

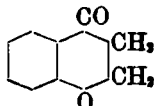
erhalten (Mischprobe, Krystallform, Löslichkeiten). Für die Reduktion des Lactons III (Schmp. 154 $\frac{1}{2}$ °) standen nur 0.03 g zur Verfügung. Auch hier konnte die Bildung der Diallyl-malonsäure festgestellt werden.

Das Nono-dilacton I (Schmp. 106 $\frac{1}{2}$ °) blieb bei der Behandlung mit Aluminium und Essigsäure unverändert.

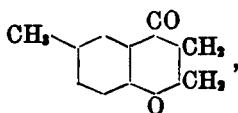
368. K. v. Auwers und F. Krollpfeiffer: Über 6-Methyl-chromanon.

(Eingegangen am 13. August 1914.)

Im Laufe einer spektrochemischen Untersuchung über heterocyclische Verbindungen trat der Wunsch auf, auch die Verbindung



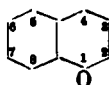
oder ein einfaches Homologes von ihr mit heranzuziehen. Wie eine Durchsicht der Literatur ergab, sind derartige Verbindungen, die man nach bekannten Analogien als »Chromanone« bezeichnen kann¹⁾, noch nicht bekannt. Wir haben daher einen Vertreter dieser Körpergruppe, das 6-Methyl-chromanon²⁾,

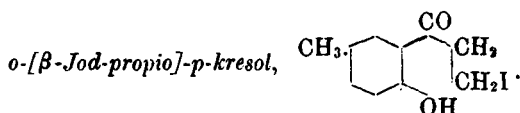


dargestellt und beschreiben es im Folgenden samt einigen Derivaten und Umwandlungsprodukten. Über die spektrochemischen Bestimmungen wird später im Zusammenhang mit anderen Beobachtungen berichtet werden.

¹⁾ Andere Bezeichnungen wären »Dihydro-chromone« oder »4-Keto-dihydro-chromane«. — Daß im Flavan der sauerstoffhaltige Ring ungesättigt, im Flavanon aber gesättigt ist, kann leicht zu Irrtümern Anlaß geben.

²⁾ Für die Bezifferung gilt das Schema





Man gewinnt diese Verbindung aus *p*-Kresol-methyläther und β -Jod-propionylchlorid nach dem Friedel-Craftsschen Verfahren. Das Chlorid braucht nicht völlig rein zu sein; man kann vielmehr das Produkt verwenden, das man erhält, wenn man nach der Vorschrift von Abderhalden¹⁾ gleiche Mengen (je 20 g) β -Jod-propionsäure und Thionylchlorid 2 Stunden auf 60° erwärmt und dann durch das Reaktionsgemisch 1 Stunde auf dem Wasserbade durch eine Capillare einen trocknen Luftstrom saugt. Dagegen empfiehlt es sich, zur Erzielung guter Ausbeuten frisch bereitetes Aluminiumchlorid zu benutzen und höchstens 30 g Jod-propionylchlorid auf einmal zu verarbeiten.

Im allgemeinen haben wir folgendermaßen gearbeitet: 20 g rohes β -Jod-propionsäurechlorid werden in der 3—5-fachen Menge trocknen Schwefelkohlenstoffs gelöst und mit 12 g *p*-Kresol-methyläther versetzt. Hierzu fügt man nach und nach 13 g frisches Aluminiumchlorid; sobald die Reaktion schwächer wird, erwärmt man auf 40—50°, bis keine Salzsäure mehr entweicht. Man destilliert darauf den Schwefelkohlenstoff ab, zersetzt den Rückstand mit Eis und Salzsäure und gießt die wäßrige Flüssigkeit von dem mitunter festen, meist jedoch nur halbfesten, braun gefärbten Produkt ab. Man verreibt nunmehr den Rückstand so lange mit kaltem Methylalkohol, bis er völlig fest geworden ist und krystallisiert dann das brännlichgelbe Pulver unter Zusatz von etwas Tierkohle aus Petroläther um. So erhält man den Körper in derben, gelblichen Krystallen, die bei 63—65° schmelzen und für die weitere Verarbeitung genügend rein sind. Die Ausbeute beträgt 12—14 g, d. h. etwa 50% d. Th.

Völlig rein gewinnt man den Körper durch Umkrystallisieren aus warmem Methylalkohol, in dem er ziemlich leicht löslich ist. Er bildet dann farblose, derbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 65—66°.

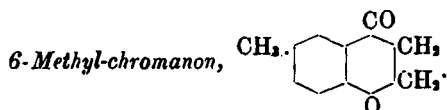
Die Analysen ergaben, daß bei vorsichtiger Durchführung der Synthese das Jod des Säurechlorids nicht durch Chlor verdrängt wird; läßt man aber die Reaktion zu heftig werden, so tritt dieser Austausch in wechselndem Maße ein, und man findet — auf Jodid berechnet — zu niedrige Halogenwerte.

0.1688 g Sbst.: 0.1361 g AgI.

$C_{10}H_{11}O_2I$. Ber. I 43.7. Gef. I 43.6.

¹⁾ H. 74, 472 [1911].

Erwärmt man die Substanz mit 80-prozentiger Essigsäure und Zinkstaub einige Zeit auf dem Wasserbade, so wird sie glatt zum *o*-Propio-*p*-kresol, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{OH} \end{matrix}$, reduziert. Die Identität wurde durch Überführung in das Semicarbazon bewiesen, das für sich und gemischt mit einem Vergleichspräparat, mäßig rasch erhitzt, bei 221–222° schmolz.



Vorversuche zeigten, daß für die Umwandlung des jodbhaltigen Oxyketons in ein Chromanon Natriumacetat und Ätzalkali ungeeignete Mittel sind, dagegen Soda den gewünschten Ringschluß in glattester Weise bewirkt.

Zu einer alkoholischen Lösung von 20 g β -Jodpropio-*p*-kresol setzt man 80 ccm 20-prozentige wäßrige Sodalösung und fügt auf dem Wasserbade noch so viel Alkohol hinzu, daß eine homogene Flüssigkeit entsteht. Nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Erwärmen gießt man in Wasser, nimmt das ausgeschiedene gelbliche Öl nach Zusatz von Kochsalz in Äther auf, schüttelt den Auszug mit Sodalösung und Wasser durch und trocknet ihn über Natriumsulfat. Nach dem Verjagen des Äthers geht bei der Destillation im Vakuum ohne jeden Vorlauf das Hauptprodukt der Reaktion sofort innerhalb von 2 Graden über, beispielsweise bei 141–143° unter 13.5 mm Druck. Dieses Produkt ist nur schwach gelblich gefärbt und erstarrt vollkommen. Es folgt ein geringer Nachlauf, der stark gelb gefärbt ist und nicht erstarrt, auch nicht auf Eis. Im Kolben bleibt fast nichts zurück. Die Menge des Hauptproduktes, das fast reines Methyl-chromanon darstellt, beträgt 8–10 g, d. h. 80–90% d. Th.

Aus niedrig siedendem Petroläther krystallisiert die Verbindung, wenn man die Lösung mit Eis kühlt, in farblosen, derben Kryställchen. Beim freiwilligen Verdunsten einer solchen Lösung bilden sich große, glasglänzende, prachtvoll ausgebildete, schiefe, flache Prismen. Schmp. 34–36°. In allen organischen Mitteln leicht löslich.

0.1483 g Sbst.: 0.4024 g CO_2 , 0.0842 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$. Ber. C 74.0, H 6.2.

Gef. > 74.0, > 6.4.

Semicarbazon. Fügt man zu einer alkoholischen Lösung des Methyl-chromanons eine Lösung von Semicarbazid-chlorhydrat und Natriumacetat, so erstarrt das Ganze schon nach kurzer Zeit zu einem dicken weißen Brei. Aus heißem Eisessig läßt sich das Semicarbazon umkrystallisieren.

Kleine, derbe, farblose Prismen, die langsam erhitzt bei 245—246°, rasch erhitzt bei 248—249° schmelzen. Sehr schwer löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol und Essigester, etwas leichter in Aceton, leicht in heißem Eisessig, unlöslich in Alkalien. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist leuchtend grünstichig gelb und zeigt schwache Fluorescenz.

0.1791 g Subst.: 29.9 ccm N (15°, 747 mm).

$C_{11}H_{13}O_2N_3$. Ber. N 19.2. Gef. N 19.2.

Oxim. 1.1 g Keton und 0.7 g Hydroxylamin-chlorhydrat wurden in wäßrig-alkoholischer Lösung 4—5 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Da sich beim Eingießen in Wasser das Oxim ölig ausschied, fügte man überschüssige Lauge hinzu, filtrierte von dem geringen, ungelöst gebliebenen Rest ab und säuerte das Filtrat mit Schwefelsäure an. Das Oxim fiel zunächst wieder ölig aus, erstarrte aber beim Reiben rasch und ließ sich aus Benzin umkrystallisieren.

Kleine, farblos, glasglänzende Nadeln vom Schmp. 84—85°. Sehr leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, schwerer in Benzin und Petroläther.

0.1908 g Subst.: 13.3 ccm N (16°, 746 mm).

$C_{10}H_{11}O_2N$. Ber. N 7.9. Gef. N 8.0.

p-Nitrophenylhydrazon. Bildet sich rasch, wenn man eine alkoholische Lösung der Komponenten bei Zimmertemperatur stehen läßt.

Orangerote, seideglänzende Nadelchen aus einem Gemisch von Methylalkohol und Aceton. Schmp. 222°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in heißem Aceton.

0.1627 g Subst.: 20.2 ccm N (16°, 746 mm).

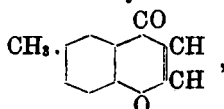
$C_{16}H_{15}O_2N_3$. Ber. N 14.1. Gef. N 14.2.

Die Bildung der beschriebenen drei Derivate zeigt, daß die Chromanone im Gegensatz zu den indifferenten Chromonen die üblichen Ketonreaktionen liefern. Derselbe Unterschied besteht bekanntlich zwischen den Flavanonen und Flavonen.

Verschiedene Versuche, das Methyl-chromanon durch Oxydation zur *p*-Kresotinsäure abzubauen, führten nicht zum Ziel.

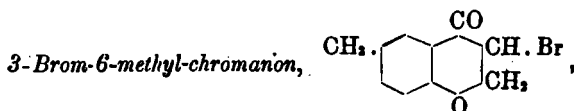
Salpetersäure zerstörte den Körper völlig; gegen alkalisches Wasserstoff-superoxyd war er auch in der Hitze beständig; kochendes alkoholisches Alkali wirkte zwar ein, wie die immer tiefer werdende Gelbfärbung der Lösung anzeigte, doch wurde beim Ansäuern die ursprüngliche Substanz im wesentlichen zurückgewonnen. Erst beim Schmelzen mit Ätzkali entstanden alkalilösliche Produkte, doch konnte die Reaktion wegen Mangel an Material nicht weiter verfolgt werden.

Man versuchte ferner, die Verbindung in das von Ruhemann und Bausor¹⁾ dargestellte 6-Methyl-chromon,



¹⁾ Soc. 79, 473 [1901].

überzuführen, um auf diese Weise einen sicheren Beweis für ihre Konstitution zu erbringen. Zu diesem Zweck wurde zunächst das



dargestellt, das sich leicht durch Bromierung der Stammsubstanz in Schwefelkohlenstofflösung gewinnen läßt.

Beim Zutropfen des mit Schwefelkohlenstoff verdünnten Broms zu der Lösung des Methyl-chromanons findet zunächst keine merkliche Reaktion statt; bis sich plötzlich die Flüssigkeit hellgelb färbt, und vorübergehend ein gelbes Zwischenprodukt — vielleicht das Bromid der Enolform des Chromanons — ausfällt. Jetzt beginnt eine kräftige Entwicklung von Bromwasserstoff und die Bromierung verläuft nun glatt, bis die berechnete Menge Brom verbraucht ist. Beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs hinterbleibt eine feste Masse, die am besten mit etwas Tierkohle aus Benzin umkrystallisiert wird.

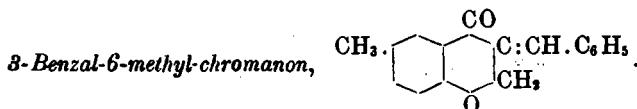
Farblose, glänzende Nadelchen vom Schmp. 74°. Leicht löslich in Methylalkohol, mäßig in Benzin und Petroläther.

0.1912 g Sbst.: 0.1490 g AgBr.

$C_{10}H_9O_2Br$. Ber. Br 33.2. Gef. Br 33.2.

Wider Erwarten konnte bisher aus dem Körper nicht glatt Bromwasserstoff abgespalten werden. Von siedendem Diäthyl-anilin wurde er nicht angegriffen. Beim Kochen mit Kalium-acetat in Eisessig entstand ein halogenfreies Produkt, das in der Kälte gegen Kaliumpermanganat beständig war, vermutlich also das Acetat des 3-Oxy-6-methyl-chromanons darstellte. Da jedoch die Ausbeute sehr mäßig war, konnte mit Rücksicht auf die Kostbarkeit des Ausgangsmaterials nicht versucht werden, durch Verseifung und Wasserentziehung von diesem Produkt zum Methyl-chromon zu gelangen. Ließ man Ätzalkalien oder Alkalicarbonate auf eine alkoholische Lösung des Bromids einwirken, so trat sofort eine tiefrote Färbung auf. Bei einem dieser Versuche, bei dem 5 g Bromid mit 20 ccm 20-prozentiger Sodalösung $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt worden waren, fiel auf Zusatz von Wasser ein leuchtend roter Niederschlag aus, der aus verfilzten, kleinen Nadelchen bestand. Die Substanz war ein Natriumsalz, aus dem durch Eisessig die zugehörige Stammsubstanz in Freiheit gesetzt wurde. Diese krystallisierte aus Eisessig in fast farblosen, glitzernden Blättchen, die unter vorübergehendem Erweichen bei 186—188° zu einer rotgefärbten Flüssigkeit zusammenschmolzen. Mit Alkalien lieferte sie das rote Salz zurück. Leider war die Ausbeute so schlecht — 0.25 g —, daß auch diese Versuchsreihe abgebrochen werden mußte. Die Ergebnisse einer Analyse und der hohe

Schmelzpunkt lassen vermuten, daß der Körper aus zwei Molekülen des Ausgangsmaterials entstanden ist.



0.9 g Methyl-chromanon und 0.6 g Benzaldehyd wurden in alkoholischer Lösung auf 70° erwärmt und dann tropfenweise mit konzentrierter Salzsäure versetzt. Schon nach kurzer Zeit schied sich das Kondensationsprodukt in glitzernden Blättchen aus, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden.

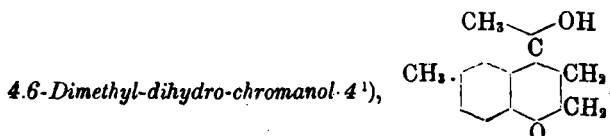
Schwach gelblich gefärbte, perlmutterglänzende Blättchen. Schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol. Schmp. 147—148°.

0.1634 g Sbst.: 0.4892 g CO₂, 0.0814 g H₂O.

C₁₇H₁₄O₂. Ber. C 81.6, H 5.6.

Gef. » 81.7, » 5.6.

Die Bildung dieser Benzalverbindung beweist, daß sich im Molekül des Ketons neben dem Carbonyl eine Methylengruppe befindet. Damit ist aber unter Berücksichtigung der Bildungsweise des Ketons und seiner sonstigen Eigenschaften jeder Zweifel an seiner Konstitution ausgeschlossen.



Das Methyl-chromanon setzt sich äußerst leicht und glatt mit Magnesiumjodmethyl um. Das Anlagerungsprodukt ist fest und wird durch Eis nur langsam zersetzt. Beim Verdunsten der über Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung hinterbleibt der tertiäre Alkohol als weiße Krystallmasse. Die Ausbeute ist annähernd quantitativ.

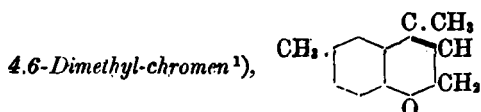
Aus Benzin große, farblose, glasglänzende Krystalle, deren Form an Kalkspatrhomboeder erinnert. Schmp. 116—117°. Leicht löslich in Äther, Methylalkohol und warmem Benzin, schwer in Petroläther.

0.1501 g Sbst.: 0.4090 g CO₂, 0.1088 g H₂O.

C₁₁H₁₄O₂. Ber. C 74.1, H 7.9.

Gef. » 74.3, » 8.1.

¹⁾ Der Körper muß als Dihydro-Derivat bezeichnet werden, da nach der jetzt herrschenden Nomenklatur Chromanole Oxyderivate des ungesättigten Chromans sind.



2 g Dimethyl-chromanol wurden mit 1.5 g Phosphorpenoxyd im Vakuum vorsichtig auf 80° erhitzt. Sobald die Masse auf siedete, war die Reaktion beendet. Man zog mit Äther aus, zersetzte den Rückstand mit Eis und schüttelte die Flüssigkeit gleichfalls mit Äther durch. Die vereinigten Auszüge wurden mit Soda geschüttelt und über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers fraktionierte man den Rückstand im Vakuum. Bei der ersten Destillation blieb viel Harz im Kolben zurück; die zweite verlief glatt und lieferte ein farbloses Öl, das unter 13 mm Druck bei 124° überging.

Sdp.₁₈ = 128°. $d_4^{20} = 1.042$. Die optischen Konstanten werden an anderer Stelle mitgeteilt werden.

0.1832 g Sbst.: 0.5509 g CO₂, 0.1253 g H₂O.

C₁₁H₁₂O. Ber. C 82.0, H 7.7.

Gef. » 82.4, » 7.6.

Wie andere Chromene²⁾ färbt sich auch dieses am Licht violett und besitzt auch deren typischen Geruch. Permanganatlösung wird von ihm rasch entfärbt. Bestimmte Oxydationsprodukte konnten nicht gefaßt werden, denn, als man einen Versuch mit berechneten Mengen unter Eiskühlung durchführte, erhielt man etwa die Hälfte der Substanz unverändert zurück, während die andere durch die Oxydation zerstört worden war.

Marburg, Chemisches Institut.

¹⁾ Die Verbindung könnte auch »4.6-Dimethyl-iso-chroman« genannt werden. Die als »Chromene« bezeichneten Substanzen unterscheiden sich nämlich von den »Chromanen« nur durch die Lage einer Doppelbindung, nicht durch den Sättigungsgrad.

²⁾ Beispielsweise das Houbensche 2.2-Dimethyl-chromen (B. 37, 494 [1904]), von dem ein reines Originalpräparat zum Vergleich herangezogen werden konnte.