht 12 Stdn. mit wasserfreiem Natriumsulfat. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt eine Benzol-Lösung, die man im Vak. abdampft. Den halbsten Rückstand verreibt man mit wenig Äther und preßt ihn auf Ton ab. Nach dem Umkrystallisieren des Rohproduktes (0.12 g) aus Alkohol bildet der Chromindenkörper lange, farblose, dünne, krystalline Härchen, die nach Bräunung bei 177—179.5° schmelzen. Gut löslich in Benzol und Alkohol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot. Nach einiger Zeit tritt unter Bildung des entsprechenden Pyryliumsalzes grüngelbe Fluoreszenz auf.

4.970 mg Sbst. (im Vak. über Chlorcalcium getrockn.): 13.975 mg CO<sub>2</sub>, 2.610 mg H<sub>2</sub>O.  
C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 76.69, H 5.88. Gef. C 77.11, H 5.76.

## 4) Eisenchlorid-Doppelsalz des 9.10-Dimethoxy-chromindylumchlorids.

Man versetzt in einem kleinen Kölbchen 30 mg 9.10-Dimethoxy-chrominden mit einigen ccm einer verdünnten Lösung von wasserfreiem Ferrichlorid in Eisessig und kocht kurz auf, bis die ursprünglich rote Farbe in Rostbraun übergegangen ist. Bereits beim Erkalten scheiden sich 30 mg winzige, rostbraune Nadelchen aus, die nach einiger Zeit abgesaugt werden. Das Salz hat keinen scharfen Schmelzpunkt; ab 180° tritt Verfärbung unter Dunkelwerden ein; ab 200° bildet sich eine harzige Masse.

In Analogie zu dem entsprechenden Doppelsalz des Trimethyl-isobrasileinchlorids<sup>7)</sup>, welches eine Methoxygruppe mehr enthält, löst sich das neue

<sup>7)</sup> P. Pfeiffer u. H. Oberlin, B. 60, 2147 [1927].

Salz in Wasser mit gelber Farbe und gelbgrüner Fluoreszenz. Auf Zusatz von wäbr. Natriumacetat wird die Lösung farblos, gibt aber beim Ansäuern wieder eine starke gelbgrüne Fluoreszenz.

4.717 mg Sbst. (über Natronkalk im Vak. getrockn.): 7.885 mg CO<sub>2</sub>, 1.360 mg H<sub>2</sub>O.  
— 16.389 mg Sbst.: 2.740 mg Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

[C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>](FeCl<sub>4</sub>). Ber. C 45.59, H 3.23, Fe 11.69.  
Gef. „ 45.30, „ 3.34, „ 12.33.

### 5) [3-Oxy-benzal]-chromanon.

Man leitet in eine Lösung von 1 g Chromanon und 0.82 g 3-Oxy-benzaldehyd in wenig absol. Alkohol unter Eiskühlung trocknen Chlorwasserstoff ein. Nach einiger Zeit scheidet sich das Hydrochlorid des Kondensationsproduktes in krystalliner Form aus. Man versetzt das Hydrochlorid mit Eiswasser und filtriert nach einigen Stunden das freie Keton ab. Aus viel Alkohol umkrystallisiert: Gelbliche Prismen vom Schmp. 201<sup>o</sup>, die sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe lösen. Gut löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol.

5.056 mg Sbst. (im Vak. über Chlorcalcium getrockn.): 14.120 mg CO<sub>2</sub>, 2.200 mg H<sub>2</sub>O.  
C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 76.16, H 4.87. Gef. C 76.19, H 4.80.

Acetylderivat: Man erwärmt eine Lösung von 0.5 g 3-Oxy-benzal-chromanon in Essigsäure-anhydrid nach Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat einige Zeit auf dem Wasserbade, versetzt das Reaktionsgemisch zur Zerstörung des überschüss. Essigsäure-anhydrids mit Wasser und arbeitet wie üblich auf. Aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 103—104<sup>o</sup>. Ausbeute fast quantitativ. Gut löslich in heißem Alkohol und in Benzol. Konz. Schwefelsäure löst mit hellroter Farbe.

Beim Hydrieren entstehen stets Öle, die sich nur schwer reinigen lassen und daher nicht weiter untersucht wurden.

4.794 mg Sbst. (über Chlorcalcium im Vak. getrockn.): 12.860 mg CO<sub>2</sub>, 2.030 mg H<sub>2</sub>O.  
C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 73.16, H 4.74. Gef. C 73.47, H 4.80.

### 6) [3-Methoxy-benzal]-chromanon.

Man leitet in eine Lösung von 1 g Chromanon und 0.92 g 3-Methoxy-benzaldehyd in wenig absol. Alkohol bei 0<sup>o</sup> trocknen Chlorwasserstoff ein, bis sich das Hydrochlorid des gesuchten Ketons krystallin abgeschieden hat. Dann verdünnt man, ohne die Krystalle abzufiltrieren, mit Wasser und filtriert nach einiger Zeit den Gesamtniederschlag ab. Nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol bildet das Hydrochlorid schöne, farblose Nadelchen vom Schmp. 103—104<sup>o</sup>, die sich gut in Alkohol und Benzol lösen. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe. Ausb. 70—75% d. Th.

5.089, 4.999 mg Sbst. (im Vak. über Chlorcalcium getrockn.): 12.570, 12.365 mg CO<sub>2</sub>, 2.320, 2.210 mg H<sub>2</sub>O. — 13.001 mg Sbst.: 6.190 mg AgCl.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>Cl. Ber. C 67.44, H 5.00, Cl 11.72.  
Gef. „ 67.37, 67.46, „ 5.10, 4.95, „ 11.78.

Zur Gewinnung des freien Ketons wird das Hydrochlorid unter Umrühren in Eiswasser gegeben. Es fällt dann ein gelber, flockiger Niederschlag aus, der nach einigem Stehenlassen abgesaugt, getrocknet und aus Alkohol unter Zusatz von etwas wäbr. Ammoniak umkrystallisiert wird. Schöne, schmale Blättchen mit schwach gelblichem Stich, die sich gut in Alkohol, Eisessig und

Benzol lösen und bei 89—90° schmelzen. Konz. Schwefelsäure löst mit roter Farbe. Ausb. 60% d. Th.

4.479 mg Subst. (über Natronkalk im Vak. getrockn.): 12.620 mg CO<sub>2</sub>, 2.120 mg H<sub>2</sub>O.  
C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 76.84, H 5.30. Gef. C 76.89, H 5.30.

#### 7) [3-Methoxy-benzyl]-chromanon.

Man löst 1 g [3-Methoxy-benzal]-chromanon in 25—30 ccm Eisessig und schüttelt die Lösung nach Zusatz von 0.2 g Pd + BaSO<sub>4</sub> mit Wasserstoff. Nach 3—4 Stdn. ist die Hydrierung beendet (bei einem Versuch waren dann statt 84 ccm 96 ccm Wasserstoff aufgenommen). Man unterbricht die Reaktion, läßt das Ganze noch mindestens 12 Stdn. in der Wasserstoff-Atmosphäre stehen, filtriert den Katalysator ab und neutralisiert mit fester Soda. Es fällt ein gelblich-grünes Öl aus, das bald krystallin erstarrt. Aus wenig Methylalkohol unter Eiskühlung umkrystallisiert: Farblose Krystallspeife vom Schmp. 58—59°, die sich spielend leicht in Benzol, Ligroin und Alkohol lösen. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schwach citronengelb. Ausb. 75—80% d. Th.

4.943 mg Subst. (über Chlorcalcium im Vak. getrockn.): 13.830 mg CO<sub>2</sub>, 2.62 mg H<sub>2</sub>O.  
C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 76.30, H 5.93. Gef. C 76.12, H 5.97.

Alle Versuche, das Methoxybenzyl-chromanon mit Hilfe von Phosphor-pentoxyd in das entsprechende Methoxy-chrominden überzuführen, waren vergeblich. Bei der Temperatur des siedenden Benzols fand nur eine geringe Einwirkung des Phosphor-pentoxyds statt, bei der Temperatur des siedenden Toluols erfolgte weitgehende Verharzung.

Bonn, im Dezember 1937.

### 45. N. Turkiewicz und St. Pilat: Notiz über die Streckersche Reaktion.

[Aus d. Laborat. für Petroleumtechnologie d. Techn. Hochschule Lwów, Polen.]  
(Eingegangen am 20. Dezember 1937.)

Bei der Darstellung von Sulfonsäuren der Naphthenkohlenwasserstoffe nach der sog. Streckerschen Reaktion<sup>1)</sup> wurde die Beobachtung gemacht, daß diese glatt und mit annähernd theoretischer Ausbeute zum Ziele führt, wenn die Naphthenchloride mit überschüssigem Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O im rotierenden Autoklaven mehrere Stunden auf etwa 200° erhitzt werden. Dieser Befund veranlaßte uns, die gleiche Arbeitsweise auf Monochlor-derivate einiger anderer Kohlenwasserstoffe auszudehnen, wobei festgestellt werden konnte, daß unter den gleichen Reaktionsbedingungen Natriumsalze der Benzyl-, 2<sup>1</sup>-Methylnaphthalin-, der Cetyl- und der Cyclopentansulfonsäure in vorzüglicher Ausbeute und großer Reinheit entstehen. Die Verwendung von Chloriden an Stelle von Bromiden, welche bei derselben Reaktion von R. M. Reed und H. V. Tartar<sup>2)</sup> empfohlen worden sind, hat den Vorteil, daß Chloride im Vergleich zu Bromiden weit schwerer unter Bildung von Alkoholen verseift werden, was auf die Ausbeute an sulfonsaurem Natrium von wesentlichem Einfluß ist.

<sup>1)</sup> Hesse, A. 114, 313 [1860]; Graebe, A. 146, 37 [1868]; Strecker, A. 148, 90 [1868].

<sup>2)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 57, 570 [1935].