

# Über die katalytische Reduktion von Chromon- und Cumaronderivaten

Von

F. PRILLINGER

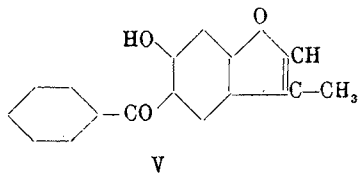
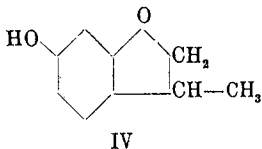
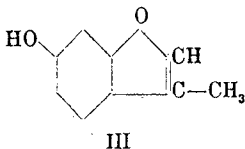
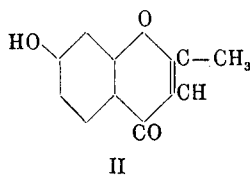
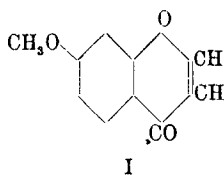
Experimentell mitbearbeitet von

H. SCHMID

Aus dem II. Chem. Universitätslaboratorium Wien

(Eingegangen am 25. 7. 1939. Vorzulegen in der nächsten Sitzung)

Im Zusammenhang mit der Konstitutionsbestimmung des Equols<sup>1</sup> wurden zu spektroskopischen Untersuchungen noch die Chromonderivate I und II und das Cumaronderivat III katalytisch reduziert.



Von den so erhaltenen Chromanen VI, VII bzw. Cumaran IV war letzteres bereits von KARRER<sup>2</sup> als eine bei 96° schmelzende

<sup>1</sup> F. WESSELY, H. HIRSCHEL, G. SCHLÖGL-PETZIWAL und F. PRILLINGER, *Mh. Chem.* **71** (1938) 215, bzw. *S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb)* **146** (1938) 661; F. WESSELY u. F. PRILLINGER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **72** (1939) 629.

<sup>2</sup> P. KARRER, F. WIDMER, *Helv. chim. Acta* **II** (1919) 460.

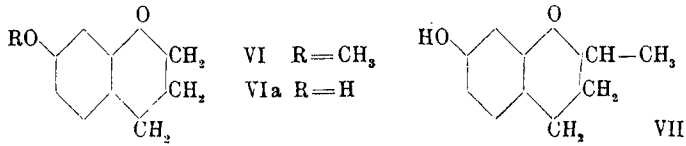
Substanz beschrieben. Die von uns erhaltene Verbindung schmolz zum Unterschied von den KARRERSchen Angaben bei 60°. Der glatte Verlauf der katalytischen Reduktion und die stimmenden Analysenwerte stellen es außer Zweifel, daß in unserer Verbindung ein Stoff der Formel IV vorliegen muß. Auf Grund der Angaben KARRERS war der Verdacht naheliegend, daß er unverändertes Ausgangsmaterial<sup>3</sup> in Händen hatte. Der Schmp. seines Ausgangsmaterials liegt bei 103°, der seines Cumarans bei 96°. Ferner deutete noch folgende Angabe auf die Identität seines angeblichen Cumarans mit dem Ausgangsmaterial hin. Es wurde aus III und Benzonitril eine Verbindung der Konstitution V dargestellt, für die KARRER den Schmp. von 158° angibt. Ferner führt KARRER dieselbe Reaktionsfolge mit seinem „2-Methyl-5-oxy-cumaran“ durch und erhält eine Verbindung, die bei 159° schmilzt. Es handelt sich wohl bei diesen Stoffen um ein und dieselbe Verbindung.

Wir haben versucht, die Verbindung III nach den Angaben von KARRER mit Na und Alkohol zu reduzieren, erhielten dabei aber nur unverändertes Ausgangsmaterial, so daß auch dieser Versuch ein eindeutiger Beweis dafür ist, daß in dem von KARRER beschriebenen Cumaran nicht dieses, sondern das entsprechende Cumaron vorliegt. Dementsprechend existiert auch nicht das von KARRER beschriebene 3-Methyl-5-benzoyl-6-oxycumaran. Wir haben auch das 3-Methyl-5-benzoyl-6-oxycumaron V dargestellt und finden einen wesentlich höheren Schmp. (171°) als KARRER.

Die bisher noch nicht bekannten Chromane VI und VII konnten in ausgezeichneter Ausbeute aus den entsprechenden Chromonen I und II, die synthetisch leicht zugänglich sind, durch katalytische Reduktion erhalten werden. Wir verwendeten dazu den gleichen Pd-Tierkohlekatalysator, wie er bei der Synthese des racemischen Equols beschrieben wurde. Das 7-Methoxychroman VI ist ein Öl, das durch Entmethylierung mit Grignardreagens<sup>4</sup> nach SPÄTH in das freie Oxychroman VIa vom Schmp. 60° übergeführt werden konnte. Das analoge 2-Methyl-7-oxychroman VII resultierte nach der Hydrierung aus Petroläther umgelöst, in langen Nadeln, die bei 70° schmelzen.

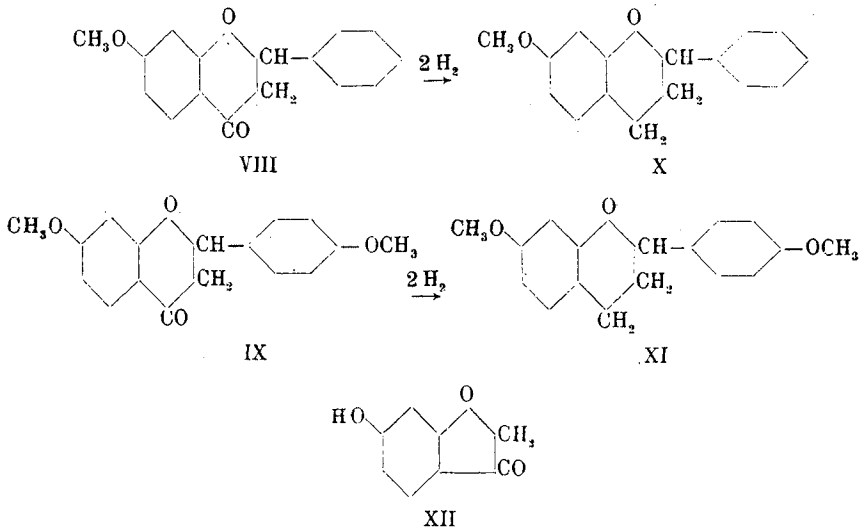
<sup>3</sup> KARRER bezeichnet die Verbindung III als 2-Methyl-5-oxycumaron. Entsprechend werden die sich von dieser Verbindung ableitenden Stoffe bezeichnet.

<sup>4</sup> E. SPÄTH, Mh. Chem. 35 (1914) 319.



Über eine Reihe von Hydrierungen, die an Flavonen und Isoflavonen ausgeführt wurden, und zu den entsprechenden Flavan- bzw. Isoflavanderivaten führten, wird später berichtet. Hier sei noch über die Hydrierungsversuche an einigen Flavanonen berichtet, die sich ebenfalls leicht zu den Flavanen reduzieren lassen.

Es wurden aus den Verbindungen VIII und IX durch katalytische Reduktion mit dem oben erwähnten Pd-Tierkohlekatalysator in glatter Reaktion und guter Ausbeute die Flavane X und XI erhalten. Auch bei dieser Verbindungsklasse blieb die Wasserstoffaufnahme scharf bei 2, Mol stehen.



Ein entsprechendes Cumaranon der Formel XII auf die eben beschriebene Art zum Cumaran zu reduzieren, schlug fehl. Die Wasserstoffaufnahme ging sehr rasch über 2 Mol hinaus und erreichte fast 5 Mol. Wir haben die Reaktionsprodukte noch nicht näher untersucht, es dürfte sich aber auf Grund des Wasserstoffverbrauches um im Benzolkern hydrierte Verbindungen handeln.

Herrn Prof. WESSELY möchten wir für seine wertvollen An-  
 Monatshefte für Chemie, Band 72

regungen und seine Unterstützung noch unseren aufrichtigsten Dank aussprechen.

### Experimenteller Teil.

Das 3-Methyl-6-oxy-cumaron haben wir nach den Angaben von KARRER<sup>2</sup> dargestellt. Durch Lösen in Äther, Ausschütteln mit NaHCO<sub>3</sub> und Destillation im Vakuum konnten wir jedoch ein vollkommen reines Präparat vom Schmp. 106° darstellen, das sich auch bei langen Aufbewahren an der Luft nicht verfärbte.

29·25 mg Sbst.: 78·07 mg CO<sub>2</sub>, 14·16 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 72·97, H 5·40.

Gef. „ 73·09, „ 5·42.

Zur Darstellung des 3-Methyl-6-oxy-cumarans wurden 0·3699 g Subst. mit 0·06 g Pd-Mohr in 25 cm<sup>3</sup> Eisessig hydriert. Die Wasserstoffaufnahme erreichte nach 3 Stunden den konstantbleibenden Wert von 55·6 cm<sup>3</sup>. (Die Mengen Wasserstoff sind immer auf 0° und 760 mm Hg reduziert.) Für die Aufnahme von einem Mol Wasserstoff sind 56·0 cm<sup>3</sup> berechnet. Nach der Abtrennung des Katalysators und dem Verdampfen des Eisessigs im Vakuum wurde der Ölrückstand durch Destillation gereinigt. Bei einem Druck von 0·6 mm Hg geht bei 80—90° Badtemperatur ein farbloses Öl über, das vollkommen erstarrt. Die Substanz läßt sich in langen weißen Nadeln erhalten, wenn man sie aus einem Gemisch von Äther und Petroläther ausfrieren läßt.

21·20 mg Sbst.: 55·87 mg CO<sub>2</sub>, 12·77 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 72·00, H 6·67.

Gef. „ 71·87, „ 6·74.

Die Verbindung V wurde ebenfalls nach den Angaben KARRERS aus reinem 3-Methyl-6-oxy-cumaron und Benzonitril synthetisiert. Das schließlich durch Verseifen des Ketimids erhaltene Rohprodukt (Schmp. = 155°) wurde jedoch zur weiteren Reinigung in Äther gelöst, zuerst mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und dann mit Wasser gewaschen. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde der Rückstand sublimiert und mehrmals aus Alkohol-Wasser umgelöst. Die so gereinigte Verbindung V schmolz scharf bei 171·5°.

25·49 mg Sbst.: 71·21 mg CO<sub>2</sub>, 11·10 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 76·20, H 4·76.

Gef. „ 76·20, „ 4·88.

In der folgenden Tabelle sind die Bedingungen angegeben, die bei der Reduktion der angeführten Verbindungen mit dem Pd-Tierkohlekatalysator<sup>5</sup> eingehalten wurden. Die Aufarbeitung

<sup>5</sup> F. WESSELY und F. PRILLINGER, Mh. Chem. 72 (1938) 197, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 147 (1938) 273.

entsprach der oben geschilderten und die Ausbeute war in allen Fällen nahezu quantitativ.

Menge der Subst. in g	g Pd.-Katalys.	cm <sup>3</sup> Eis-essig	Hydrierdauer Stund.	Wasserstoffaufnahme		Reaktionsprodukt
				gefund.	berech.	
0'4753 I	0'1	40	3	181'5	183	VI ölig
0'2672 II	0'05	30	9	101'7	102'3	VII aus Petroläther Schmp. = 70—72°
0'1670 VIII	0'08	30	4	29'46	28'24	X ölig
0'4275 IX	0'08	30	5	67'4	65'4	XI aus Alkohol Schmp. = 85—88°

#### Entmethylierung von VI.

0'2 g Substanz werden mit 5 cm<sup>3</sup> C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgJ-Lösung versetzt und der Äther abgedampft. (Für 1 Methoxyl wurden 3 Mol Grignardreagens angewendet.) Dann wird die Masse auf 170° erhitzt und solange auf dieser Temperatur gehalten, bis die Gasentwicklung zu Ende ist. Nach dem Versetzen mit Ammonchloridlösung wird ausgeäthert und dann mit Lauge ausgeschüttelt. In den Neutralprodukten bleiben ca. 50% des unveränderten Ausgangsmaterials zurück. Die Laugenauszüge werden angesäuert, dann ausgeäthert und der Rückstand im Ölvakuum destilliert. Bei 100° geht ein farbloses Öl über, das sofort kristallisiert. Durch Ausfrieren aus einem Gemisch von viel Petroläther und wenig Äther wird die Substanz VIa in langen glänzenden Nadeln erhalten, die bei 90° schmelzen.

19'79 mg Subst. VIa: 52'35 mg CO<sub>2</sub>, 11'99 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 72'00, H 6'67.

Gef. „ 72'15, „ 6'78.

20'96 mg Subst. VII: 56'08 mg CO<sub>2</sub>, 13'29 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 73'17, H 7'23.

Gef. „ 72'93, „ 7'10.

24'79 mg Subst. X: 72'46 mg CO<sub>2</sub>, 14'97 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80'0, H 6'67.

Gef. „ 79'73, „ 6'76.

20'76 mg Subst. XI: 57'39 mg CO<sub>2</sub>, 12'54 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 75'52, H 6'72.

Gef. „ 75'40, „ 6'76.