

Aussehen durch ihre viel dunklere Farbe vom Violanthren⁷⁾ deutlich unterschieden sind. Die erste Bande des Violanthrens liegt in geschmolzenem Naphthalin bei 4910 Å, die des Iso-violanthrens bei 5160 Å. Die vollständigen Absorptionsspektren werden in Kürze mitgeteilt werden. Es ist bemerkenswert, daß dem helleren Iso-violanthron das dunklere Iso-violanthren, und dem dunkleren Violanthron das hellere Violanthren entspricht. Bei den oben beschriebenen Dibenzpyrenen und ihren Chinonen läßt sich dieselbe Beobachtung machen. Anscheinend ist es eine Regel, daß von zwei ringisomeren Kohlenwasserstoffen dem heller farbigen Kohlenwasserstoff ein dunkler farbiges Chinon entspricht und umgekehrt.

4.786 mg Sbst.: 16.800 mg CO₂, 1.830 mg H₂O.

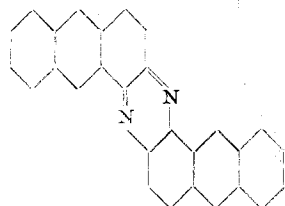
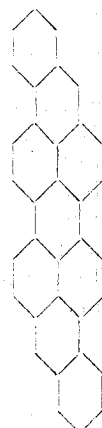
C₃₄H₁₈ (426.14). Ber. C 95.74, H 4.26. Gef. C 95.74, H 4.28.

Anthrazin aus Indanthren.

Anthrazin läßt sich in der gleichen Weise wie die carbocyclischen Verbindungen darstellen. Es bildet nach der Sublimation lebhaft gelbe Nadeln. Nach R. Scholl und Berblinger⁸⁾ ist es gelbbraun, im übrigen stimmt es mit den Angaben der Autoren überein.

2.817 mg Sbst.: 0.187 ccm N₂ (28°, 747 mm).

C₂₈H₁₆N₂. Ber. N 7.37. Gef. N 7.39.



Der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen, bin ich für die Überlassung einiger reiner Chinone zu Dank verpflichtet.

278. Walter John und Philipp Günther: Synthesen von Chromanderivaten mit dem Ringsystem des α -Tokopherols (II. Mitteil.).

[Aus d. Allgem. chem. Universitätslaborat. Göttingen.]
(Eingegangen am 12. Juli 1939.)

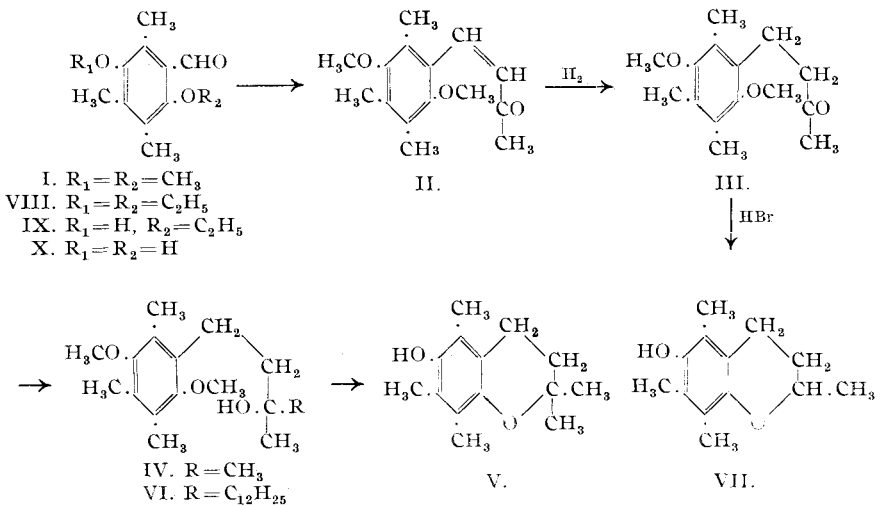
In unserer I. Mitteilung¹⁾ beschrieben wir 3 verschiedene Verfahren zum Aufbau von Chromanderivaten mit dem Ringsystem des α -Tokopherols, von denen indes nur eines gestattete, längere Seitenketten in die 2-Stellung des Chromanringsystems einzuführen. Die Umsetzung des 3.4-Dihydro-5.7.8-trimethyl-6-oxy-cumarins mit einem Gemisch von Dodecylmagnesiumbromid und Methylmagnesiumjodid führt zu einem Gemisch von 2-disubstituierten Chromanderivaten, aus denen sich das als Hauptprodukt entstehende 2-Dodecyl-2.5.7.8-tetramethyl-6-oxy-chroman verhältnismäßig leicht abtrennen läßt; in anderen Fällen bereitet die Trennung des Gemisches jedoch größere Schwierigkeit. Wir haben deshalb unsere Bemühungen zur Ausarbeitung eines Verfahrens, das niedere Homologe des α -Tokopherols mit beliebiger Seitenkette zu bereiten gestattet, fortgesetzt

⁸⁾ B. **36**, 3444 [1903].

¹⁾ W. John, Ph. Günther u. M. Schmeil, B. **71**, 2637 [1938].

und haben dabei einen neuen Weg zur Darstellung von Chromanderivaten beschritten, den wir in seinen Grundzügen im folgenden beschreiben wollen.

Aus Trimethylhydrochinon haben wir den nach der Vorschrift von L. I. Smith²⁾ leicht zugänglichen 2.4.5-Trimethyl-3.6-dimethoxy-benzaldehyd (I) bereitet, den wir mit Aceton zum 2.4.5-Trimethyl-3.6-dimethoxy-benzyliden-aceton (II) kondensierten. Als Nebenprodukt entsteht dabei Hexamethyl-tetramethoxy-dibenzyliden-aceton. Das Benzylidenaceton (II) haben wir zum 2.4.5-Trimethyl-3.6-dimethoxy-benzyl-aceton (III) hydriert. Dieses läßt sich leicht mit Grignard-Verbindungen an der Ketogruppe substituieren. Im einfachsten Falle bereiteten wir mit Methylmagnesiumjodid das Carbinol IV, das wir, ohne es zu isolieren, mit Bromwasserstoffsäure behandelten, wobei es in das 2.2.5.7.8-Pentamethyl-6-oxy-chroman (V) übergeht, das wir früher schon auf anderem Wege erhalten hatten.



Leider erwies sich dieser Weg für die Einführung längerer Seitenketten in die 2-Stellung des Chromansystems wenig geeignet. Zwar lassen sich aus dem Keton leicht beliebig substituierte Carbinole gewinnen, z. B. mittels Dodecylmagnesiumbromids das Carbinol VI, doch verläuft eigentümlicherweise die Ätherspaltung bei den mit längeren Seitenketten substituierten Carbinolen außerordentlich unbefriedigend. Wir haben daher verschiedene Abänderungen des Verfahrens versucht. Zunächst untersuchten wir die Spaltbarkeit der Methoxygruppen vor der Durchführung der Grignard-Reaktion am Trimethyl-dimethoxy-benzylacetone (III). Es gelingt zwar, mit Bromwasserstoff die Äthergruppen abzuspalten, aber es tritt gleichzeitig eine Reduktion ein, die zum 2.5.7.8-Tetramethyl-6-oxy-chroman (VII) führt. Die Einführung der Aldehydgruppe in einen Äther des Trimethylhydrochinons, dessen Alkylteil leichter abspaltbar ist, führte nach dem Smith-

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 56, 472 [1934].

schen Verfahren schon beim Beispiel des Diäthoxy-trimethylbenzols nur in mäßigen Ausbeuten zu dem gewünschten Diäthoxy-trimethylbenzaldehyd (VIII), daneben entstehen unter Ätherspaltung der Aldehyd des Trimethyl-hydrochinon-monoäthyläthers (IX), wobei die Stellung der Äthergruppe ungewiß bleibt, und der Aldehyd des freien Trimethyl-hydrochinons (X), so daß auch dieser Weg für unsere Zwecke nicht geeignet erschien.

Wir haben unser Ziel, niedere Homologe des α -Tokopherols aufzubauen, dann noch auf zwei Wegen erreicht, einmal durch Einführung einer Seitenkette in die 2-Stellung des Tetramethyl-oxychromans (VII), worüber die folgende Arbeit berichtet, zweitens mit Hilfe des eben beschriebenen Aceton-Kondensationsverfahrens ausgehend vom Pseudocumylaldehyd mit nachträglicher Einführung der Hydroxylgruppen, worüber wir demnächst berichten werden.

Für die Förderung dieser Arbeit sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie der Firma E. Merck, Darmstadt, zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

I) 2.4.5-Trimethyl-3.6-dimethoxy-benzyliden-aceton: 10 g Trimethyl-dimethoxy-benzaldehyd werden in 90 ccm 70-proz. Aceton gelöst und unter kräftigem Rühren tropfenweise innerhalb $\frac{1}{2}$ Stde. mit einer Lösung von 0.4 g NaOH in 10 ccm Wasser versetzt. Die Temperatur der Reaktionslösung wird durch ein Wasserbad in der ersten Stunde auf etwa 15° gehalten, dann auf 20° erhöht und hierbei 2 Stdn. belassen. Nach insgesamt 3 Stdn. wird die ausgefallene Dibenzylidenverbindung abfiltriert, mit Äther nachgewaschen, das klare Filtrat mit verd. Schwefelsäure neutralisiert und mit Äther extrahiert. Die gewaschene und getrocknete ätherische Lösung wird eingedampft, und der Rückstand in Petroläther aufgenommen und zur Krystallisation gut gekühlt. Das Trimethyl-dimethoxy-benzyliden-aceton krystallisiert in schwach gelben harten Kryställchen vom Schmp. 61–62°, Ausb. 80%.

3.990 mg Sbst.: 10.630 mg CO₂, 2.940 mg H₂O.

C₁₅H₂₀O₃. Ber. C 72.54, H 8.12. Gef. C 72.66, H 8.24.

Das Hexamethyl-tetramethoxy-dibenzyliden-aceton ist in fast allen Lösungsmitteln schwer löslich. Aus viel Alkohol krystallisiert es in grünlich gelben Nadelchen vom Schmp. 188°.

4.877 mg Sbst.: 13.170 mg CO₂, 3.440 mg H₂O.

C₂₇H₃₄O₅. Ber. C 73.93, H 7.81. Gef. C 73.65, H 7.89.

II) 2.4.5-Trimethyl-3.6-dimethoxy-benzyl-aceton: 5 g Trimethyl-dimethoxy-benzyliden-aceton werden in etwa 60 ccm reinem Alkohol mit 1.0 g Pd-Mohr als Katalysator hydriert. In 2–3 Stdn. werden 500 ccm Wasserstoff (1 Mol.) aufgenommen. Das Trimethyl-dimethoxy-benzyl-aceton krystallisiert aus verd. Alkohol in weißen Schuppen vom Schmp. 76°.

5.069 mg Sbst.: 13.340 mg CO₂, 4.050 mg H₂O.

C₁₅H₂₂O₃. Ber. C 71.95, H 8.86. Gef. C 71.78, H 8.94.

III) 2.2.5.7.8-Pentamethyl-6-oxy-chroman: 2.4 g des Benzylacetons vom Schmp. 76° werden in etwa 40 ccm Äther gelöst und zu einer aus 1.6 g Methyljodid und 0.32 g Magnesium (1.3 Mol.) in 20 ccm Äther bereiteten Lösung von Methylmagnesiumjodid gegeben und das Ganze 3 Stdn. zum langsamen Sieden erhitzt. Nach der üblichen Zersetzung und Extraktion mit Äther erhält man nach dem Entfernen des Äthers einen wachsartigen hellen Rückstand, der in 10 ccm Eisessig gelöst und mit 3 ccm Bromwasserstoffsäure (*d* 1.49) 3 Stdn. zum Sieden erhitzt wird; gegen Ende der Reaktion setzt man etwas Zinkstaub zu. Man extrahiert das Reaktionsprodukt mit Äther und wäscht die ätherische Lösung mit Bicarbonatlösung und Wasser. Nach dem Abdampfen des Äthers krystallisiert das Oxychroman spontan aus; man reinigt es durch Umkrystallisation aus Petroläther oder verd. Methanol und erreicht den Schmp. 93—94°. Das so bereitete Pentamethyl-oxychroman gibt mit dem früher dargestellten Pentamethyl-oxychroman keine Schmelzpunktsdepression und zeigt ein mit diesem identisches U. V.-Absorptionsspektrum. Ausb. 1.4 g.

IV) Umsetzung mit Dodecylmagnesiumbromid: 2 g Trimethyl-dimethoxybenzylaceton wurden mit einer Grignardlösung aus 4 g Dodecylbromid und 0.4 g Magnesium wie oben umgesetzt. Das erhaltene Carbinol haben wir ohne besondere Reinigung Ätherspaltungsmethoden unterworfen. Die Spaltungen mit Brom- oder Jodwasserstoffsäure in Eisessig oder mit Aluminiumchlorid und Aluminiumbromid in Benzol³⁾, wie auch mit Kaliumjodid, rotem Phosphor und Phosphorsäure⁴⁾ erwiesen sich als wenig geeignet; zwar erhielt man Substanzen, die von Silbernitrat oxydiert werden, doch blieb die Ausbeute unbefriedigend.

V) 2.5.7.8-Tetramethyl-6-oxy-chroman: 1.0 g Benzylaceton vom Schmp. 76° wird in 10 ccm Eisessig gelöst, mit 6 ccm Bromwasserstoffsäure (*d* 1.49) versetzt und 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Bei der Aufarbeitung wie oben erhält man das Tetramethyl-6-oxy-chroman vom Schmp. 145°, das identisch ist mit einem nach Simonis bereiteten Präparat⁵⁾.

4.601 mg Sbst.: 12.748 mg CO₂, 3.560 mg H₂O.

C₁₃H₁₈O₂. Ber. C 75.67, H 8.79. Gef. C 75.57, H 8.66.

VI) 2.4.5-Trimethyl-3.6-hydrochinon-diäthyläther: 9.9 g Trimethylhydrochinon werden mit 65 ccm absol. Alkohol und 100 g Diäthylsulfat zum Sieden erhitzt. Dann unterbricht man das Erhitzen, läßt eine Lösung von 78 g Ätzkali in 350 ccm absol. Alkohol zutropfen und erhitzt noch 1/2 Stde. zum Sieden. Der entstandene Diäther wird mit Wasserdampf übergetrieben und aus Methanol umkrystallisiert. Blättchen vom Schmp. 34°. Ausb. 11.1 g.

4.100 mg Sbst.: 11.250 mg CO₂, 3.518 mg H₂O.

C₁₃H₂₀O₂. Ber. C 74.94, H 9.68. Gef. C 74.83, H 9.60.

Versuche, die Verätherung mit Äthyljodid durchzuführen, führen zu halogenhaltigen Produkten, die gut krystallisieren und bei 82° scharf schmelzen, aber keiner einheitlichen Zusammensetzung entsprechen.

³⁾ P. Pfeiffer u. W. Loewe, Journ. prakt. Chem. **147** (N. F.), 293 [1936].

⁴⁾ K. Miescher u. J. R. Billeter, Helv. chim. Acta **22**, 610 [1939].

⁵⁾ F. v. Werder u. F. Jung, B. **71**, 2650 [1938].

VII) 2.4.5-Trimethyl-3.6-diäthoxy-benzaldehyd wird analog dem Trimethyl-dimethoxy-benzaldehyd dargestellt. Die Temperatur wird nach Sättigung des Benzols mit HCl und Zugabe des Aluminiumchlorids auf höchstens 40° gehalten. Der entstandene Trimethyl-diäthoxy-benzaldehyd wird mit Wasserdampf übergetrieben. Aus Alkohol krystallisiert er bei guter Kühlung in farblosen Nadeln vom Schmp. 100.5°. Wie der Trimethyl-dimethoxy-benzaldehyd wird auch der Trimethyl-diäthoxy-benzaldehyd am Licht gelb und im Dunkeln wieder farblos.

4.855 mg Sbst.: 12.680 mg CO₂, 3.650 mg H₂O.
C₁₄H₂₀O₃. Ber. C 71.14, H 8.53. Gef. C 71.23, H 8.41.

Im Rückstand der Wasserdampfdestillation bleiben zwei Stoffe, die durch fraktionierte Krystallisation aus Petroläther getrennt werden. Der schwerer lösliche 2.4.5-Trimethyl-dioxy-benzaldehyd krystallisiert in gelben Nadeln vom Schmp. 149°.

4.857 mg Sbst.: 11.870 mg CO₂, 2.970 mg H₂O.
C₁₀H₁₂O₃. Ber. C 66.63, H 6.71. Gef. C 66.65, H 6.84.

Aus den Mutterlaugen des Hydrochinons erhält man den 2.4.5-Trimethyl-hydrochinon-mono-äthyläther-aldehyd vom Schmp. 99°, der weniger leicht durch Krystallisation zu reinigen ist.

4.987 mg Sbst.: 12.525 mg CO₂, 3.340 mg H₂O.
C₁₂H₁₆O₃. Ber. C 69.10, H 7.74. Gef. C 68.50, H 7.49.

279. Walter John und Margarete Schmeil: Synthesen von Chromanderivaten mit dem Ringsystem des α -Tokopherols, III. Mitteil.: Über die Einführung einer Seitenkette in das Tetramethyl-oxychroman.

[Aus d. Allgem. chem. Universitätslaborat. Göttingen.]

(Eingegangen am 12. Juli 1939.)

In der Absicht, niedrige Homologe des α -Tokopherols zu synthetisieren, haben wir ein Verfahren ausgearbeitet, längere Seitenkette in die 2-Stellung des verhältnismäßig einfach zugänglichen 2.5.7.8-Tetramethyl-6-oxy-chromans einzuführen. Wir beschreiben den Vorgang im folgenden am Beispiel der Synthese des 2-Dodecyl-2.5.7.8-tetramethyl-6-oxy-chromans (VI), das wir früher schon auf anderem Wege gewonnen haben¹⁾.

Das Tetramethyl-oxy-chroman wird mit Ferrichlorid oder besser mit Silberacetat zum Chinon I oxydiert, welches dann durch vorsichtige Oxydation mit Chromsäure das Ketchinon II ergibt. Durch Reduktion erhält man aus diesem das Hydrochinon III, vermutlich in Form seines Halbacetals IV. Dieses läßt sich mit Methylmagnesiumjodid in das Pentamethyl-oxy-chroman V überführen; in gleicher Weise erhält man mittels Dodecylmagnesiumbromids das Dodecyl-tetramethyl-oxy-chroman VI.

¹⁾ John, Günther u. Schmeil, B. 71, 2637 [1938].