

Isolierung der bei der Redox-Disproportionierung von XVI-Octahydrat in Äthanol entstehenden Rhodizonsäure: 10 g XVI-Octahydrat wurden in 50 ccm Äthanol auf dem Wasserbad bis zur Lösung vorsichtig rückfließend gekocht, dann i. Vak. bei Raumtemp. auf ca. 5–7 ccm eingeengt. Nach einiger Zeit, gegebenenfalls nach Zugabe einiger Tropfen Wasser, kristallisierten 3.6 g reines XVII-Dihydrat aus. Aus dem bei erneutem Einengen des Filtrats hinterbleibenden Sirup schieden sich nach längerer Zeit noch weitere kleine Mengen davon ab. Der Rest ergab mit Carbonyl-Reagenzien keine kristallinen Produkte.

Nachweis von Mesoxalsäure (neben Krokonsäure) bei der Redox-Disproportionierung von XVI-Octahydrat in wasserhaltiger Essigsäure bei wiederholter Dehydrierung der entstandenen aci-Reduktone XIX und XVII: 5 g XVI-Octahydrat wurden in 50 ccm 90-proz. Essigsäure bis zur Beendigung der CO₂-Entwicklung gekocht. Dann kühlte man ab (wobei XIX ausfiel) und gab in der Kälte so viel Brom hinzu wie verbraucht wurde, wobei alles wieder in Lösung gehen mußte. Nun wurde erneut bis zur Beendigung der CO₂-Entwicklung gekocht, wieder gekühlt und mit Brom versetzt, solange es entfärbt wurde, und dies 2 mal wiederholt, bis weder CO₂ mehr entwickelt wurde noch weiteres XIX ausfiel. Man erhielt 0.2 g XX (als Ba-Salz). Aus dem Filtrat fielen nach Entfernen der überschüss. Ba-Ionen und weiterem Einengen beim Versetzen mit Phenylhydrazin Kristalle von Mesoxalsäure-phenylhydrazon (entspr. 0.1 g Mesoxalsäure) aus; Schmp. und Misch-Schmp. mit einem authent. Präparat 166° (Zers.).

ALEXANDER SCHÖNBERG und GÜNTHER SCHÜTZ

Über die Dehydrierung der Chromanone mit Triphenylmethyl-perchlorat

Aus der Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften
der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 23. Februar 1960)

*Herrn Professor Dr. Dr. h. c. F. Arndt, dem erfolgreichen Bearbeiter
der Chromonchemie, zum 75. Geburtstag gewidmet*

Bei der Einwirkung von Triphenylmethyl-perchlorat auf Chromanone (1-Thiochromanone) in Eisessig bilden sich die entspr. Benzopyryliumperchlorate, die mit Natriumhydrogencarbonatlösung die Chromone liefern.

Im Zusammenhang mit Arbeiten des einen von uns über das Chromonderivat Khellin¹⁾ und verwandte Naturstoffe erwies es sich als notwendig, eine neue Methode zur Überführung von Chromanonen (Flavanonen) in die entsprechenden Chromone (Flavone) auszuarbeiten.

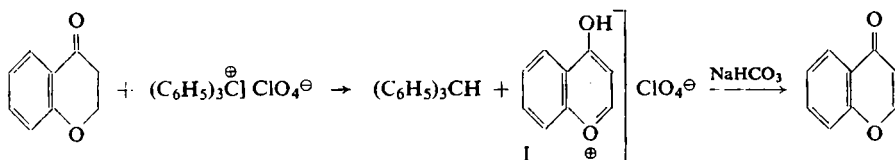
W. BONTHRONE und D. H. REID²⁾ beschrieben die dehydrierende Wirkung von Triphenylmethyl-perchlorat auf Perinaphthenon, Xanthen und andere heterocyclische

¹⁾ A. SCHÖNBERG und A. SINA, J. Amer. chem. Soc. **72**, 1611, 3396 [1950]; A. SCHÖNBERG und N. BADRAN, ebenda **73**, 2960 [1951].

²⁾ J. chem. Soc. [London] **1959**, 2773.

Systeme. Wir fanden, daß Chromanone (1-Thio-chromanone) durch dieses Agens in warmem Eisessig in kurzer Zeit in die entspr. 4-Hydroxy-benzopyrylium- bzw. -benzo-1-thio-pyryliumperchlorate übergeführt werden; daneben entsteht Triphenylmethan.

Die Perchlorate (z. B. I) fallen aus den kalten Eisessiglösungen direkt oder nach Einengen aus; sie liefern bei Behandlung mit wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung die entsprechenden Chromone bzw. 1-Thio-chromone, welche in Ausbeuten von 71–98% d. Th. (bez. auf die Chromanone) erhalten werden.



Diese Methode hat sich unter anderem bei der Dehydrierung des Chromanons, 2,6-Dimethyl-chromanons, 6-Methyl-1-thio-chromanons, Flavanons und des 4'-Methoxy-6-methyl-flavanons bewährt.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Chromon: 0,74 g (5 mMol) *Chromanon*³⁾, gelöst in 9 ccm eines Eisessig/Acetanhydrid-Gemisches (8:1) wurden in der Wärme mit 1,71 g (5 mMol) frisch bereitetem *Triphenylmethyl-perchlorat*⁴⁾ versetzt. Während des Lösungsvorganges und einige Zeit später (im ganzen etwa 30 Min.) hielt man die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 100°. Die Lösung wurde unter vermindertem Druck bei 40° zur Trockene gebracht und mit Äther ausgezogen. Als Extraktionsrückstand verblieb das *4-Hydroxy-benzopyryliumperchlorat* (I) vom Schmp. 165–168°⁵⁾, das mit 20 ccm Natriumhydrogencarbonatlösung (bei Raumtemperatur gesättigt) bei Raumtemperatur geschüttelt wurde. Es bildete sich *Chromon*, welches aus Petroläther (40–60°) umkristallisiert wurde, Schmp. und Misch-Schmp. 57°, Ausb. fast quantitativ.

Der äther. Auszug wurde zur Trockene gebracht und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Er erwies sich durch Analyse, Schmp. und Misch-Schmp. (92–93°) als *Triphenylmethan*.

4-Hydroxy-benzopyryliumperchlorat (I): 200 mg *Chromon*, gelöst in 1 ccm Eisessig/Acetanhydrid (1:1), wurden mit 0,2 ccm 70-proz. *Perchlorsäure* versetzt. Nach einiger Zeit schied sich ein Niederschlag (240 mg) ab; aus Eisessig farbl. Kristalle vom Schmp. 177–178°.

$C_9H_7O_2]ClO_4$ (246,6) Ber. C 43,75 H 2,86 Cl 14,44 Gef. C 43,55 H 3,00 Cl 14,55

2,6-Dimethyl-chromon: Die Dehydrierung des *2,6-Dimethyl-chromanons*⁶⁾ erfolgte wie bei Chromon beschrieben. Das Reaktionsprodukt erwies sich durch Schmp. und Misch-Schmp. (101°) als *2,6-Dimethyl-chromon*⁷⁾, was auch durch Vergleich der IR-Spektren sichergestellt wurde. Ausb. 85% d. Th.

³⁾ F. ARNDT und G. KÄLLNER, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 204 [1924].

⁴⁾ K. A. HOFMANN und H. KIRMREUTER, Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 4861 [1901].

⁵⁾ Eine Probe des Perchlorats I wurde aus Eisessig in farblosen Kristallen vom Schmp. 177–178° erhalten. Keine Depression mit dem wie unten bereiteten Präparat.

⁶⁾ K. v. AUWERS, Liebigs Ann. Chem. **421**, 30 [1920].

⁷⁾ G. WITTIG, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 92 [1924].

6-Methyl-1-thio-chromon: 0.82 g *6-Methyl-1-thio-chromanon*⁸⁾ setzte man mit der äquimolaren Menge *Triphenylmethyl-perchlorat* wie oben beschrieben um und hielt das Reaktionsgemisch während des Lösungsvorganges und einige Zeit später (im ganzen etwa 10 Min.) auf 100°. Aus der erkalteten Reaktionslösung fiel das I entsprechende Perchlorat (A) aus; weitere Mengen konnten durch Einengen erhalten werden. Dem Niederschlag wurde mit Äther *Triphenylmethan* entzogen, welches durch Schmp. und Misch-Schmp. identifiziert wurde. Einwirkung von Natriumhydrogencarbonat lieferte 80 % d. Th. *6-Methyl-1-thio-chromon* als farblose Kristalle vom Schmp. 71–72° (aus Petroläther) (Lit.⁹⁾: 69–70°).

$C_{10}H_8OS$ (176.2) Ber. C 68.18 H 4.58 S 18.17 Gef. C 68.27 H 4.60 S 18.14

Der oben erwähnte Niederschlag A (Perchlorat entspr. I) wurde aus Eisessig umkristallisiert, gelbe Kristalle vom Schmp. 173–175°.

$C_{10}H_9OS[ClO_4]$ (276.5) Ber. Cl 12.8 Gef. Cl 12.3

Flavon: 1.11 g (5 mMol) *Flavanon* wurden wie üblich mit 5 mMol *Triphenylmethyl-perchlorat* in der Wärme (100°, 30 Min.) umgesetzt. In der Kälte fiel aus dem Eisessig/Acetanhydrid-Gemisch 4-Hydroxy-flavylumperchlorat aus, aus welchem *Flavon* (Schmp. und Misch-Schmp. 97°) erhalten wurde. Ausb. 75 % d. Th. (bez. auf Flavanon).

4'-Methoxy-6-methyl-flavon: Aus 1.34 g (5 mMol) *4'-Methoxy-6-methyl-flavanon*¹⁰⁾ wurden, wie bei Flavon beschrieben, 1.04 g *4-Hydroxy-4'-methoxy-6-methyl-flavylumperchlorat* erhalten, weitere Mengen durch Konzentration der Mutterlösung. Aus Eisessig orangefarbene Kristalle vom Schmp. 235°.

$C_{17}H_{15}O_3[ClO_4]$ (366.7) Ber. C 55.7 H 4.1 Cl 9.7 Gef. C 55.9 H 4.3 Cl 9.7

Das Perchlorat lieferte 71 % d. Th. *4'-Methoxy-6-methyl-flavon* (Ausb. bez. auf *4'-Methoxy-6-methyl-flavanon*). Aus Benzin (120–140°) Schmp. 170° (Lit.¹⁰⁾: 170°).

⁸⁾ F. KROLLPFEIFFER und H. SCHULTZE, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 1819 [1933].

⁹⁾ F. KROLLPFEIFFER, H. SCHULTZE, E. SCHLUMBOHM und E. SOMMERMEYER, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 1654 [1925].

¹⁰⁾ K. v. AUWERS und L. ANSCHÜTZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 1545 [1921].