

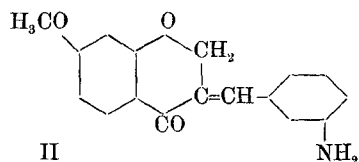
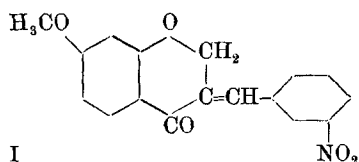
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Aminobenzal-chromanoneVon **Paul Pfeiffer** und **Georg von Bank**

(Eingegangen am 15. November 1938)

In der vorliegenden Arbeit werden einige Aminobenzal-chromanone beschrieben. Aus ihnen sollen stickstoffhaltige Derivate des Chromindans, des Grundkörpers des Brasilins und Hämatoxyllins, dargestellt werden, da es nicht ausgeschlossen ist, daß in den Pflanzen außer den stickstofffreien auch stickstoffhaltige Verbindungen der Chromindanreihe vorkommen, haben doch Willstätter und Schudel¹⁾ 1918 Anthocyanidine mit aminartig gebundenem Stickstoff isoliert; A. M. Robinson und R. Robinson²⁾ konnten später solche Verbindungen synthetisch aufbauen.

Ein *m*-Aminoderivat des 7-Methoxybenzal-chromanons von der Formel II erhält man leicht durch Reduktion des entsprechenden Nitrokörpers I, der seinerseits aus 7-Methoxy-chromanon und *m*-Nitrobenzaldehyd zugänglich ist.



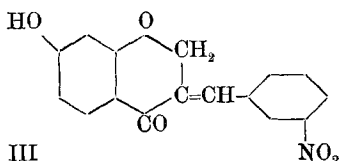
Der Nitrokörper bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 147—148°, das Amin farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 106°, die sich in konz. Schwefelsäure farblos mit ganz

¹⁾ Schudel, Diss. Zürich 1918.

²⁾ J. chem. Soc. London 1932, 1439; 1933, 25; vgl. auch J. S. Buck u. J. M. Heilbron, ebenda 1923, 1395.

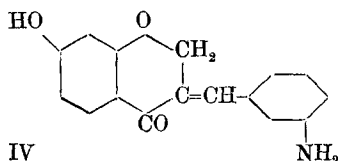
schwach blaugrüner Fluorescenz lösen. Näher charakterisiert wurde das Amin durch sein Benzoylderivat vom Schmp. 165°.

Die entsprechenden Oxykörper III und IV sind ebenfalls leicht zu erhalten. Das Acetylderivat des Nitrokörpers zeigt den Schmp. 138,5°.



III

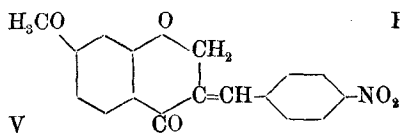
Farblose Nadeln;
Schmp. 242,5°



IV

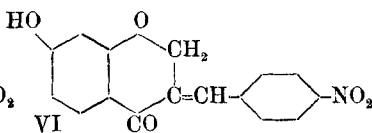
Farblose Blättchen;
Schmp. 241,5°

Wir beschreiben dann noch die Nitrokörper V und VI, bei denen die Nitrogruppe statt in m- in p-Stellung steht:



V

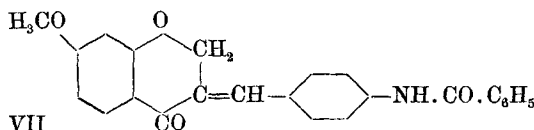
Schwach gelbe Nadeln;
Schmp. 174—175°



VI

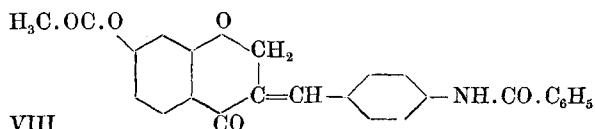
Schwach gelbe Kristalle;
Schmp. 211°

Ihnen schließen sich die beiden p-Benzoylaminokörper VII und VIII an:



VII

Hellbraune Blättchen;
Schmp. 209°



VIII

Schwach gelbe
Nadeln;
Schmp. 205°

Sie sind deshalb besonders interessant, weil sie mit konz. Schwefelsäure ausgesprochene Halochromie zeigen. Der erstere Körper löst sich in konz. Schwefelsäure blutrot, der letztere orangefarben. Die weiter oben erwähnten freien Amine zeigen, wie zu erwarten war, keine Halochromie; sie lösen sich in konz. Schwefelsäure farblos auf.

Versuchsteil

A. Metareihe

1. 7-Methoxy-3'-nitro-benzalchromanon

Zur Darstellung des 7-Methoxychromanons vgl. vor allem A. Tschitschibabin und I. Nikitin (C. **1912**, I, 1022) und P. Pfeiffer und H. Oberlin [Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 208 (1924)].

Man versetzt eine Lösung von 2 g 7-Methoxychromanon und 1 g Nitrobenzaldehyd in wenig Methanol mit 20 ccm einer 10%igen Lösung von Natriummethylat und erhitzt etwa $\frac{1}{2}$ Stde. lang auf dem Wasserbad zum Sieden. Schon nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung schwach gelb gefärbter Nadeln die am nächsten Tag abfiltriert werden. Ausbeute 1,9 g. Aus heißem Methanol oder Essigsäureanhydrid umkrystallisiert: Farblose, verfilzte Nadelchen, die bei 147—148° schmelzen. Leicht löslich in heißem Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig, Essigsäureanhydrid und Benzol. Konz. Schwefelsäure löst mit hellgelber Farbe und hellgelbem Ablauf.

6,956 mg Subst.: 0,270 ccm N (21°, 751 mm).

$C_{17}H_{15}O_5N$ Ber. N 4,50 Gef. N 4,45

2. 7-Methoxy-3'-amino-benzalchromanon

Freies Amin. Man löst 7-Methoxy-3'-nitro-benzalchromanon unter Erwärmen in so viel Eisessig, daß eine bei etwa 40° gesättigte Lösung entsteht, versetzt mit der 3-fachen Gewichtsmenge Zinnchlorür und leitet in die Lösung etwa 3 Stdn. lang einen Strom von Chlorwasserstoff ein. Es entsteht zunächst unter Erwärmung eine klare Lösung. Dann fällt nach einiger Zeit ein gelbes bis braunes krystallines Produkt aus, welches abfiltriert wird. Es löst sich in Wasser, läßt sich diazotieren und gibt dann beim Kuppeln mit R-Salz einen roten Farbstoff. Es handelt sich um das rohe salzsaure Salz des gesuchtenamins. Ausbeute aus 0,19 g Nitrokörper 0,1 g salzsaures Salz.

Aus dem Filtrat des salzsauren Salzes kann man noch weitere Mengen an dieser Verbindung gewinnen.

Zur Darstellung der freien Base wird die Lösung des rohen salzsauren Salzes in Methanol mit einem Überschuß an verdünntem wäßrigem Ammoniak versetzt. Nach einigem Stehen fällt das freie Amin als hellgraue Masse aus, die aus viel Ligroin umkrystallisiert wird. Farblose, glänzende Blättchen, die bei 106° zu einer schwach gelben Flüssigkeit schmelzen. Das Amin ist leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Benzol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos und zeigt eine ganz schwache blaugrüne Fluorescenz.

5,069 mg Subst.: 13,420 mg CO₂, 2,480 mg H₂O. — 3,386 mg Subst.: 0,158 ccm N (21°, 762 mm).

C ₁₇ H ₁₅ O ₃ N	Ber. C 72,60	H 5,34	N 5,00
	Gef. „ 72,20	„ 5,47	„ 5,43

Salzsaures Salz. Zur Darstellung des reinen salzsauren Salzes leitet man in die Lösung des reinenamins in Äther Chlorwasserstoff ein. Das salzsaure Salz fällt dann als fast farbloses, krystallines Pulver aus, welches in Methanol gelöst und mit Äther wieder vorsichtig ausgefällt wird. Farblose Nadeln, deren Schmelzpunkt unscharf bei 230° liegt.

49,7 mg Subst.: 22,6 mg AgCl.

C ₁₇ H ₁₅ O ₃ N.HCl	Ber. Cl 11,17	Gef. Cl 11,25
--	---------------	---------------

Benzoylderivat. Man gibt zu einer Lösung von 0,2 g Amin in Pyridin 0,1 g Benzoylchlorid, läßt 1 Tag stehen und versetzt mit Wasser. Es fällt ein farbloser Niederschlag aus, der nach einigen Stunden abgesaugt wird. Ausbeute 84% d. Th. Aus Methanol umkrystallisiert: Farblose, kubische Krystalle vom Schmp. 165°. Konz. Schwefelsäure löst farblos mit ganz schwacher, blaugrüner Fluorescenz.

5,015 mg Subst.: 13,745 mg CO₂, 2,25 mg H₂O.

C ₂₄ H ₁₉ O ₄ N	Ber. C 74,80	H 4,96	Gef. C 74,75	H 5,02
--	--------------	--------	--------------	--------

3. 7-Oxy-3'-nitro-benzalchromanon

Man gibt zu einer Lösung von 1 g 7-Oxychromanon und 0,83 g m-Nitrobenzaldehyd in 10 ccm Methanol 10 g einer 10%-igen Natriummethylatlösung, erhitzt 10 Minuten auf dem Wasserbad zum Sieden, läßt bis zum nächsten Tag stehen, verdünnt mit Wasser und säuert mit verdünnter Salzsäure an.

Es fällt ein schwach braun gefärbter Niederschlag aus (80% Ausbeute), der nach einigen Stunden abfiltriert und mehrfach aus viel Benzol umkrystallisiert wird. Farblose Nadeln, die bei 242,5° schmelzen, sich aber bei 230° schon bräunen. Die Verbindung ist in Aceton, Methyl- und Äthylalkohol leicht löslich; ziemlich schwer löslich in Benzol und Xylol. Konz. Schwefelsäure löst mit schwach gelber Farbe und hellgelbem Ablauf.

2,946 mg Subst.: 0,125 ccm N (20°, 749 mm).

$C_{16}H_{11}O_5N$ Ber. N 4,71 Gef. N 4,87

Acetylderivat. Man versetzt eine Lösung von 0,2 g Oxykörper in 1 g Essigsäureanhydrid mit 0,6 g wasserfreiem Natriumacetat, erhitzt 2 Stunden auf dem Wasserbad, versetzt mit Wasser und kocht das Reaktionsgemisch bis zur Zerstörung des Essigsäureanhydrids. Dann saugt man den Niederschlag ab, trocknet ihn auf Ton, löst ihn in Benzol und fällt ihn mit Ligroin wieder aus. Schwach gelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmp. 138,5°. Ausbeute an Rohprodukt 0,16 g.

4,608 mg Subst.: 0,165 ccm N (19°, 759 mm).

$C_{13}H_{13}O_6N$ Ber. N 4,13 Gef. N 4,18

4. 7-Oxy-3'-amino-benzal-chromanon

Man fügt zu der etwa 40° heißen Lösung von 0,3 g des Oxynitrokörpers in 10 ccm Eisessig 1 g Zinnchlorür und leitet in die Lösung Chlorwasserstoff ein. Das Zinnchlorür löst sich sehr schnell auf, und es beginnt bald die Ausscheidung eines hellbraunen, krystallinen Niederschlags. Nach etwa 5 Stunden ist der Versuch beendet. Ausbeute an Rohprodukt 0,3 g.

In dem Reduktionsprodukt liegt ein Zinndoppelsalz des gesuchten Amins vor. Zur Darstellung des freien Amins löst man das Doppelsalz in Natronlauge und leitet in die Lösung Kohlendioxyd ein. Es fällt ein gelbbrauner Niederschlag aus, der nach dem Trocknen mit Methanol ausgekocht wird. Beim Verdunsten des Methanols bleibt das Amin als schwach gelber, krystallinischer Niederschlag zurück, der aus Methanol umkrystallisiert wird. Schwach gelb gefärbte Nadeln, die bei 238° sintern und bei 241,5° schmelzen. Die Verbindung ist löslich in Natronlauge, wäßriger Salzsäure und wäßriger Schwefel-

säure, schwerer löslich in Methanol, fast unlöslich in Wasser und Äther. Konz. Schwefelsäure löst farblos mit ganz schwach blauer Fluorescenz.

5,210 mg Subst.: 13,635 mg CO₂, 2,340 mg H₂O. — 8,856 mg Subst.
0,392 ccm N (17°, 749 mm).

C ₁₆ H ₁₈ O ₃ N	Ber. C	71,90	H	4,91	N	5,24
	Gef. „	71,38	„	5,03	„	5,14

Salzsaures Salz. Man erhält das salzsaure Salz der Reihe, wenn man die Lösung des freienamins in Salzsäure über Kalilauge verdunsten läßt. Das auskrystallisierte Salz ist leicht zersetzlich und kann deshalb nicht umkrystallisiert werden. Es bildet farblose Krystalle, die bei 185° zu einer zähen roten Masse schmelzen, welche sich bei 205° unter Gasentwicklung weiter zersetzt.

9,52 mg Subst.: 4,76 mg AgCl.

C ₁₆ H ₁₈ O ₃ NHCl	Ber. Cl	11,68	Gef. Cl	12,37
---	---------	-------	---------	-------

B. Parareihe

1. 7-Methoxy-4'-nitro-benzalchromanon

Da die alkalische Kondensation von Methoxychromanon mit p-Nitrobenzaldehyd nicht zum Ziele führte, so wurden die Komponenten bei Gegenwart von Chlorwasserstoff miteinander vereinigt.

Man leitet in die Lösung von 0,3 g 7-Methoxychromanon und 0,25 g p-Nitrobenzaldehyd in Methanol bei 0° bis zur Sättigung Chlorwasserstoff ein. Nach 2 Tagen filtriert man den entstandenen Niederschlag ab und kocht ihn mehrfach mit je 80 ccm Ligroin (Sdp. 120—148°) aus. Es läßt sich so aus dem rohen Kondensationsprodukt eine in schwach gelben Nadeln krystallisierende Substanz herauslösen, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 170° sintert und bei 174—175° zu einer dunkelorange Flüssigkeit schmilzt. Leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol und Äther.

4,464 mg Subst.: 10,635 mg CO₂, 1,720 mg H₂O. — 9,016 mg Subst.:
0,341 ccm N (18°, 757 mm).

C ₁₇ H ₁₅ O ₅ N	Ber. C	65,59	H	4,18	N	4,50
	Gef. „	64,97	„	4,32	„	4,42

2. 7-Methoxy-4'-benzoylamino-benzalchromanon

In die Lösung von 0,4 g 7-Methoxychromanon und 0,54 g p-Benzoylamino-benzaldehyd (Schmp. 146°) in wenig Alkohol wird bei 0° bis zur Sättigung Chlorwasserstoff eingeleitet. Die ursprünglich gelbe Lösung färbt sich bald tief dunkelrot. Nach 24 Stunden gibt man zum Reaktionsgemisch Wasser hinzu und erhält so in sehr guter Ausbeute einen roten Niederschlag, den man zur Reinigung aus Essigsäureanhydrid umkrystallisiert. Hellbraun gefärbte, glänzende Blättchen (Ausbeute 60% d. Th.), die bei 209° zu einer braunroten Flüssigkeit schmelzen. Konz. Schwefelsäure löst mit blutroter Farbe und blutrotem Ablauf.

3,914 mg Subst.: 0,133 ccm N (21°, 761 mm).

$C_{24}H_{19}O_4N$ Ber. N 3,64 Gef. N 3,95

3. 7-Oxy-4'-nitro-benzalchromanon

Man versetzt eine Lösung von 0,2 g 7-Oxychromanon und 0,17 g p-Nitrobenzaldehyd in 5 ccm Alkohol mit 2 ccm einer 10%-igen Natriummethylatlösung, erhitzt ganz kurz zum Sieden, läßt erkalten, verdünnt mit Wasser und filtriert den harzigen Niederschlag ab. Durch Umkrystallisieren des Rohprodukts aus Benzol erhält man schwach gelb gefärbte Krystalle, die bei 211° zu einer tiefroten Flüssigkeit schmelzen. Die Ausbeute an reinem Nitrokörper beträgt nach diesem Verfahren nur 50 mg. Wenn man aber das Reaktionsgemisch nicht erhitzt, sondern etwa 3 Wochen lang bei 15—20° stehen läßt, so erhält man eine weit bessere Ausbeute (0,1 g).

In konz. Schwefelsäure löst sich der Nitrokörper mit gelber Farbe und hellgelbem Ablauf.

10,710 mg Subst.: 0,41 ccm N (13,5°, 755 mm).

$C_{18}H_{21}O_5N$ Ber. N 4,56 Gef. N 4,53

Acetylderivat. Das Acetylderivat des Nitrokörpers wird in der üblichen Weise mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat erhalten. Ausbeute sehr gut. Aus Benzol umkrystallisiert: Schwach gelb gefärbte Blättchen, die bei 207 bis 208° zu einer hell-gelborangen Flüssigkeit schmelzen. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelboranger Farbe und gelbem Ablauf.

5,037 mg Subst.: 11,773 mg CO₂, 1,750 mg H₂O. — 9,790 mg Subst.:
0,38 ccm N (24°, 741 mm).

C ₁₈ H ₁₈ O ₆ N	Ber.	C 63,71	H 3,85	N 4,13
	Gef.	„ 63,76	„ 3,88	„ 4,35

4. 7-Oxy-4'-benzoylamino-benzalchromanon

Man leitet in die Lösung von 0,4 g 7-Oxychromanon und 0,58 g p-Benzoylamino-benzaldehyd in wenig Alkohol bei 0° bis zur Sättigung Chlorwasserstoff ein. Das Reaktionsgemisch färbt sich bald blutrot, und es fällt beim Versetzen mit Wasser ein braunes Pulver aus, das unscharf bei 260—270° schmilzt. Es gelang nicht, die Substanz zur Krystallisation zu bringen, sie wurde daher in ihr Acetylderivat übergeführt.

Zur Acetylierung erwärmt man 0,2 g des rohen Oxykörpers mit 0,6 g wasserfreiem Natriumacetat und 1 g Essigsäureanhydrid 2 Stunden auf dem Wasserbad, versetzt mit Wasser und kocht bis zur Zerstörung des überschüssigen Essigsäureanhydrids. Es fällt ein gelber Niederschlag aus, der nach einigen Stunden abfiltriert und dann getrocknet wird. Ausbeute 90% d. Th. Die Krystallisation des Acetylderivats bereitete zunächst große Schwierigkeiten. Schließlich gelang es, durch vorsichtiges Versetzen der Lösung des Rohproduktes in Aceton mit Ligroin nach einigen Tagen einige prismatische Krystalle zu erhalten, die als Impfkristalle verwendet wurden. Mit deren Hilfe konnte dann die rohe Acetylverbindung leicht aus Aceton umkrystallisiert werden. Die reine Verbindung bildet schwach gelbgefärbte Nadeln, die bei 205° zu einer tiefroten Flüssigkeit schmelzen. Sie ist leicht löslich in Aceton, Eisessig und Pyridin, unlöslich in Wasser. Konz. Schwefelsäure löst mit oranger Farbe und hellorangem Ablauf.

4,925 mg Subst.: 13,050 mg CO₂, 2,14 mg H₂O. — 3,284 mg Subst.:
0,11 ccm N (15°, 741 mm).

C ₂₅ H ₁₉ O ₅ N	Ber.	C 72,64	H 4,62	N 3,40
	Gef.	„ 72,27	„ 4,85	„ 3,87