

Der in Gasolin unlösliche Rückstand erweist sich als Phthalsäure¹⁾, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig rein ist.

Die Ausbeute an den Spaltungsprodukten entspricht annähernd der zu erwartenden.

Spaltung des 2.2.3.4.4-Pentachlor-1-keto-tetrahydro-anthracinons (I. mit Natriumacetat.

Bildung von *o*-[2.3.4.6-Tetrachlor-5-oxy-benzoyl]-benzoesäure (III.).

Die Umwandlung der Pentachlorverbindung in die Säure unter dem Einfluß konz. Schwefelsäure wurde in der ersten Mitteilung beschrieben. Wir fanden, daß sie auch durch Natriumacetat bewirkt wird.

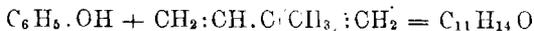
Zur Lösung von 1 Tl. der Pentachlorverbindung in Eisessig gibt man 3 Tle. Natriumacetat und kocht 1 Min. Die Lösung färbt sich dunkelbraun, und es scheidet sich Kochsalz aus. Auf Salzsäure-Zusatz erhält man das Reaktionsprodukt als gelblichen, krystallinen Niederschlag. Aus Eisessig umkrystallisiert schmilzt es bei 273°. Es ist die *o*-[Tetrachlor-oxy-benzoyl]-benzoesäure entstanden. Mischschmp. 273°.

22. L. Claisen: Über 2.2-Dimethyl-chroman.

[Mitteilung aus dem Laboratorium von L. Claisen in Godesberg a. Rh.]

(Eingegangen am 23. November 1920.)

Bei der Fortsetzung meiner Arbeiten über Allyl-phenole und deren Homologe (homolog im Allyl) bin ich auf eine interessante Kondensation gestoßen, die sich zwischen den gewöhnlichen *einwertigen Phenolen* und den *Butadienen* — angewandt wurden β -Methyl-butadien (Isopren) und β, γ -Dimethyl-butadien — vollzieht. Aus *Benzophenol* z. B. und *Isopren* wurde bei der Behandlung mit geeigneten Kondensationsmitteln neben alkalilöslichen Produkten (Phenolen) ein alkalilösliches Öl vom scharfen Siedepunkt 225° erhalten, das die Zusammensetzung $C_{11}H_{14}O$ besaß, also aus den Reaktionskomponenten nach der einfachen Gleichung:

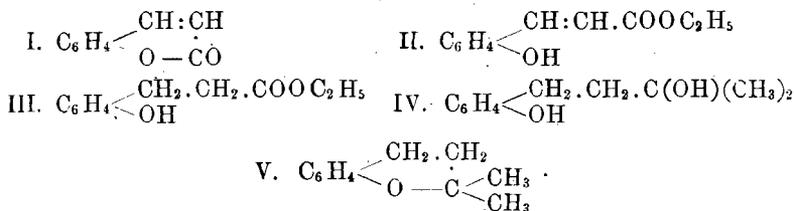


entstanden war. Die nähere Untersuchung des Körpers machte es wahrscheinlich, daß in ihm ein Chroman vorlag, und zwar ein Di-

¹⁾ Zu der Angabe in der ersten Mitteilung, daß die Phthalsäure mit Wasserdampf übergetrieben wird, bemerke ich ergänzend, daß die Lösung in konz. Schwefelsäure nur mit einem Teil Wasser verdünnt und dann gekocht wird, wobei die Phthalsäure glatt mit den Wasserdämpfen übergeht. Fries.

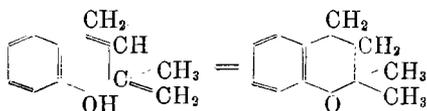
methyl-chroman von der Formel V. Es galt also, ein solches 2.2 *Dimethyl-chroman*¹⁾ auf irgend einem anderen, seine Konstitution sicher beweisenden Wege darzustellen und dann zu sehen, ob es mit dem aus Phenol und Isopren gewonnenen Körper identisch war oder nicht.

Die gewünschte Synthese konnte nun leicht vom Cumarin aus²⁾ durch die folgenden Umformungen erzielt werden: 1. *Cumarin* (I.) wurde in schon bekannter Weise (durch Kochen mit alkoholischem Natriumäthylat) in *Cumarsäure-äthylester* (II.) verwandelt, 2. der Cumarsäure-ester wurde nach Paal-Skitascher Methode zu *Dihydrocumarsäure-äthylester* (Melilotsäure-äthylester, (III.)) hydriert, 3. der Melilotsäure-ester wurde durch Behandlung mit Magnesiummethyljodid in den tertiären Phenolalkohol (IV.) (*o-Oxy-γ-dimethyl-dihydro-zimtalcohol*) übergeführt, 4. aus dem Phenolalkohol wurde durch Kochen mit verd. Schwefelsäure das 2.2-*Dimethyl-chroman* (V.) erhalten:



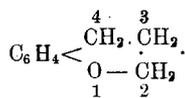
Alle diese Reaktionen verlaufen sehr glatt mit einer Durchschnittsausbeute von ca. 90 %, so daß man sich auf diesem Wege das Chroman ganz leicht und in beliebiger Menge beschaffen kann.

Der Vergleich dieses Dimethyl-chromans mit dem Körper aus Phenol und Isopren ergab, daß beide identisch sind. Der Zusammentritt des Phenols mit dem Kohlenwasserstoff muß also durch das folgende Schema:



dargestellt werden.

¹⁾ Platzbezeichnung nach dem Schema:



²⁾ Über Chroman- und Chromen Synthesen vom Cumarin aus vergl. auch Semmler, B. 39, 2856 [1906], und Houben, B. 37, 494 [1904].

Experimentelles.

(Nach Versuchen von O. Tietze,

Die Darstellung des *Cumarsäure-äthylesters* geschah nach dem vorzüglichen Verfahren von Fries und Klostermann¹⁾ durch längeres Kochen des Cumarins mit der berechneten Menge alkoholischen Natriumäthylats. An rohem, aber schon annähernd reinem Ester wurden 93 %, an völlig reinem, aus Benzin umkrystallisiertem und dann bei 87° schmelzendem Ester 89 % der theoretischen Ausbeute erhalten. Durchaus notwendig ist die auch von Fries und Klostermann hervorgehobene Anwendung von völlig wasserfreiem Alkohol; schon 1—2 % Wasser genügen, um die Bildung des Esters fast ganz zu verhindern.

Zur Umwandlung in den *Melilotsäure-äthylester* wurden 48 g des in 200 g Alkohol gelösten und mit 0.1 g Palladiumchlorür versetzten Cumarsäure-esters unter $\frac{3}{4}$ Atmosphären Überdruck 3 Stdn. mit Wasserstoff geschüttelt und nahmen dabei die berechnete Menge von diesem (3420 ccm von 18° und 1330 mm Druck) auf; das meiste war schon nach $\frac{3}{4}$ Stdn. absorbiert. Ein Gegenversuch mit Cumarin zeigte, daß dieses unter den nämlichen Bedingungen nicht hydriert wird. Nach Ausfällen mit Wasser, Aufnehmen mit Äther und Verdunsten des letzteren verblieben 47 g (98 % der Theorie) eines Öls, das beim Stehen vollständig zu einer harten Krystallmasse erstarrte. Für die folgende Umwandlung konnte dieses Produkt direkt gebraucht werden, da sein bei 35—36° liegender Schmelzpunkt sich bei mehrmaligem Umkrystallisieren einer Probe aus Petroläther nur unwesentlich (bis auf 36—36.5°) erhöhte. Zwenger²⁾ gibt als Schmelzpunkt 34° an.

So glatt wie die Bildung des Melilotsäure-esters erfolgt auch dessen Umsetzung mit Magnesiummethyljodid (einem Überschuß, $3\frac{1}{2}$ Mol.) zu dem *o-Oxy-γ-dimethyl-dihydro-zimtalkohol*. Zu der aus 21.4 g Magnesiumspänen und 124 g Methyljodid bereiteten und auf 0° abgekühlten ätherischen Lösung des Magnesiummethyljodids ließen wir 47 g Melilotsäure-ester in 200 ccm Äther unter kräftigem Turbinieren allmählich zufließen, wobei jeder Tropfen unter vorübergehender Gelbfärbung reagierte. Schließlich hatte sich eine dicke, ölige Schicht abgesetzt, die während 3-stündigen weiteren Rührens zu einem grauweißen, feinen Pulver zerging. Nach vorsichtiger Zersetzung mit 250 ccm Wasser, wobei viel Methan entwich, und Ansäuern mit 300 ccm 10-proz. Salzsäure wurde die farblose Ätherschicht abgehoben, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und verdampft.

Das hinterbliebene Öl (49 g = 94 % der Theorie) erstarrte rasch und vollständig zu einer prismatisch-krystallinischen Masse, die sich gut aus heißem Ligroin oder Cyclohexan, noch besser aus wenig Chloroform, umkrystallisieren ließ und dann scharf bei 112—112.5° schmolz. In verd. Natronlauge war die Substanz leicht und klar löslich.

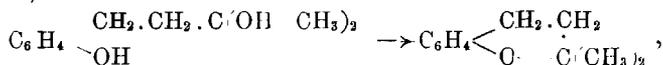
Die Analyse zeigte, daß der erwartete Phenolalkohol vorlag:

0.1920 g Sbst.: 0.5163 g CO₂, 0.1529 g H₂O.

C₁₁H₁₆O₂. Ber. C 73.28, H 8.95.

Gef. 73.34, » 8.91.

Wie nach der tertiären Natur dieses Phenolalkohols zu erwarten war, findet die Wasserabspaltung zwischen dem phenolischen und dem alkoholischen Hydroxyl, also der Ringschluß zu dem 2.2--*Dimethylchroman*,



hier mit ganz besonderer Leichtigkeit statt, sehr viel leichter als bei dem primären *o*-Oxy-dihydro-zimtalkohol, C₆H₄(OH).CH₂.CH₂.CH₂.OH. Während aus letzterem Schwefelsäure nur schwierig Wasser abspaltet, so daß man, um den Ringschluß zu erzielen, mit alkoholischer Salzsäure auf 150° erhitzen muß¹⁾, genügt hier ganz kurzes Erwärmen mit verd. Schwefelsäure. Als 24 g des Phenolalkohols mit 240 ccm 25-proz. Schwefelsäure gekocht wurden, trat momentan der durchdringende Geruch nach dem Chroman auf. Nach halbstündigem Kochen wurde mit Wasserdampf destilliert und das rasch übergegangene Chroman mit Äther aufgenommen. Mit Natronlauge und mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und vom Äther befreit, der übrigens merkliche Mengen des sehr flüchtigen Körpers mit überreißt, siedete das Chroman unter 11.5 mm Druck ohne Vorlauf und Rückstand bei 98—98.5°, unter 769 mm Druck bei 225.2—225.4°. Die Dichte ^{15°/15°} wurde zu 1.009 gefunden. Das farblose, stark lichtbrechende Öl hatte durchdringenden aromatischen, etwas an Äthylbenzoat erinnernden Geruch. Die erhaltene Menge betrug 18 g, entsprechend 83 % der theoretischen Ausbeute.

0.1966 g Sbst.: 0.5867 g CO₂, 0.1559 g H₂O.

C₁₁H₁₄O. Ber. C 81.43, H 8.70.

Gef. • 81.39, • 8.87.

Genau dieselben Eigenschaften — Sdp.₇₆₉ 225—225.2°, D^{15°/15°} 1.008, völlig gleichen Geruch — hatte das aus Phenol und Isopren gewonnene Produkt. An der Identität der beiden Körper kann also gar kein Zweifel sein.

Semmler, a. a O