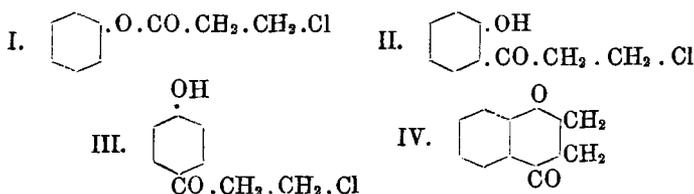


### 31. Fritz Mayer und Ludwig van Zütphen: Synthese des 4-Oxo-chromans (Chromanons).

(Eingegangen am 22. November 1923.)

Die nach Übereinkunft gleichzeitig veröffentlichte Arbeit des Hrn. P. Pfeiffer über die Synthese des Schallschen Abbauproduktes des Brasilins veranlaßt uns, ein Bruchstück aus einer größer angelegten Untersuchung über  $\beta$ -Chlor-propionsäure zu veröffentlichen. Bei der Einwirkung des Chlorides dieser Säure auf Phenol entstehen fünf Verbindungen: 1. der  $\beta$ -Chlor-propionsäure-phenylester (I) und zwar sowohl bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, wie auch Phosphoroxychlorid; ihn hat schon Moureu<sup>1)</sup> in Händen gehabt. Bei der Verbackung des Esters mit Aluminiumchlorid auf dem Wasserbade entstehen: 2. Oxy-2- $[\beta$ -chlor-propionyl]-1-benzol (II) und 3. Oxy-4- $[\beta$ -chlor-propionyl]-1-benzol (III) nebeneinander im Verhältnis 1:3, welche durch ihr verschiedenes Verhalten bei der Wasserdampf-Destillation getrennt werden können. Die *o*-Verbindung ist mit Wasserdämpfen flüchtig, die *p*-Verbindung nicht. Die Konstitution dieser beiden Phenole ist sichergestellt durch Analyse und die Tatsache, daß die *o*-Verbindung sich durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf höhere Temperatur in die lang gesuchte Stammverbindung der Chromanone: 4. das 4-Oxo-chroman (IV) verwandeln läßt:



Das Chromanon bildet ein Oxim und eine Benzalverbindung, wodurch die Ketogruppe und die benachbarte Methylengruppe nachgewiesen ist, während die Bildung eines Natriumsalzes das Vorliegen der Atomgruppierung  $\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{C}(\text{OH}) : \text{CH}$  anzeigt.

Endlich kann man aus den Rückständen der Darstellung des Esters wie auch der Wasserdampf-Destillation der Verbindungen 2 und 3 noch eine Verbindung 5 abtrennen, welche der Summenformel  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$  entspricht und für die wir unter starkem Vorbehalt die Formel eines Ketoalkohols, nämlich  $(\text{HO})^2$  oder  $^4.\text{C}_6\text{H}_4.(\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH})^1$  in Vorschlag bringen, Verbindungen die wir bislang auf anderen naheliegenden Wegen noch nicht erhalten konnten, worüber später berichtet werden soll.

Den Farbwerken vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. Main sind wir für Unterstützung mit Chemikalien zu großem Danke verpflichtet.

#### Beschreibung der Versuche.

Phenylester der  $\beta$ -Chlor-propionsäure<sup>2)</sup>: Er kann erhalten werden durch Mischen von 18.8 g Phenol mit 25.4 g  $\beta$ -Chlor-propionylchlorid in 50 ccm Schwefelkohlenstoff und Zugabe dieser Mischung innerhalb 2 Stdn.

<sup>1)</sup> Bl. [3] 9, 417 [1893]; A. ch. [7] 2, 73 [1894].

<sup>2)</sup> Chlor-propionsäure von Röhm & Haas, A.-G. in Darmstadt, vergl. B. 56, 1415 [1923].

zu 50 g Aluminiumchlorid, das in ebensoviel Schwefelkohlenstoff aufgeschlämmt ist. Nach der Zersetzung mit Eis und verd. Salzsäure und Alkalis machen wurde abgeblasen. Nach dem Schwefelkohlenstoff ging der Ester über, der unter 12 mm Druck bei 132—135° destilliert. Ausbeute 45–50% d. Th. Ebenso erhält man ihn durch Versetzen der gleichen Mengen Phenol und  $\beta$ -Chlor-propionylchlorid wie oben mit 11 g Phosphoroxychlorid und 2-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade und Wasserdampf-Destillation. Wegen der Leichtflüchtigkeit sind zwei Kühler zweckmäßig. Unangegriffenes Phenol kann durch verd. Alkali entfernt werden. Ausbeute 70% d. Th.

Der Rückstand bei der Wasserdampf-Destillation wurde ausgeäthert.

Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein fester Rückstand in geringer Menge. Die Verbindung ist chlorfrei, soda-löslich und zeigt den Schmp. 141—142° (aus Methylalkohol). Sie ist identisch mit der später beschriebenen von der Summenformel  $C_9H_{10}O_3$ .

#### Oxy-2-[ $\beta$ -chlor propionyl]-1-benzol (II).

20 g Ester wurden unter Eiskühlung mit 30 g sehr fein gepulvertem Aluminiumchlorid gut gemischt, wobei sofort Salzsäure-Entwicklung eintrat. Die Temperatur wurde allmählich auf 100° gesteigert. Die so entstandene tiefdunkelbraune, ölige Masse ließ man nach der Beendigung der Umsetzung abkühlen und zersetzte mit Eis und verd. Salzsäure. Der körnige Rückstand wurde auf dem Wasserbade destilliert, wobei ein schon im Kühler erstarrendes Öl überging. Ausbeute 8 g (40% d. Th.); Schmp. 70°, farblose Prismen aus Ligroin, alkali-löslich und mit Kohlensäure aus dieser Lösung fällbar; Eisenchlorid färbt die alkohol. Lösung violett.

0.1010 g Subst.: 0.2170 g  $CO_2$ , 0.0475 g  $H_2O$ . 0.2168 g Subst.: 0.1653 g AgCl.  
 $C_9H_9O_2Cl$  (184.58). Ber. C 58.54, H 4.92, Cl 19.21. Gef. C 58.61, H 5.26, Cl 18.86.

#### Oxy-4-[ $\beta$ -chlor-propionyl] 1-benzol (III).

Der Rückstand der Wasserdampf-Destillation wurde heiß filtriert, wobei Harze zurückblieben. In der Kälte krystallisierte die *p*-Verbindung in farblosen, glänzenden Blättchen aus, Ausbeute 3.7 g. Schmp. der frisch aus Wasser umkrystallisierten Verbindung 75—80°; sie verwittert, schneller noch in der Wärme und zeigt dann den Schmp. 90°; alkali-löslich, Färbung mit Eisenchlorid braunrot.

0.1400 g Subst.: 0.2987 g  $CO_2$ , 0.0615 g  $H_2O$ .

$C_9H_9O_2Cl$  (184.58). Ber. C 58.54, H 4.92. Gef. C 58.21, H 4.92.

Beim Einengen des Filtrates krystallisieren noch 2 mg einer neuen Verbindung aus, sie ist mit den Rückständen der Ester-Darstellung identisch, Schmp. 141—142°.

0.1051 g Subst.: 0.2509 g  $CO_2$ , 0.0560 g  $H_2O$ . — 0.1215 g Subst.: 0.2890 g  $CO_2$ , 0.0639 g  $H_2O$ .  
 $C_9H_{10}O_3$  (166.13). Ber. C 65.04, H 6.07. Gef. C 65.13, 64.89, H 5.96, 5.89.

#### 4-Oxo-chroman (Chromanon) (IV).

10 g Oxy-2-[ $\beta$ -chlor-propionyl]-1-benzol wurden mit 20 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid 6 Std. auf 160—170° erhitzt und die Temperatur zum Schluß auf 180° gesteigert. Nach der Zersetzung mit Eis und Salzsäure wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei die Verbindung in farblosen, feinen Nadeln überging, die mit ganz verdünntem Alkali gewaschen wurden, Schmp. 111° (aus Ligroin), Sdp.<sub>13</sub> 128°; in der Kälte in Alkali kaum, in der Hitze mit gelber Farbe löslich. Ausbeute 50% d. Th. Auch

aus dem Phenylester der  $\beta$ -Chlor-propionsäure ist die Verbindung unmittelbar erhältlich, jedoch in geringerer Ausbeute.

0.1233 g Subst.: 0.3289 g  $\text{CO}_2$ , 0.0621 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$  (148.11). Ber. C 72.95, H 5.45. Gef. C 72.77, H 5.86.

Das Natriumsalz entsteht durch Lösen in der ausreichenden Menge heißer 2-n-Natronlauge und Abkühlen, wobei sich gelbe Krystalle ausscheiden; Lösung im Alkohol gelb mit blauer Fluoreszenz, hydrolysierbar mit Wasser.

0.3113 g Subst.: 0.1265 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{Na}$  (170.10). Ber. Na 13.52. Gef. Na 13.16.

Das Oxim bildet lange, farblose Nadeln, die bei 144–145° schmelzen (aus Wasser).

0.1182 g Subst.: 0.2856 g  $\text{CO}_2$ , 0.0593 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$  (163.13). Ber. C 66.23, H 5.56. Gef. C 65.92, H 5.61.

Die Benzalverbindung entsteht durch Mischen äquimolekularer Mengen Chromanon und Benzaldehyd in absol. Alkohol und Versetzen der siedenden Lösung mit konz. Salzsäure unter weiterem 2-stdg. Erwärmen, bis Farbumschlag von Gelb nach Rot erfolgt ist. Schmp. 147–150° (aus Ligroin oder Methylalkohol).

0.1122 g Subst.: 0.3352 g  $\text{CO}_2$ , 0.0512 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2$  (236.18). Ber. C 81.33, H 5.12. Gef. C 81.50, H 5.11.

Frankfurt a. M., November 1923.

## 82. F. Arndt und G. Källner: Chromanon und Chromonol.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 23. November 1923.)

In der vorläufigen Mitteilung des einen von uns über Thio-chromanone und Thio-chromonole war angegeben<sup>1)</sup>, daß auch Versuche zur Darstellung der gewöhnlichen Chromanone und noch unbekanntem Chromonole auf gleichen Wegen in Arbeit seien, um durch Vergleich mit den Schwefel-Analogen einige der am Anfange jener Mitteilung aufgeworfenen Fragen zu beantworten. Bald darauf stellte sich durch Privat-Mitteilungen heraus, daß auch Hr. F. Krollpfeiffer, neben inzwischen schon mitgeteilten<sup>2)</sup> Thio-chromanon-Synthesen, mit entsprechenden Versuchen zur Gewinnung von Chromanonen, sowie Hr. P. Pfeiffer mit der Gewinnung von Chromonolen beschäftigt war<sup>3)</sup>. Nach Übereinkunft mit beiden Herren werden alle drei Versuchsreihen nunmehr gleichzeitig und unabhängig mitgeteilt.

Als erstes Chromanon wurde das 7-Methoxy-chromanon von Tschitschibabin und Nikitin<sup>4)</sup> durch Ringschluß der entsprechenden Aryloxy-propionsäure mittels Phosphor-pentoxyds gewonnen, also grundsätzlich auf gleichem Wege, wie wir die Thio-chromanone darstellten. Auf anderen Wegen wurde das 6-Methyl-chromanon von v. Auwers und Krollpfeiffer<sup>5)</sup> durch Ringschluß zwischen Stellung 1 und 2, sowie das schon genannte 7-Methoxy-chromanon und das 7,8-Dimethoxy-chromanon von Pfeiffer<sup>6)</sup> durch Hydrierung des entsprechenden Chromons dargestellt.

1) B. 56, 1272 [1923]. 2) B. 56, 1819 [1923].

3) vergl. auch die Mitteilung der HHrn. F. Mayer und L. van Zütphen in diesem Heft der »Berichte«.

4) Ж. 43, 1185 [1911]; C. 1912, I 1022.

5) B. 47, 2585 [1914]. 6) B. 50, 919 [1917], 53, 949 [1920].