

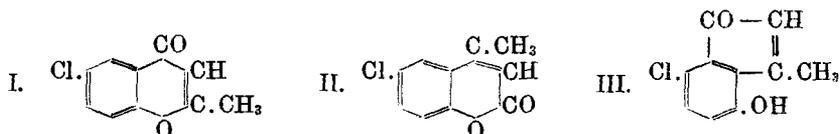
es mit diesem Kupferpulver (1,5 g), durch trocknes Erhitzen bei 280–300° (1 Stde.) das ganze Jodid (1 g) umzusetzen. Das Hauptprodukt war auch hier zu unserer Überraschung wieder Diphenyl-benzol (0,5 g), das durch Aufnehmen des Sublimats und Ausziehen des Kupferrückstandes mit Benzol gewonnen wurde. Weitere Extraktionen mit siedendem Nitro-benzol lieferten beim Erkalten eine geringe Menge von Sexiphenyl in feinen Blättchen.

#### 14. Georg Wittig:

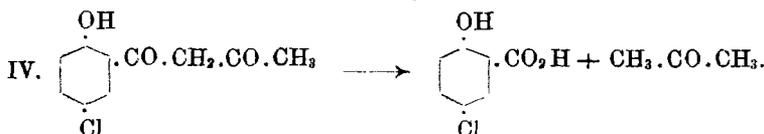
##### Über einfache Chromon- und Cumarin-Synthesen.

(Eingegangen am 24. Oktober 1923.)

Der Versuch, aus *p*-Chlor-*o*-aceto-phenol durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat den zugehörigen Ester zu gewinnen, führte wider Erwarten zu einem Gemisch von 2-Methyl-6-chlor-chromon (I) und 4-Methyl-6-chlor-cumarin (II). Denn die Be-



handlung des Reaktionsproduktes mit kochender Natronlauge lieferte nicht das Verseifungsprodukt *p*-Chlor-*o*-aceto-phenol. Vielmehr ergab die Untersuchung, daß sich 5-Chlor-salicylsäure und  $\beta$ -Methyl-5-chlor-cumarinsäure gebildet hatten, von denen diese unter Ringschluß als 4-Methyl-6-chlor-cumarin gefaßt wurde. Die Bildung der Salicylsäure läßt sich nur so erklären, daß sich das primär entstandene Chromon durch das Alkali zu einem Oxyphenyl-diketon (IV) aufspaltete, das dann weiter im Sinne folgenden Schemas zerfiel:



Die mögliche Bildung eines Oxy-chlor-methyl-indons (III) kommt nicht in Betracht, da das bei der Einwirkung von Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat auf *p*-Chlor-*o*-aceto-phenol erhaltene Gemisch keine alkali-löslichen Produkte enthielt.

Die Chromon-Cumarin-Bildung auf dem erwähnten Wege ist der Literatur nach nur an einem Beispiel, dem Resacetophenon<sup>1)</sup>, bekannt. Trotz eingehender Untersuchungen konnten die Entdecker Nagai und Tahara die von ihnen isolierten Produkte nicht aufklären; erst v. Kostanecki<sup>2)</sup> erkannte ihre Konstitution. Da die Versuche von Tahara<sup>3)</sup>, aus dem einfachsten Vertreter, dem *o*-Aceto-phenol, die entsprechenden Kondensationsprodukte zu fassen, scheiterten, schloß man voreilig, daß dieser Synthese keine allgemeinere Gültigkeit zukäme. Wie weit diese Annahme berechtigt ist, sollen meine Untersuchungen ergeben. Zwei weitere Phenole, die bisher der gleichen Kondensation unterworfen wurden, 3-Methyl-4-chlor-6-aceto-phenol und 4-Methyl-6-aceto-phenol, lieferten

<sup>1)</sup> B. 25, 1284, 1292 [1892].

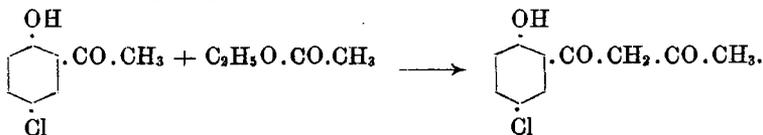
<sup>2)</sup> B. 34, 102 [1901].

<sup>3)</sup> B. 25, 1294 [1892].

beide die zugehörigen Chromone und Cumarine. Es soll der Einfluß der Substituenten im Benzol- und Pyron-Ring auf den Ringschluß ermittelt und der Reaktionsmechanismus aufgeklärt werden.

Eine Trennung der beiden Benzopyrone durch fraktionierte Krystallisation, wie sie Nagai und Tahara in ihrem Falle anwandten, versagte. Allgemein verwendbar zeigte sich hingegen die bisher unbekannte Trennung mit Natriumalkoholat. Dieses Reagens spaltet in der Kälte beide Ringe auf unter Bildung von  $\beta$ -Methyl-5-chlor-cumarinsäure und 4-Chlor-6-acetylaceto-phenol. Beim Ansäuern bildet jenes das Lacton zurück, während dieses sich mit (wäßriger) Natronlauge ausziehen läßt. Durch Behandlung mit konz. Schwefelsäure oder heißer verd. Säure bildet es ebenfalls den ursprünglichen Ring zurück.

Bei der Darstellung von Vergleichspräparaten fand ich eine Chromon-Synthese, die die Kostaneckische Darstellungsweise aus *o*-Methoxyaceto-phenol durch Einwirkung von Essigester und Natrium<sup>4)</sup> vereinfacht. Während dieser Forscher das dabei erhaltene Methoxyphenyl-diketon mit Jodwasserstoffsäure entmethylieren muß, bevor Ringschluß eintritt, suchte ich das freie *o*-Aceto-phenol mit Essigester und Natrium zu dem zugehörigen *o*-Oxyphenyl-diketon zu kondensieren:



Versuche mit den drei oben erwähnten *o*-Aceto-phenolen lieferten das gewünschte Diketon in guter Ausbeute. Da die Aceto-phenole aus Phenolestern nach Fries<sup>5)</sup> leicht zugänglich und die gewonnenen Oxyphenyl-diketone den Ringschluß zum Chromon mühelos eingehen, ist damit ein sehr bequemer Weg zu den Chromonen eröffnet. Die allgemeine Verwendbarkeit dieser Synthese soll an weiteren Phenolen parallel gehend mit den oben genannten Untersuchungen geprüft werden.

### Beschreibung der Versuche.

#### Darstellung der *o*-Aceto-phenole<sup>6)</sup>.

Zur Verschiebung der Acetylgruppe in die *o*-Stellung zur Hydroxylgruppe erhitzt man den betreffenden Phenolester mit der  $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge feingepulvertem Aluminiumchlorid im Kolben mit Steigrohr 1— $1\frac{1}{2}$  Stdn.; in dieser Zeit läßt man die Temperatur langsam ansteigend auf 110—115° gehen. Nach dem Erkalten zersetzt man die erstarrte Schmelze mit Eis unter Zugabe von wenig Salzsäure und saugt das Aceto-phenol ab. Die Ausbeute an Rohprodukt, das für die folgenden Synthesen genügend rein ist, ist nahezu quantitativ.

#### 6-Aceto-4-chlor-phenol.

Eine Probe, aus verd. Methylalkohol umkrystallisiert, schmolz bei 53.5—54.5°<sup>7)</sup>.

#### 6-Aceto-3-methyl-4-chlor-phenol.

Umkrystallisieren aus Alkohol liefert farblose Nadeln vom Schmp. 69—70°.

4) B. 33, 471 [1900].

5) B. 41, 4271 [1908].

6) B. 41, 4271 [1908].

7) Nencki und Stoerber; B. 30, 1771 [1897].

0.1840 g Sbst.: 9.87 ccm  $n_{D}^{20}$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Cl. Ber. Cl 19.2. Gef. Cl 19.0.

Merklich löslich in Petroläther, löslich in Schwerbenzin, leicht löslich in Benzol, Alkohol, Eisessig und Aceton.

#### 6-Aceto-4-methyl-phenol.

Aus verd. Methylalkohol umkristallisiert schmolz eine Probe bei 45—46°<sup>8)</sup>.

Einwirkung von Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat auf Aceto-phenol.

#### I. 2-Methyl-6-chlor-chromon und 4-Methyl-6-chlor-cumarin.

10 g 6-Aceto-4-chlor-phenol wurden mit 15 g Essigsäure-anhydrid und 10 g Natriumacetat im Ölbad 5 Stdn. bei 160—170° erhitzt. Auf dem Wasserbade digerierte man den Kolbeninhalt mit Sodalösung und saugte den gebildeten Brei ab. Den Rückstand unterwarf man einer Wasserdampf-Destillation unter vermindertem Druck, wobei sehr rasch das Chromon-Cumarin-Gemisch unter Hinterlassen einer undefinierbaren, festen Masse übergang. Als einfacher stellte sich heraus, das Gemisch zur Reinigung mit 30—40-proz. Eisessig auszuziehen. Beim Digerieren des Gemisches mit kalter 2-proz. Natronlauge ging nur ein wenig des Ausgangsproduktes, des Aceto-chlor-phenoles, in Lösung.

4 g der trockenen Substanz löste man in möglichst wenig Alkohol. Nach dem Erkalten fügte man zu dem entstandenen Brei eine kalte Lösung von 1 g Natrium in wenig Alkohol. Unter schwacher Selbsterwärmung bildete sich eine tiefrote Lösung, die man 12 Stdn. stehen ließ. Bei der Zugabe von Wasser blieb die Substanz fast klar: ein Zeichen, daß sich die Pyron-Ringe geöffnet haben. Nach dem vorsichtigen Ansäuern mit Essigsäure und einigem Stehen wurde die Fällung abgesaugt, mit *n*-Natronlauge verrieben und wieder abgesaugt. Der Rückstand lieferte nach dem Umkristallisieren in fast farblosen Nadeln das

#### 4-Methyl-6-chlor-cumarin<sup>9)</sup>.

Ausbeute 1 g; Schmp. 186—187°.

0.1850 g Sbst.: 9.39 ccm  $n_{D}^{20}$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Cl. Ber. Cl 18.2. Gef. Cl 18.0.

Beim Kochen mit 2-*n*-Natronlauge bildet sich unter Lösung das Natriumsalz der Cumarinsäure. Beim Ansäuern fällt das Lacton sofort wieder aus.

#### β-Methyl-5-chlor-cumarsäure.

4-Methyl-6-chlor-cumarin kochte man 4 Stdn. mit 30-proz. Kalilauge. Nach dem Ansäuern kristallisierte man die entstandene Cumarinsäure aus Wasser um. Schmp. 156° (unter Zersetzung).

0.0613 g Sbst.: 2.89 ccm  $n_{D}^{20}$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>Cl. Ber. Cl 16.7. Gef. Cl 16.7.

#### 2-Methyl-6-chlor-chromon.

Das vom Cumarin befreite Filtrat wurde, da es nach dem Ansäuern ein stark verunreinigtes Oxyphenyl-diketon lieferte, zweckmäßig mit 50-proz. Eisessig und etwas Salzsäure einige Minuten gekocht, dann unter Zugabe von Tierkohle und nach nochmaligem Aufkochen heiß filtriert. Beim Er-

<sup>8)</sup> Ph. Ch. 32, 40.

<sup>9)</sup> Soc. 24, 229 [1909].

kalten schieden sich die Nadeln des Chromons in einer Ausbeute von etwa 2 g ab.

Nach dem Umkrystallisieren aus verd. Eisessig schmolzen die weißen, seidenglänzenden Nadeln bei 115—116°.

0.1107 g Sbst.: 5.77 ccm  $n_{10}^2$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Cl. Ber. Cl 18.2. Gef. Cl 18.5.

In konz. Schwefelsäure mit schwacher Fluorescenz löslich; Eisenchlorid erteilt der acetonischen Lösung keine nennenswerte Färbung. Unlöslich in Petroläther, etwas löslich in Schwerbenzin und heißem Wasser, leicht löslich in Benzol, Alkohol, Eisessig und Aceton.

#### Einwirkung von

#### Natronlauge auf das Chromon-Cumarin-Gemisch.

Man kochte das gereinigte Gemisch etwa  $\frac{1}{2}$  Stde. mit 2-n. Natronlauge, wobei fast alles in Lösung ging, und filtrierte. Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure saugte man den Niederschlag ab und verrieb ihn mit Soda-lösung vom Platze. Beim Absaugen verblieb das 4-Methyl-6-chlor-cumarin auf dem Filter; das Filtrat lieferte nach dem Ansäuern

#### 5-Chlor-salicylsäure<sup>10)</sup>.

Aus Wasser umkrystallisiert, farblose Nadeln vom Schmp. 173—174°.

0.1873 g Sbst.: 10.85 ccm  $n_{10}^2$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>Cl. Ber. Cl 20.6. Gef. Cl 20.5.

Mit Eisenchlorid wird die wäßrige Lösung violett gefärbt.

#### II. 2.7-Dimethyl-6-chlor-chromon und 4.7-Dimethyl-6-chlor-cumarin.

15 g 3-Methyl-4-chlor-6-aceto-phenol wurden mit 50 g Essigsäure-anhydrid und 20 g Natriumacetat im Ölbad 20 Stdn. bei 160—170° erhitzt. Nach dem Stehen über Nacht saugte man den erstarrten Kolbeninhalt scharf ab, verrieb den Rückstand mit Wasser, saugte wieder ab und trocknete die Masse, die ohne Reinigung gleich weiter verarbeitet werden konnte; Ausbeute 12 g.

12 g Gemisch in wenig Alkohol behandelte man mit 3 g Natrium in wenig Alkohol wie oben. Nach dem Stehen über Nacht hatte sich die tiefrote Lösung in einen dicken Brei verwandelt, den man absaugte. Den Rückstand verrieb man mit Essigsäure, saugte die gelbliche Masse ab und digerierte sie mit 2-proz. Natronlauge. Ungelöst blieb das

#### 4.7-Dimethyl-6-chlor-cumarin.

Ausbeute 2 g. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol besaßen die Nadeln den Schmp. 206—207°.

0.1906 g Sbst.: 9.22 ccm  $n_{10}^2$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Cl. Ber. Cl 17.0. Gef. Cl 17.2.

Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

#### 3-Methyl-4-chlor-6-acetylaceto-phenol.

Das vom Cumarin befreite Filtrat lieferte nach dem Ansäuern 3 g Oxyphenyl-diketon. Aus verd. Alkohol umkrystallisiert, bildet es schwachgelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 115.5—116.5°.

0.1354 g Sbst.: 6.05 ccm  $n_{10}^2$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>Cl. Ber. Cl 15.7. Gef. Cl 15.9.

<sup>10)</sup> Hübner und Brenken, B. 6, 170 [1873].

Schwer löslich in Petroläther, löslicher in Schwerbenzin, löslich in Benzol, leicht löslich in Aceton, Eisessig und Alkohol.

#### 2.7-Dimethyl-6-chlor-chromon.

Beim Aufkochen des Oxyphenyl-diketons in Eisessig wird das Ausgangsprodukt unverändert zurückgeliefert. Wiederholt man den Versuch unter Zugabe einiger Tropfen einer verd. anorganischen Säure und spritzt Wasser zu der noch heißen Eisessig-Lösung, so krystallisiert das Chromon in Nadeln aus. Nach dem Umkrystallisieren aus verd. Eisessig schmilzt es bei 144.5—145.5°.

0.1348 g Sbst.: 6.50 ccm  $N_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Cl. Ber. Cl 17.0. Gef. Cl 17.1.

Kaum löslich in Petroläther und Schwerbenzin, löslicher in Benzol, löslich in Alkohol, leicht löslich in Eisessig.

#### Einwirkung von Natronlauge auf das Gemisch.

Eine Probe des Chromon-Cumarin-Gemisches kochte man 1 Stde. mit *n*-Natronlauge, in der sich fast alles löste. Nach dem Filtrieren und Ansäuern des Filtrates saugte man den Niederschlag ab, der mit kochender Sodalösung ausgezogen und wieder abgesaugt wurde. Auf dem Filter blieb das 4-Methyl-6-chlor-cumarin. Das Filtrat versetzte man allmählich mit Säure; geringe Mengen der zuerst ausfallenden Schmiere beseitigte man durch Filtrieren. Die sauber ausfallende Säure reinigte man durch Umkrystallisieren aus verd. Alkohol unter Zugabe von Tierkohle.

#### 4-Methyl-5-chlor-salicylsäure<sup>11)</sup>.

Farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 203—204°. Mit Eisenchlorid Violettfärbung.

#### III. 2.6-Dimethyl-chromon und 4.6-Dimethyl-cumarin.

15 g 4-Methyl-6-aceto-phenol erhitzte man mit 40 g Essigsäure-anhydrid und 20 g Natriumacetat 30 Stdn. im Ölbad bei 160°. Den Kolbeninhalt behandelte man mit Wasserdampf, wobei minimale Mengen des Ausgangsproduktes und des noch zu besprechenden Cumarins übergingen. Der Rückstand wurde mit 50-proz. Eisessig ausgezogen.

8 g des so gereinigten Gemisches wurden wie oben mit 2 g Natrium in Alkohol behandelt. Am anderen Tag saugte man den entstandenen Brei ab. Bei der Verarbeitung des Rückstandes stellte sich heraus, daß er bis auf geringe Verunreinigungen aus dem Natriumenolat des Chromons bestand.

#### 2.6-Dimethyl-chromon<sup>12)</sup>.

Das in Freiheit gesetzte Oxyphenyl-diketon wurde wegen beigemengter Verunreinigungen zweckmäßig gleich in das zugehörige Chromon überführt. Zu diesem Zwecke löste man es in Eisessig und kochte nach Zugabe einiger Tropfen Salzsäure die Lösung 2—3 Min. und spritzte Wasser zu, wobei ein Öl ausfiel. Als man die erkaltete Flüssigkeit alkalisch machte, erstarrte das Öl krystallinisch. Man krystallisierte zuerst aus stark verd. Eisessig unter Zusatz von Tierkohle und dann aus Schwerbenzin um und erhielt kleine, farblose Nadeln vom Schmp. 99.5—100°. Ausbeute 3 g.

#### 4.6-Dimethyl-cumarin<sup>13)</sup>.

Das oben erhaltene alkohol. Filtrat versetzte man mit Wasser und säuerte es an. Nach dem Absaugen und Verreiben des Rückstandes mit

<sup>11)</sup> B. 26, 1851 [1893].

<sup>12)</sup> B. 53, 287 [1920].

<sup>13)</sup> B. 16, 2127 [1883].

*n*-Natronlauge unter Zusatz von wenig Alkohol saugte man wieder ab und behielt auf dem Filter das 4,6-Dimethyl-cumarin; 1 g Ausbeute. Aus Methylalkohol umkrystallisiert, erhielt man schwachgelb gefärbte Nadeln vom Schmp. 147.5—148°. Das Filtrat enthielt neben Schmierem nur wenig Oxyphenyl-diketon.

Einwirkung von Natronlauge auf das Gemisch.

Eine Probe des abgeseugten Rohproduktes kochte man mit *n*-Natronlauge 4 Stdn. unter Rückfluß. Von Ungelöstem, das sich nicht umkrystallisieren ließ, filtrierte man ab und säuerte das Filtrat an. Den abgeseugten Niederschlag verrieb man mit Sodalösung und saugte wieder ab von dem ungelösten 4,6-Dimethyl-cumarin, dem etwas 4-Methyl-6-aceto-phenol beige-mengt war. Das Filtrat lieferte, nachdem die zuerst ausfallenden, schmierigen Anteile weggenommen waren, die

5-Methyl-salicylsäure<sup>14)</sup>,

die, aus Wasser mit Tierkohle umkrystallisiert, lange Spieße vom Schmp. 148.5—149° bildete.

Synthese des 2-Methyl-6-chlor-chromons nach v. Kostanecki.

Methyläther des 4-Chlor-6-aceto-phenols.

Zu 20 g des methylierten *p*-Chlor-phenols in 50 ccm Schwefelkohlenstoff ließ man im Verlauf einer Stunde 15 g Acetylchlorid zutropfen, wobei man gleichzeitig unter Schütteln 30 g feingepulvertes Aluminiumchlorid gab. Nach 2-stdg. Stehen erwärmte man das Reaktionsgemisch noch 20 Min. auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten goß man den Schwefelkohlenstoff ab, der noch 4 g *p*-Chlor-phenol-methyläther enthielt. Den zähen, gelben Rückstand im Kolben zersetzte man mit Wasser und behandelte ihn mit Wasserdampf. Das Destillat lieferte nach dem Ausäthern und Durchschütteln des ätherischen Auszuges mit Natronlauge neben 4 g 4-Chlor-aceto-phenol 11 g des gewünschten 4-Chlor-6-aceto-phenol-methyläthers. Aus eiskaltem Petroläther umkrystallisiert, erhält man Nadeln vom Schmp. 29—30°.

0.1908 g Sbst.: 10.37 ccm  $n_{D}^{20}/10$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Cl. Ber. Cl 19.2. Gef. Cl 19.3.

Methyläther des 4-Chlor-6-acetylaceto-phenols.

Dieser Körper wurde durch Einwirkung von Essigester und Natrium auf den Methyläther des 4-Chlor-6-aceto-phenols nach der Vorschrift von v. Kostanecki<sup>15)</sup> gewonnen. Nach dem Umkrystallisieren aus verd. Methylalkohol erhielt man schwach gelbe Prismen mit dem Schmp. 76.5—77.5°.

0.0822 g Sbst.: 3.62 ccm  $n_{D}^{20}/10$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>Cl. Ber. Cl 15.7. Gef. Cl 15.6.

Schwer löslich in Petroläther, löslicher in Schwerbenzin, löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol, Eisessig und Aceton.

2-Methyl-6-chlor-chromon.

2.5 g Oxyphenyl-diketon kochte man 2 Stdn. mit 15 g konz. Jodwasserstoffsäure unter Rückfluß. Nach dem Erkalten saugte man die krystallinisch erstarrte Masse ab, verrieb sie mit alkalischer Sulfitlösung und krystallisierte sie aus verd. Eisessig um. Das Chromon zeigte sich im Schmelzpunkt und durch die Mischprobe als identisch mit dem oben gewonnenen Chromon.

Um den teuren Jodwasserstoff zu vermeiden, versuchte ich die Entmethylierung durch Kochen mit Bromwasserstoff in Eisessig entsprechend einer Störmerschen Vorschrift<sup>16)</sup> auf diesen Körper zu übertragen. 2 g des Oxyphenyl-diketons löste

<sup>14)</sup> A. 115, 203.

<sup>15)</sup> B. 33, 471 [1900].

<sup>16)</sup> B. 41, 321 [1908].

man in 10 g Eisessig, dazu gab man ein gleiches Volum Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.7) und kochte die Lösung 3 Stdn. unter Rückfluß. Bei der Aufarbeitung erhielt man tatsächlich das 2-Methyl-6-chlor-chromon, aber in sehr schlechter Ausbeute; in der Hauptmenge hatte sich das 4-Chlor-6-aceto-phenol gebildet.

Einwirkung von Essigester und Natrium auf das freie  
o-Aceto-phenol.

#### 2-Methyl-6-chlor-chromon.

2 g 4-Chlor-6-aceto-phenol in 8 g gereinigtem Essigester versetzte man mit 0.6 g Natrium in Scheiben. Unter Selbsterwärmung und Bräunung setzte eine lebhaftere Reaktion ein. Nach dem Stehen der mit Flocken durchsetzten Lösung über Nacht gab man Wasser zu, säuerte an und saugte die Fällung ab. Da sich das Oxyphenyl-diketon schlecht umkrystallisieren ließ, kochte man es mit verd. Eisessig und Schwefelsäure einige Zeit und krystallisierte das gebildete Chromon aus verd. Eisessig unter Zugabe von Tierkohle um. Ausbeute 0.8 g.

#### 4-Chlor-6-acetylaceto-phenol.

0.5 g 2-Methyl-6-chlor-chromon löste man in wenig Alkohol und gab dazu 0.2 Natrium in Alkohol. Nach 12-stdg. Stehen verdünnte man die intensiv rote Lösung des Enolates mit Wasser und säuerte sie mit Essig an. Nach einiger Zeit hatten sich schwachgelbe Blättchen abgesetzt, die nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol bei 110—111° schmolzen.

0.0715 g Subst.: 3.37 ccm  $n_{D}^{20}$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>Cl. Ber. Cl 16.7. Gef. Cl 16.7.

Acetonische Lösung gibt mit Eisenchlorid Violettfärbung. Schwer löslich in Petroläther, Schwerbenzin, löslicher in Benzol, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton. Bei tagelangem Stehen des Enolates in wäßrig-alkoholischer Lauge bildete sich 5-Chlor-salicylsäure.

#### 2.7-Dimethyl-6-chlor-chromon.

3 g 3-Methyl-4-chlor-6-aceto-phenol löste man in 16 g Essigester und gab dazu 1.2 g Natriumdraht. Sofort bildete sich das unlösliche Phenolat, das bei gewöhnlicher Temperatur kaum reagierte. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade auf etwa 40° setzte eine lebhaftere Reaktion ein, bei der der Brei in eine dünnflüssige Lösung überging. Nach dem Stehen über Nacht spritzte man wenig Wasser zu, wobei wieder ein dicker Brei entstand, den man absaugte. Nach dem Verreiben des Rückstandes mit Säure und Absaugen löste man das Oxyphenyl-diketon in wenig Eisessig und kochte unter Zugabe von Salzsäure die Lösung einige Minuten. Beim Erkalten der etwas verd. Lösung schieden sich die fast reinen Nadeln des Chromons ab. Ausbeute 1.9 g.

Während *n*-Natronlauge das Chromon in der Hitze löst unter Bildung des entsprechenden Salicylates, verwandelt heiße konzentrierte Lauge das Chromon in rote Flocken.

#### 2.6-Dimethyl-chromon.

Zu 3 g 4-Methyl-6-aceto-phenol in 16 g Essigester bei 40° gab man 1.2 g Natriumdraht. Unter lebhafter Reaktion entstand ein Brei, den man 20 Min. bei 45° auf dem Wasserbade und einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen ließ. Nach dem Absaugen erhielt man aus dem Rückstand das Diketon, das, aus Schwerbenzin umkrystallisiert, bei 94.5—96° schmolz.

## 4-Methyl-6-acetylaceto-phenol.

Schwer löslich in Petroläther, löslicher in Schwerbenzin und Benzol, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton.

Überführung des Oxyphenyl-diketons in das zugehörige Chromon und Aufarbeitung des oben erhaltenen Filtrats lieferte 2g des Chromons, also 60% Ausbeute.

Marburg, Chemisches Institut.

## 15. E. Berl und Joh. Bitter: Über die Bildung von Äthylchlorid aus Äthylen und Salzsäure.

[Aus d. Chem.-techn. u. elektrochem. Institut d. Techn. Hochschule zu Darmstadt.]

(Eingegangen am 10. November 1923.)

Die immer mehr an Bedeutung gewinnende Ausnutzung der Brennstoffe läßt es als dringende Notwendigkeit erscheinen, die wertvollen Bestandteile der Destillationsgase der Kohle nicht ausschließlich in wärmetechnischer Ausnutzung zu verbrennen, sondern sie der Synthese hochwertiger Produkte zuzuführen. Hierfür kommt u. a. das Äthylen, ausgezeichnet durch seinen ungesättigten Charakter und seine Reaktionsfähigkeit, in Frage. Das Äthylen steht jetzt durch die Untersuchung von Berl und Schmidt über die Anreicherung von Gasbestandteilen aus Gasgemischen mittels aktiver Kohle<sup>1)</sup> als fast chemisch reiner Stoff zur Verfügung.

In vorliegender Arbeit wird die Anlagerung von Chlorwasserstoffgas an Äthylen unter Bildung von Äthylchlorid untersucht, dessen Wert in seiner Verseifungsmöglichkeit zu Äthylalkohol liegt, und das als Alkylierungsmittel, ferner durch seine physiologischen Eigenschaften pharmazeutische Bedeutung besitzt.

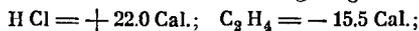
## Allgemeiner Teil.

Aus der Literatur<sup>2)</sup> geht hervor, daß die Reaktion von Äthylen mit Chlorwasserstoff kaum oder gar nicht unter gewöhnlichen Bedingungen vor sich geht<sup>3)</sup>. Es war daher interessant, zunächst an Hand theoretischer Erwägungen in den Mechanismus der Reaktion einzudringen. Die hierdurch gewonnenen Resultate seien im Folgenden kurz angeführt.

Die Wärmeönung der Reaktion, aus den Bildungswärmen der beteiligten Stoffe nach dem Heßschen Gesetz berechnet, ergibt:



Als Bildungswärmen wurden in die Berechnung eingesetzt:



für  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  wurde die Bildungswärme nach Fajans<sup>4)</sup> und Martin und Fuchs<sup>5)</sup> errechnet aus:

|         |     |                    |     |             |   |
|---------|-----|--------------------|-----|-------------|---|
| - 2-mal | der | Sublimations-Wärme | des | C           |   |
| - 2.5   | »   | Dissoziations-     | »   | H           |   |
| - 0.5   | »   | »                  | »   | Cl          |   |
| + 1     | »   | Bildungswärme      | der | C—C-Bindung |   |
| + 5     | »   | »                  | »   | C—H         | » |
| + 1     | »   | »                  | »   | C—Cl        | » |

<sup>1)</sup> Z. Ang. 35, 633 [1922].

<sup>2)</sup> A. 104, 184, 115, 114; J. pr. [2] 84, 164.

<sup>3)</sup> Nach Abschluß dieser Arbeit erschien das D. R. P. 361041 der Farbenfabriken vorm. Bayer & Co. in Leverkusen, und das D. R. P. 369702 der Firma Weiler-ter Meer in Ürdingen, welche den gleichen Gegenstand behandeln.

<sup>4)</sup> B. 53, 643 [1920].

<sup>5)</sup> Z. El. Ch. 1921, 151.