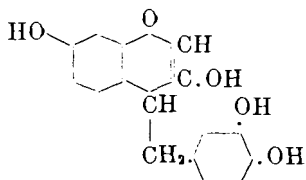


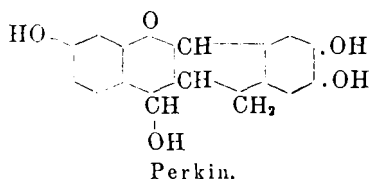
132. Paul Pfeiffer und Joseph Grimmer: Zur Kenntnis der Chromanone. (I. Mitteilung zur Brasilin-Frage.)

(Eingegangen am 17. April 1917.)

In Abänderung der Brasilinformeln von Feuerstein und v. Kostanecki¹⁾ und W. H. Perkin jun.²⁾:

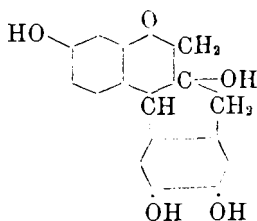


Feuerstein u. v. Kostanecki.



Perkin.

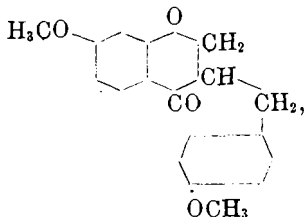
hat der eine von uns³⁾ vor einigen Jahren für das färbende Prinzip des Rotholzes die Formel:



Pfeiffer.

vorgeschlagen; diese Formel ist später auf Grund wichtiger experimenteller Arbeiten auch von Perkin und Robinson⁴⁾ befürwortet worden.

Wir haben nun in letzter Zeit damit begonnen, auf dem Gebiet des Brasilins synthetisch vorzugehen, um so die Frage nach der Konstitution dieser Verbindung weiter zu fördern. Bisher sind wir bei unseren Versuchen bis zum Dimethoxy-benzyl-chromanon,



¹⁾ B. 32, 1024 [1899].

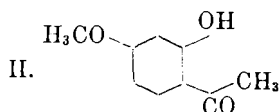
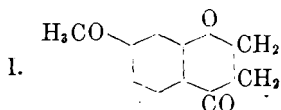
²⁾ Gilbody und Perkin, Soc. 79, 1401 [1902]; W. H. Perkin jun., P. Ch. S. 17, 257.

³⁾ Paul Pfeiffer, Z. 3, 420 [1904].

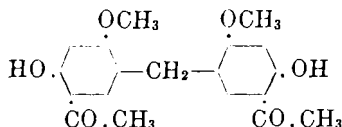
⁴⁾ Soc. 93, 489, 517 [1908].

vorgedungen; von dieser und verwandten Verbindungen aus führen — falls die Pfeiffersche Brasilinformel richtig ist — mehrere Wege zu Verwandten des Brasilins, vielleicht auch zum Brasilin selbst. Diesbezügliche Versuche sind in Angriff genommen.

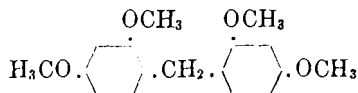
Unsere erste Aufgabe bestand darin, eine Darstellungsweise für im reduzierten Pyronkern nicht substituierte Chromanone, vor allem für das 3-Methoxy-chromanon (I) aufzufinden.



Zunächst versuchten wir unser Ziel durch direkte Kondensation von Päonol (II) mit Formaldehyd zu erreichen. Wir erhielten in der Tat durch Einwirkung von Formaldehyd auf Päonol bei Gegenwart von Schwefelsäure ein Kondensationsprodukt, welches aber wegen seines hohen Schmelzpunktes von 197° unmöglich die gesuchte Verbindung sein konnte. Wie die Analyse und das gesamte Verhalten der Verbindung zeigten, lag ein Diphenylmethan-Derivat der Formel:



vor. Es ließ sich mit Essigsäureanhydrid in ein Diacetylderivat (Schmp. 180°) und mit Hydroxylamin in ein Dioxim (Schmp. 241°) verwandeln. Daß Resorcindimethyläther, welcher weder eine freie Hydroxylgruppe noch einen Acetylrest besitzt, mit Formaldehyd und Schwefelsäure ebenfalls eine Diphenylmethan-Verbindung gibt, und zwar das Tetramethoxy-diphenylmethan,

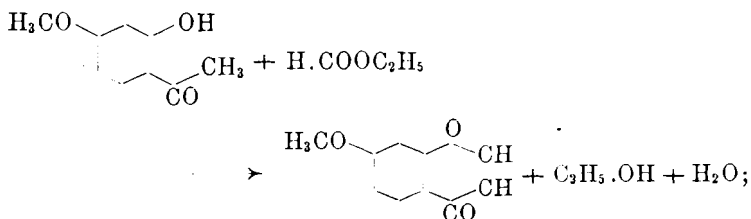


(Schmp. 149°), stimmt mit unserer Ansicht über die Konstitution der Päonolverbindung aufs beste überein.

Während so die Einwirkung von Formaldehyd auf Päonol nicht zum Ziele führt, gelingt die Darstellung des Methoxy-chromanons recht glatt durch Reduktion des entsprechenden Methoxy-chromons. Diese Verbindung erhielt v. Kostanecki¹⁾ durch Kondensation von Päonol mit Oxalsäureester zum Methoxy-chromon-carbonsäureester und trockne

¹⁾ B. 35, 865 [1902].

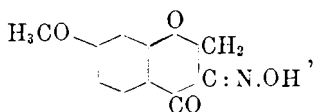
Destillation der durch Verseifung des Esters gebildeten Methoxychromon-carbonsäure. Wir fanden nun, daß Methoxychromon auch direkt aus Päonol und Ameisensäureester¹⁾ entsteht:



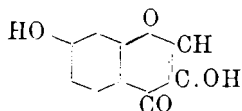
doch lassen die Ausbeuten sehr zu wünschen übrig.

Die Reduktion des Methoxychromons zum Methoxychromanon wurde in Eisessiglösung mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinschwarz durchgeführt. In kurzer Zeit ist die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Das Methoxychromanon krystallisiert in farblosen, glänzenden Nadelchen vom Schmp. 58°, deren Lösung in konzentrierter Schwefelsäure, im Gegensatz zu der des Methoxychromons, keine Fluorescenz zeigt. Das Oxim des Ketons schmilzt bei 137°, das Semicarbazon bei 226—227°.

Entsprechend seiner Konstitutionsformel, mußte sich das Methoxychromanon in das Isonitrosoderivat,



überführen lassen. In der Tat gelang es uns nach mehreren vergeblichen Versuchen durch Versetzen einer Lösung des Methoxychromanons in Amylnitrit mit etwas konzentrierter Salzsäure die gesuchte Verbindung (Schmp. 169°) zu erhalten. Von ihr aus wird sich leicht das wichtige Schall-Drallesche Abbauprodukt des Brasilins²⁾, $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4$, dem v. Kostanecki die Formel:

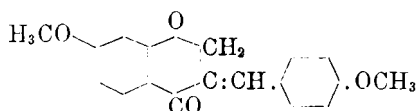


zuerteilt hat, synthetisieren lassen.

¹⁾ Über Kondensationen mit Ameisensäureester siehe Perkin, *Soc.* 93, 489 [1908].

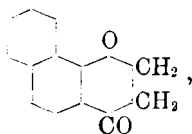
²⁾ B. 21, 3016 [1888].

Von besonderer Bedeutung für weitere Aufbaureaktionen ist die leichte Kondensationsfähigkeit des Methoxychromanons mit aromatischen Aldehyden. Wir haben bisher die Anisalverbindung:



(gelbstichige Blättchen vom Schmp. 134°) näher untersucht. Als normales Chalkonderivat zeigt sie intensive Halochromie-Erscheinungen, indem sie sich zum Beispiel in konzentrierter Schwefelsäure mit tief orangeroter Farbe löst. Mit Wasserstoff und Platinschwarz wird sie an der Doppelbindung zum Dimethoxy-benzyl-chromanon reduziert, einer farblosen Verbindung vom Schmp. 68–70°, die sich in konzentrierter Schwefelsäure hellgelbstichig löst, also kaum noch halochrome Eigenschaften besitzt.

Als weiterer Vertreter der Klasse der Chromanone sei das Naphthochromanon,

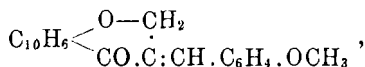


erwähnt; es ist in seinen Eigenschaften das getreue Abbild des Methoxychromanons. Als Ausgangsprodukt diene das entsprechende Naphthochromon, welches wir zunächst nach v. Kostanecki¹⁾ durch Kondensation von 2-Aceto-1-naphthol mit Oxalsäureester zur Naphthochromon- β -carbonsäure und trockne Destillation dieser Säure darstellten. Dann zeigte es sich, daß man schneller und mit besserer Ausbeute zum Ziel kommt, wenn man Acetonaphthol mit Ameisensäureester kondensiert; man erhält so direkt Naphthochromon, vermeidet also die primäre Darstellung der Naphthochromon-carbonsäure, deren trockne Destillation mit erheblichen Verlusten verbunden ist.

Das durch Reduktion des Naphthochromons (Schmp. 125°) mit Wasserstoff und Platin erhaltene Naphthochromanon (Schmp. 104.5°) unterscheidet sich schon dadurch wesentlich von ersterem, daß es sich in konzentrierter Schwefelsäure mit goldgelber Farbe ohne Fluorescenz löst, während die blaß-grünstichig gelbe Lösung des Naphthochromons in konzentrierter Schwefelsäure schön blaugrün fluoresciert. Durch die Darstellung eines Oxims vom Schmp. 144–144.5° und

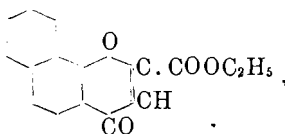
¹⁾ B. 35, 860 [1902].

eines Semicarbazons vom Schmp. 259—260° wurde das Naphthochromanon näher charakterisiert. Seine Anisalverbindung,

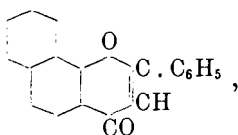


bildet hellgelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 144—145°, deren Lösung in konzentrierter Schwefelsäure tief bordeauxrot gefärbt ist.

Während so Methoxychromon und Naphthochromon durch Wasserstoff und Platin leicht reduziert werden, ist der Äthylester der Naphthochromon- β -carbonsäure,

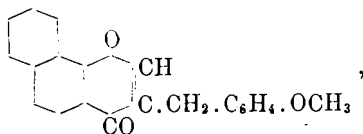


unter genau den gleichen Bedingungen ganz indifferent gegen dieses Reduktionsmittel. Auch Naphthoflavon,



ließ sich nicht mit Wasserstoff und Platin reduzieren¹⁾; wir erhielten die Verbindung unverändert wieder zurück, allerdings in besonders reiner Form²⁾.

Zum Schluß sei erwähnt, daß wir auch versucht haben, das zum Anisal-naphthochromanon isomere Methoxybenzyl-naphthochromon,



herzustellen. Wir kondensierten zu diesem Zwecke Acetonaphthol mit Anisaldehyd zum Anisal-acetonaphthol (Schmp. 160°, $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$), reduzierten dieses mit Wasserstoff und Platin zum Dihydro-anisalacetonaphthol, $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$ (Schmp. 114°), und behandelten das Dihydroprodukt mit Ameisensäureester, genau nach dem von uns zur Darstellung des Naphtho-

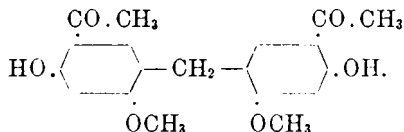
¹⁾ unter den gleichen Bedingungen.

²⁾ Ursprünglicher Schmelzpunkt in Übereinstimmung mit der Literatur 154—156°; durch Behandeln der Verbindung mit Wasserstoff stieg der Schmelzpunkt auf 167°.

chromons angewandten Verfahren; doch konnten wir unser Ziel bisher nicht erreichen.

Experimentelles.

1. 2,2'-Dimethoxy-4,4'-dioxy-5,5'-diacetyl-diphenylmethan,



Man löst 1.4 g Päonol und 2 g 35-prozentigen wäßrigen Formaldehyd in 75 ccm Alkohol, versetzt die Lösung tropfenweise mit 45 ccm 10-prozentiger Schwefelsäure und erhitzt das Reaktionsgemisch etwa 24 Stunden lang auf dem Wasserbad. Nach dem Erkalten scheidet sich das Kondensationsprodukt aus; es wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Benzol durch Übersichten mit Ligroin, dann noch aus heißem Alkohol umkrystallisiert.

Der Körper bildet kleine, weiße, glänzende Nadelchen vom Schmp. 197°, die sich in Benzol, Toluol und Eisessig gut, in Alkohol schwer lösen; in Wasser und Äther, wie in Ligroin sind sie fast unlöslich. Die Lösung des Körpers in konzentrierter Schwefelsäure (0.05 g in 1 ccm) ist grünstichig gelb gefärbt; Päonol zeigt die gleiche Lösungsfarbe. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 80 % der Theorie.

6.680 mg Sbst.: 16.350 mg CO₂, 3.545 mg H₂O. — 6.325 mg Sbst.: 15.430 mg CO₂, 3.415 mg H₂O. — 0.1017 g Sbst.: 0.2463 g CO₂, 0.0577 g H₂O.

C₁₉H₂₀O₆. Ber. C 66.40,

H 5.83.

Gef. » 66.75, 66.53, 66.32, » 5.93, 6.04, 6.30.

Kondensationsversuche von Päonol mit Formaldehyd bei Gegenwart von alkoholischem Natron, von Chlorammonium, von organischen Säuren, wie Trichloressigsäure und Oxalsäure, verliefen ergebnislos. Ebenso wenig gelang es, eine Kondensation von Päonol mit Methylal zu erzielen.

Oxim des Ketons. Man versetzt eine Lösung von 0.2 g Keton in 5 ccm Alkohol mit einer Lösung hergestellt aus: 0.2 g salzsaurem Hydroxylamin in 0.6 ccm Wasser und 0.5 g Kaliumhydroxyd in 0.8 ccm Wasser. Nachdem man das Reaktionsgemisch 24 Stunden auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt hat, läßt man das Ganze erkalten, gibt 20 ccm Wasser hinzu, filtriert und säuert das Filtrat mit Schwefelsäure an. Es scheidet sich ein voluminöser Niederschlag aus, der nach dreimaligem Umkrystallisieren aus wäßrigem heißem Alkohol (1:1) ein feines, weißes, krystallinisches Pulver bildet, welches bei 241° unter Zersetzung schmilzt. Das Oxim löst sich gut in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Methylalkohol und Benzol; in Wasser und Ligroin ist es unlöslich. Ausbeute 60 % der Theorie.

8.657 mg Sbst.: 0.567 ccm N (14°, 720 mm).

C₁₉H₂₂N₂O₆. Ber. N 7.43. Gef. N 7.38.

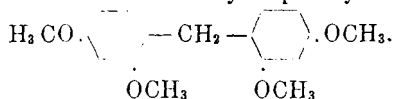
Acetylderivat des Ketons. 1 g Keton und 0.5 g wasserfreies Natriumacetat werden mit 1 ccm Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wird die Reaktionsflüssigkeit in viel Wasser gegossen; beim Erwärmen scheiden sich kleine, weiche, weiße Nadeln aus, die abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert den Schmp. 180° aufweisen. Eine Mischprobe mit dem Ausgangsprodukt schmilzt bei 168°. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

5.450 mg Stbst.: 12.925 mg CO₂, 3.060 mg H₂O.

C₂₃H₂₄O₈. Ber. C 64.78, H 6.10.

Gef. » 64.69, » 6.24.

2. 2.2'.4.4'-Tetramethoxy-diphenylmethan,



Eine Lösung von 1 g Resorcin-dimethyläther und 2 ccm Formaldehydlösung (35-prozentig) in 20 ccm Alkohol wird mit 5 ccm 50-prozentiger Schwefelsäure versetzt und etwa 10 Stunden lang auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Schon nach kurzem Kochen wird die Lösung milchig; dann scheiden sich weiße Kryställchen aus. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsprodukt abgesaugt, auf Ton getrocknet und aus Schwefelkohlenstoff durch Überschieben mit Ligroin umkrystallisiert. Nach zweimaligem Umlösen ist der Körper analysenrein und schmilzt bei 149°. Er löst sich gut in Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Benzol; in Alkohol ist er schwer löslich, in Ligroin und Wasser unlöslich. In Schwefelsäure löst er sich mit blaß orangefarbener Farbe; beim Eingießen der schwefelsauren Lösung in Wasser schlägt die Farbe nach blaß violettblau um; gleichzeitig scheidet sich ein weißer Niederschlag aus. Wahrscheinlich wird die Farbenreaktion durch eine geringe Verunreinigung der Substanz bedingt.

4.473 mg Stbst.: 11.600 mg CO₂, 2.300 mg H₂O.

C₁₇H₂₀O₄. Ber. C 70.83, H 6.91.

Gef. » 70.73, » 7.21.

Resorcin-monomethyläther gibt in analoger Weise mit Formaldehyd und Schwefelsäure behandelt ein tief violettgefärbtes Produkt, das keinen Schmelzpunkt besitzt und sich in keinem der üblichen Lösungsmittel löst. Es wurde daher nicht näher untersucht.

3. 3-Methoxy-chromon, (CH₃O)C₆H₃ < $\begin{matrix} \text{O---CH} \\ \text{CO---CH} \end{matrix}$.

Das 3-Methoxychromon wurde zunächst nach der Methode von v. Kostanecki¹⁾ durch Kondensation von Päonol mit Oxalsäure-

¹⁾ B. 35, 865 [1902].

ester zum 4-Methoxy-2-oxy-benzoyl-brenztraubensäureester, Verwandlung dieses Esters mit konzentrierter Salzsäure in den 3-Methoxychromon-carbonsäureester, Verseifung des letzteren zur entsprechenden Säure und trockne Destillation dieser Säure dargestellt. Dadurch, daß der Methoxy-oxy-benzoyl-brenztraubensäureester nicht in reinem Zustande isoliert, sondern sofort in der Reaktionsmasse mit konzentrierter Salzsäure in die Ringverbindung übergeführt wurde, ließ sich die Ausbeute an Methoxychromon-carbonsäure erheblich vermehren. (Näheres siehe in der Dissertation von J. Grimmer.)

Wir erhielten das Methoxychromon in feinen, farblosen Nadeln vom Schmp. 108° ; in der Literatur ist 110° angegeben.

Auf folgendem Wege gelingt es, das 3-Methoxychromon in einer einzigen Operation durch Kondensation von Päonol mit Ameisensäureester zu erhalten: 1 g Natrium wird in heißem Xylol zerstäubt, dann möglichst vollständig durch Dekantieren vom Xylol befreit und am Rückflußkühler mit einer Lösung von 1 g Päonol in 5 ccm Ameisensäureester übergossen. Es tritt sofort eine heftige Reaktion ein, die durch Kühlung mit kaltem Wasser gemildert wird. Nach weiterem Zusatz von 5 ccm Ameisensäureester erwärmt man das Reaktionsgemisch 10 Minuten lang auf dem Wasserbad, versetzt es mit 4 ccm Alkohol und 30 ccm konzentrierter Salzsäure und kocht weitere 15 Minuten. Dann verdünnt man das braun gewordene Produkt mit Wasser, äthert aus, wäscht die ätherische Schicht mit verdünnter Natronlauge und läßt sie verdunsten. Es hinterbleibt ein gelblicher Rückstand, der, in Benzol gelöst und mit Ligroin wieder ausgefällt, dann noch aus heißem Wasser umkrystallisiert, feine, farblose Nadeln vom Schmp. 110° gibt. Die Ausbeute an Methoxychromon beträgt nach diesem Verfahren nur 0.2 g aus 1 g Päonol; zur Darstellung größerer Mengen eignet sich besser die Kostaueckische Methode.

Semicarbazon des 3-Methoxychromons. Man versetzt eine Lösung von 0.2 g Methoxychromon in 10 ccm Alkohol mit einer solchen von 0.3 g salzsaurem Semicarbazid und 0.3 g Kaliumacetat in 3 ccm Wasser. Dann erhitzt man das Reaktionsgemisch $3\frac{1}{2}$ –4 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluß zum Sieden, läßt erkalten, saugt den hell grünstichig gelben Niederschlag ab, trocknet ihn auf Ton und krystallisiert ihn zweimal aus siedendem Alkohol um. Farblose Kryställchen, welche sich beim Erhitzen grünlich färben und dann unter Zersetzung bei 218° schmelzen. Löslich in heißem Alkohol und heißem Eisessig, wenig löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Ausbeute 85 % der Theorie.

4.525 mg Sbst.: 0.728 ccm N (19° , 726 mm).

$C_{11}H_{11}N_3O_3$. Ber. N 18.02. Gef. N 17.97.

4. 3-Methoxy-chromanon, $(\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}_3 \begin{matrix} \text{O}-\text{CH}_2 \\ \text{CO}\cdot\text{CH}_2 \end{matrix}$.

Eine Lösung von 1.5 g 3-Methoxychromon in 25 ccm Eisessig wird in einem Reduktionskolben mit 0.3 g Platinschwarz versetzt. Dann wird der Kolben gut evakuiert, mit Wasserstoffgas gefüllt und, angeschlossen an einen graduerten Wasserstoffgasometer, mit Hilfe einer Wasserturbine oder eines Elektromotors geschüttelt¹⁾. Nachdem die Substanz etwa 270 ccm Wasserstoff (bei normaler Zimmertemperatur und 730 mm Druck) absorbiert hat, filtriert man den Kolbeninhalt vom Platinschwarz ab, versetzt die klare Lösung mit viel Wasser, neutralisiert die Essigsäure mit fester Soda und äthert das auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmende Öl aus. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt ein hellgelb gefärbtes Öl, welches im Vakuum-Exsiccator zu zentimeterlangen, fast farblosen Nadeln erstarrt. Auf Ton abgepreßt und aus heißem Wasser umkrystallisiert, bildet das Methoxychromanon farblose, glänzende Nadelchen, die bei 58° schmelzen. Ausbeute 60 % der Theorie. Leicht löslich in Methylalkohol, Alkohol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Benzol. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Methoxychromanon, wie das Methoxychromon, mit schwach gelblicher Farbe; doch zeigt seine Lösung, im Gegensatz zu der blau fluorescierenden des Methoxychromons, keine Fluoreszenz.

10.530 mg Sbst.: 26.080 mg CO_2 , 5.535 mg H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$. Ber. C 67.41, H 5.62.

Gef. » 67.55, » 5.84.

Semicarbazon des 3-Methoxy-chromanons. Man versetzt eine Lösung von 0.2 g 3-Methoxychromanon in 10 ccm Alkohol mit einer Lösung von 0.3 g salzsaurem Semicarbazid und 0.3 g Kaliumacetat in 3 ccm Wasser und erhitzt 2½ Stunden lang auf dem Wasserbade zum Sieden. Dann läßt man die Flüssigkeit erkalten, saugt den hellgelben, krystallinischen Niederschlag ab und krystallisiert ihn zweimal aus heißem Alkohol um. Kleine, dicke, glänzende, farblose Nadelchen, die bei 226—227° unter Zersetzung schmelzen. Schwer löslich in Alkohol, Methylalkohol, Benzol und Eisessig. Eine Mischprobe der Semicarbazone von Methoxychromon und Methoxychromanon schmilzt bei 178°, zeigt also starke Depression. Ausbeute fast quantitativ.

5.273 mg Sbst.: 0.826 ccm N (19°, 726 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$. Ber. N 17.87. Gef. N 17.50.

Oxim des 3-Methoxy-chromanons. Man versetzt eine Lösung von 0.2 g 3-Methoxychromanon in 8 ccm Alkohol mit einer Lösung, hergestellt

¹⁾ Über den Reduktionsapparat siehe die Dissert. von Negreanu (Zürich; noch nicht gedruckt).

aus 0.2 g salzsaurem Hydroxylamin in 0.6 ccm Wasser und 0.5 g KOH in 0.8 ccm Wasser, und erhitzt das Reaktionsgemisch $3\frac{1}{2}$ Stunden lang auf dem Wasserbade unter Rückfluß zum Sieden. Dann läßt man die Flüssigkeit erkalten, versetzt sie mit viel Wasser und säuert sie mit verdünnter Salzsäure an. Abfiltriert, auf Ton getrocknet und aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert, bildet das Oxim große, farblose Nadeln vom Schmp. 137° , die in Alkohol, Eisessig, Benzol, Äther, Kalilauge und wäßrigem Ammoniak leicht löslich sind. Ausbeute fast quantitativ. Wird 3-Methoxychromon auf gleiche Weise mit Hydroxylamin behandelt, so entsteht kein Oxim.

9.305 mg Sbst.: 0.608 ccm N (19° , 727 mm).

$C_{10}H_{11}NO_3$. Ber. N 7.25. Gef. N 7.31.

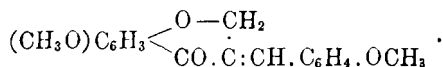
5. Isonitroso-3-methoxy-chromanon, $(CH_3O)C_6H_3 \begin{matrix} \text{O}-CH_2 \\ \text{CO} \cdot \dot{C} : NOH \end{matrix}$

Man löst 0.5 g 3-Methoxychromanon unter schwachem Erwärmen in 0.5 g frisch destilliertem Amylnitrit, kühlt die Lösung durch Eintauchen des Reaktionsgefäßes in kaltes Wasser auf Zimmertemperatur ab und fügt 3 Tropfen konzentrierte Salzsäure hinzu. Nach kurzer Zeit setzt die Reaktion ein, wobei sich die Flüssigkeit gelinde erwärmt; die Temperatur darf 20° nur wenig übersteigen, was durch gelegentliches Eintauchen des Gefäßes in kaltes Wasser erreicht wird. Nach 12-stündigem Stehen ist die rotgelbe Flüssigkeit zu hellgelben Kryställchen erstarrt, die abgesaugt, in Benzol gelöst und mit Ligroin wieder ausgefällt werden. Das reine umgefällte Isonitrosoprodukt bildet ein gelbes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 169° . Es löst sich klar mit gelber Farbe in wäßrigem Alkali und läßt sich aus der alkalischen Lösung mit Essigsäure und Salzsäure wieder ausfällen. Die Ausbeute an reiner Verbindung ist schlecht.

3.720 mg Sbst.: 0.216 ccm N (18° , 720 mm).

$C_{10}H_9NO_4$. Ber. N 6.76. Gef. N 6.45.

6. 3,4'-Dimethoxy-benzal-chromanon,



Eine Lösung von 1.5 g 3-Methoxychromanon und 1.3 g frisch destilliertem Anisaldehyd in 12 ccm Alkohol wird mit 1.5 ccm 10-prozentiger Natronlauge versetzt. Dann wird das Reaktionsgemisch bis zum beginnenden Sieden erhitzt, noch einige Minuten lang weiter erwärmt und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach etwa 24 Std. ist die dunkel gelbbraune Lösung zu glänzenden, hellgelben Blättchen erstarrt, die abgesaugt, auf Ton getrocknet und aus heißem Alkohol umkrystallisiert werden.

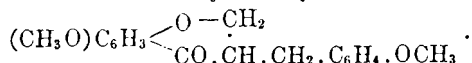
Schöne, kleine, glänzende, gelbstichige Blättchen, die bei 134° klar schmelzen. Sehr leicht löslich in Chloroform, Äther, Aceton, Toluol und Pyridin, schwer löslich in Ligroin, fast unlöslich in Wasser. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist tief orangerot gefärbt. Ausbeute 25 % der Theorie.

0.0840 g Sbst.: 0.2250 g CO₂, 0.0420 g H₂O.

C₁₈H₁₆O₄. Ber. C 72.97, H 5.41.

Gef. » 73.05, » 5.60.

7. 3,4'-Dimethoxy-benzyl-chromanon,



Eine Lösung von 1 g Dimethoxy-benzal-chromanon in 25 ccm Eisessig wird in einem Reduktionskolben mit 0.3 g Platinschwarz versetzt; dann wird der Kolben gut evakuiert, mit Wasserstoff gefüllt und, angeschlossen an einen Wasserstoff-Gasometer, mit Hilfe eines Elektromotors geschüttelt. Sobald die Reduktion vollendet ist, filtriert man den Kolbeninhalt vom Platinschwarz ab, versetzt die klare Lösung mit viel Wasser, neutralisiert die Essigsäure mit Soda und äthert aus. Beim Verdunsten des Äthers bleibt ein dickes, fast farbloses Öl zurück, welches über Phosphorpentoxyd allmählich zu farblosen Kryställchen erstarrt. Auf Ton abgepreßt und aus wenig Alkohol umkrystallisiert, bildet der Körper stark glänzende, farblose Blättchen vom Schmp. 68–70°. Mit konzentrierter Schwefelsäure betupft färben sich die Krystalle hellgelb und geben dann eine hellgelbstichige Lösung ohne Fluoreszenz.

0.0618 g Sbst.: 0.1645 g CO₂, 0.0347 g H₂O.

C₁₈H₁₈O₄. Ber. C 72.48, H 6.08.

Gef. » 72.59, » 6.28.

8. Naphthochromon, C₁₀H₆ $\begin{array}{l} \text{O} \cdot \text{CH} \\ \text{CO} \cdot \text{CH} \end{array}$

Das Naphthochromon wurde zunächst nach dem Verfahren von v. Kostanecki und Frömsdorff¹⁾ dargestellt; 2-Aceto-1-naphthol wurde mit Oxalsäureester zum α-Oxy-β-naphthoyl-brenztraubensäureester kondensiert und der Ester dann unter Ringschluß und Verseifung in die Naphthochromon-β-carbonsäure verwandelt; die Säure gab bei der trocknen Destillation die gewünschte Verbindung. Dadurch daß der Oxy-naphthoyl-brenztraubensäureester nicht erst in reinem Zustande isoliert, sondern direkt in der Reaktionsmasse durch Einwirkung von Salzsäure

¹⁾ B. 35, 860 [1902].

in die Ringverbindung übergeführt wurde, ließ sich das Verfahren wesentlich vereinfachen.

Als einfachste Gewinnungsweise des Naphthochromons, bei der eine trockne Destillation, die ja meist sehr verlustreich ist, vermieden wird, erwies sich die Kondensation von Acetonaphthol mit Ameisensäureester. Sie soll hier kurz geschildert werden.

5 g 2-Aceto-1-naphthol¹⁾ werden in 30 ccm frisch destilliertem, mit Kaliumcarbonat gut getrocknetem Ameisensäureester gelöst; die Lösung wird auf 1.5 g nach Brühl zerstäubtes Natrium gegossen. Es tritt sofort heftige Reaktion ein. Man erwärmt die rotbraune Masse $\frac{1}{4}$ Stunde lang auf dem Wasserbade, versetzt sie nach dem Erkalten mit 35 ccm Alkohol und erhitzt das Ganze solange zum Sieden, bis alles Natrium gelöst ist. In der Regel genügen dazu 15–20 Minuten. Nun läßt man das violette Reaktionsprodukt erkalten, versetzt es vorsichtig mit 70 ccm konzentrierter Salzsäure und erhitzt es 3 Stunden lang auf gut siedendem Wasserbad. Nach dem Erkalten gießt man die Flüssigkeit in viel Wasser; es scheidet sich ein dicker, flockiger Niederschlag aus, der abgesaugt, auf Ton getrocknet, in wenig heißem Alkohol gelöst und mit 1-prozentiger Natronlauge (zur Entfernung von beigemengten phenolischen Substanzen) wieder ausgefällt wird. Man erhält so kleine, seidenglänzende Nadelchen, die, durch Erhitzen von angelagertem Lösungsmittel befreit, bei 125° klar schmelzen, also aus reinem Naphthochromon bestehen. Mit konzentrierter Schwefelsäure geben sie eine schön blaugrün fluoreszierende Lösung. Die Ausbeute an Naphthochromon nach dem neuen Verfahren beträgt 70 % der Theorie.

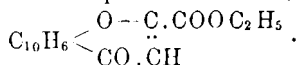
Semicarbazon des Naphthochromons. Man versetzt eine Lösung von 1.2 g Naphthochromon in 50 ccm Alkohol mit einer solchen von 2.5 g salzsaurem Semicarbazid und 2.5 g Kaliumacetat in 15 ccm Wasser, erhitzt das Gemisch 7–8 Stunden lang auf dem Wasserbade zum Sieden, läßt es erkalten, saugt den fast farblosen Niederschlag ab, trocknet ihn auf Ton und krystallisiert ihn aus heißem Methylalkohol um. Kleine, weiche, farblose Nadeln, die bei 256° unter Zersetzung schmelzen. Gut löslich in heißem Alkohol, heißem Methylalkohol und heißem Eisessig, schwer löslich in Benzol, fast unlöslich in Ligroin und Äther. Ausbeute 60 % der Theorie. Bei der Spaltung des Semicarbazons mit wäßrig alkoholischer Schwefelsäure wird Naphthochromon zurückgebildet.

0.0682 g Sbst.: 9.6 ccm N (15°, 768 mm).

$C_{14}H_{11}N_3O_2$. Ber. N 16.61. Gef. N 16.86.

Ein Oxim des Naphthochromons darzustellen, gelang nicht.

¹⁾ Darstellung siehe Friedländer, B. 28, 1946 [1895].

9. Äthylester der Naphthochromon- β -carbonsäure,

Man leitet in eine Aufschlammung von 3 g Naphthochromon-carbonsäure¹⁾ in 300 ccm Alkohol unter Erwärmen auf dem Wasserbade einen Strom von Chlorwasserstoff ein. Nach etwa 7-stündiger Versuchsdauer erhält man eine klare, tiefbraun gefärbte Lösung, die in viel Wasser gegossen und mit Natriumcarbonat schwach alkalisch gemacht wird. Der Ester scheidet sich als krystallinisches Pulver aus. Aus heißem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, bildet er schwach braun gefärbte, dicke, glänzende Nadeln, die bei 135° schmelzen. Gut löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, unlöslich in wäßrigem Ammoniak. Ausbeute 80 % der Theorie.

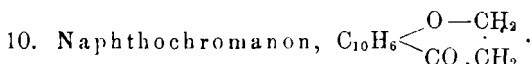
0.1204 g Subst.: 0.3163 g CO₂, 0.0479 g H₂O.

C₁₆H₁₂O₄. Ber. C 71.64, H 4.44.

Gef. » 71.65, » 4.45.

Es wurde versucht, den Naphthochromon-carbonsäureester mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinschwarz zum Naphthochromanon-carbonsäureester zu reduzieren. Obgleich nun der Versuch genau so wie beim Naphthochromon angestellt wurde, und obgleich bei beiden Versuchen Proben desselben Platinschwarzes angewandt wurden, gelang die Reduktion des Esters nicht, während die des Naphthochromons spielend vor sich geht.

Der Versuch, ein Semicarbazon des Esters darzustellen, verlief ebenfalls negativ.



Eine Lösung von 5 g Naphthochromon in 50 ccm Eisessig wird nach Zusatz von etwa 0.6 g Platinschwarz in der üblichen Weise mit Wasserstoff behandelt. Nach Beendigung der Reduktion filtriert man den Kolbeninhalt vom Platinschwarz ab, versetzt die klare Lösung mit viel Wasser und neutralisiert die Essigsäure mit fester Soda. Es scheidet sich ein weißer Niederschlag aus, der abfiltriert, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert wird. Schöne, stark glänzende, farblose, rhombische Tafeln vom Schmp. 104.5°. Spielend leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Äther, Benzol und Pyridin, schwer löslich in Wasser. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure besitzt eine schöne, goldgelbe Farbe und fluoresciert nicht; der Ablauf der Schwefelsäurelösung ist grünstichig gelb gefärbt. Naphthochromon

¹⁾ Darstellung siehe v. Kostanecki und Frömsdorff, B. 35, 860 [1902]; siehe auch die Angaben unter 8.

gibt im Gegensatz dazu, bei gleicher Konzentration, eine blaß grünstichig gelbe Lösung mit farblosem Ablauf, die schön fluoresciert, während sich Acetonaphthol orangestichig gelb mit gelbem Ablauf in Schwefelsäure löst¹⁾. Ähnliche Farbunterschiede zeigen die drei Verbindungen mit Eisessig + Überchlorsäure und Benzol + Zinntetrabromid. Naphthochromanon gleicht also in seinen Halochromiefarben mehr dem Acetonaphthol wie dem Naphthochromon. — Die Ausbeute an reinem Naphthochromanon beträgt 50 % der Theorie.

0.1604 g Sbst.: 0.3556 g CO₂, 0.0563 g H₂O.

C₁₃H₁₀O₂. Ber. C 60.46, H 3.88.

Gef. » 60.46, » 3.93.

Oxim des Naphthochromanons. Man erhitzt eine Lösung von 1 g Naphthochromanon, 1 g salzsaurem Hydroxylamin und 1.5 g Kaliumacetat in 50 ccm wäßrigem Alkohol 1 Tag lang auf dem Wasserbade unter Rückfluß zum Sieden und arbeitet das Reaktionsprodukt wie üblich auf. Aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert: flache, farblose Nadeln vom Schmp. 144—144.5°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Benzol und Äther; auch löslich in wäßrigem Alkali und wäßrigem Ammoniak; in Wasser unlöslich. Ausbeute fast quantitativ.

0.0885 g Sbst.: 4.7 ccm N (13°, 767 mm).

C₁₃H₁₁NO₂. Ber. N 6.57. Gef. N 6.40.

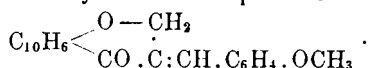
Semicarbazon des Naphthochromanons. Man versetzt eine Lösung von 0.2 g Naphthochromanon in 10 ccm Alkohol mit einer Lösung von 0.3 g salzsaurem Semicarbazid und 0.3 g Kaliumacetat in 3 ccm Wasser und erhitzt 5 Stunden lang auf dem Wasserbade unter Rückfluß zum Sieden. Dann läßt man erkalten, saugt den hellgelben, krystallinischen Niederschlag ab und krystallisiert ihn aus viel siedendem Alkohol um. Glänzende, schwach gelb gefärbte Nadeln, die bei 259—260° unter Zersetzung schmelzen. Relativ gut löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Äther und Ligroin. Ausbeute quantitativ.

Eine Mischprobe der Semicarbazone von Naphthochromanon und Naphthochromon schmolz bei 225°, zeigte also eine starke Depression.

0.0516 g Sbst.: 7.1 ccm N (15°, 765 mm).

C₁₄H₁₃N₃O₂. Ber. N 16.48. Gef. N 16.42.

11. 4'-Methoxy-benzal-naphthochromanon,



Eine Lösung von 1 g Naphthochromanon und 0.75 g frisch destilliertem Anisaldehyd in 10 ccm Alkohol wird mit 1 ccm 10-prozentiger

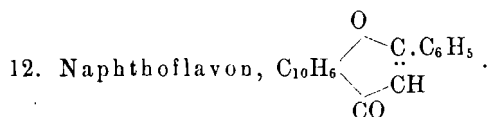
¹⁾ Bei den Farbenreaktionen wurden jedesmal 0.01 g Substanz und 1 ccm Lösungsmittel angewandt.

Natronlauge versetzt, bis zum beginnenden Sieden erhitzt und längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach etwa 6 Stdn. ist die tief orangerote Lösung zu weichen Nadeln erstarrt, die abgesaugt und aus heißem Alkohol umkrystallisiert werden. Kleine, hellgelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 144—145°. Spielend leicht löslich in Benzol, Toluol, Pyridin und Chloroform; leicht löslich in Eisessig und Alkohol, schwer löslich in Äther und Ligroin. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist tief bordeauxrot gefärbt; auf Zusatz von Wasser wird die Lösung farblos, Bildung eines fast farblosen Niederschlags. Ausbeute an Anisalnaphthochromanon 50 % der Theorie.

0.1000 g Subst.: 0.2924 g CO₂, 0.0457 g H₂O.

C₂₁H₁₆O₃. Ber. C 79.74, H 5.06.

Gef. » 79.75, » 5.11.



Naphthoflavin wurde nach der von St. v. Kostanecki¹⁾ angegebenen Methode ausgehend von 2-Aceto-1-naphthol über das 2-Benzal-aceto-1-naphthol dargestellt. Mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert: Schwach gelb gefärbte Blättchen, die bei 154—156° schmelzen und sich in konzentrierter Schwefelsäure mit orangegelber Farbe und grüner Fluorescenz lösen. Kostanecki gibt den gleichen Schmelzpunkt an.

Bemerkenswerterweise ließ sich Naphthoflavin im Gegensatz zum Naphthochromon nicht in Eisessiglösung mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinschwarz reduzieren, obgleich in beiden Fällen Proben desselben Platinschwarzes angewandt wurden. Zwar nahm im Laufe mehrerer Tage das Wasserstoff-Volumen beim Schütteln des Reduktionskolbens etwas ab, doch lag die Ursache dieser Erscheinung an geringen Undichtigkeiten der Apparatur. Als nach mehrtägiger Versuchsdauer die Eisessiglösung vom Platinschwarz abfiltriert, das Filtrat mit Wasser versetzt und mit Soda alkalisch gemacht wurde, schied sich ein farbloser Niederschlag aus. Er wurde aus Alkohol umkrystallisiert und bildete so farblose Nadelchen vom Schmp. 167°. Obgleich nun das »Reaktionsprodukt« erheblich höher schmolz als das Ausgangsmaterial vom Schmp. 154—156°, so lag doch, wie die Analyse und das ganze Verhalten der Verbindung zeigten, Naphthoflavin vor, allerdings in einer besonders reinen Form. Durch das Behandeln mit Wasserstoff war eine hartnäckig anhaftende Verunreinigung entfernt worden.

¹⁾ B. 31, 705 [1898].

Das mit Wasserstoff behandelte Produkt gab ebenso wie das ursprüngliche Naphthoflavin mit konzentrierter Schwefelsäure eine schön grün fluoreszierende Lösung, die aber, im Gegensatz zu der orangegelben des Ausgangsmaterials, rein gelb gefärbt war. Weder von dem ursprünglichen noch von dem mit Wasserstoff behandelten Naphthoflavin ließ sich ein Oxim darstellen. Eine Mischprobe beider Naphthoflavin-Proben gab keine Depression.

Analyse des Naphthoflavons vom Schmp. 167°.

0.1403 g Subst.: 0.4306 CO₂, 0.0589 g H₂O.

C₁₉H₁₂O₂. Ber. C 83.83, H 4.41.

Gef. » 83.70, » 4.70.

13. 2-Anisalaceto-1-naphthol, C₁₀H₆ < $\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3 \end{matrix}$

Eine Lösung von 10 g 2-Aceto-1-naphthol und 6 g Anisaldehyd in 100 ccm Alkohol wird mit 20 ccm 50-prozentiger Natronlauge versetzt und unter Rückfluß 1/2 Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Eingießen der tief orangeroten Flüssigkeit in viel Wasser scheidet sich sofort die gesuchte Verbindung aus. Sie wird aus Eisessig umkrystallisiert. Kleine orangerote Nadelchen vom Schmp. 160°. In Eisessig, Alkohol, Methylalkohol, Benzol und Benzoesäureester in der Wärme leicht löslich, in Wasser unlöslich. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist tief orangerot gefärbt. Ausbeute fast quantitativ.

0.1322 g Subst.: 0.3811 g CO₂, 0.0625 g H₂O.

C₂₀H₁₆O₃. Ber. C 78.94, H 5.26.

Gef. » 78.62, » 5.29.

14. Dihydro-2-anisalaceto-1-naphthol,

C₁₀H₆ < $\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3 \end{matrix}$

Eine Aufschlammung von 2 g Anisalacetonaphthol in 50 ccm Eisessig wird in einem Rundkolben mit 0.8 g Platinschwarz versetzt und dann in der mehrfach angegebenen Weise mit Wasserstoff reduziert. Sobald etwas mehr als die berechnete Menge Wasserstoff absorbiert ist, filtriert man die fast farblose Lösung vom Platinschwarz ab, versetzt sie mit viel Wasser, neutralisiert die Essigsäure mit fester Soda und saugt den hellgelb gefärbten Niederschlag ab. Aus heißem Eisessig umkrystallisiert: hellgelbe, zentimeterlange, glänzende Nadeln vom Schmp. 114°. In Äther, Alkohol, Benzol leicht löslich, in Ligroin schwerer, in Wasser unlöslich. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist gelb gefärbt. Ausbeute 80% der Theorie.

0.1044 g Sbst.: 0.3009 g CO₂, 0.0564 g H₂O.
 C₇₀H₁₈O₃. Ber. C 78.43, H 5.88.
 Gef. » 78.60, » 6.04.

Die Mikroanalysen wurden mit gutem Erfolg nach der von V. Dubsky angegebenen, sehr zweckmäßigen und einfachen Arbeitsmethode durchgeführt (»Vereinfachte quantitative Mikroelementaranalyse organischer Substanzen«; Leipzig, Verlag von Veit & Co., 1917).

Chemische Institute der Universitäten Zürich und Rostock.
 Rostock, im April 1917.

133. J. Herzig und F. Faltis: Zur Kenntnis des Bixins.

(Eingegangen am 14. Mai 1917.)

Heiduschka und Panzer¹⁾ nehmen auf Grund ihrer Untersuchung an, daß die Formel C₂₅H₃₀O₄ für das Bixin der Wirklichkeit am nächsten kommt. Wir²⁾ haben seinerzeit, auf sorgfältige Analysen gestützt, die Formel C₂₆H₃₀O₄ aufstellen können, und van Hasselt³⁾ sowie Rinkes⁴⁾ haben bei Wiederholung unserer Versuche diese Formel als richtig anerkannt. Diese klare Sachlage erscheint hierdurch neuerdings wieder verworren, und wir wollen daher kurz unseren Standpunkt festlegen und begründen.

Die Versuche von Heiduschka und Panzer in Bezug auf die Zusammensetzung des nach verschiedenen Methoden gereinigten Bixins sind für unsere Diskussion gleichgültig, weil, wie wir es seinerzeit schon erwähnt haben, man auch beim gereinigten Bixin bei der Elementaranalyse meist zu niedere Werte für den Kohlenstoff bekommt. Die Schwierigkeit liegt also durchaus nicht in der Reinigung, sondern in der Analyse des Bixins.

Wir haben weiterhin mitgeteilt, daß, bei Einhaltung bestimmter Bedingungen, für den Gehalt an Kohlenstoff Werte erhalten werden, welche die bis dahin ermittelten übersteigen. Die Modifikation bestand darin, daß das Rohr außer mit Bleichromat mit einer 10 cm langen Schicht von Platinasbest beschickt wurde. Diese höheren Zahlen hat dann auch Pregl nach seiner ursprünglichen Methode mit Gasometer und nochmaligem Durchleiten der Gase bekommen.

¹⁾ B. 50, 546 [1917]. ²⁾ M. 35, 997 [1914].

³⁾ Chemisch Weekblad 13, 429 [1916].

⁴⁾ Chemisch Weekblad 12, 998 [1915].