

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 in 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].

Wir bezutzten zur Darstellung des einfachsten Chromanons wieder den ersten Weg. Der erste Schritt, die Synthese der schon bekannten  $\beta$ -Phenoxy-propionsäure aus Phenol und  $\beta$ -Chlor-propionsäure, verläuft weniger befriedigend als in der Thio-Reihe, wenn wir auch die Ausbeute etwas verbessern konnten. Der Ringschluß dieser Säure mittels konz. Schwefelsäure ergibt zwar sehr reines Chromanon, aber, wie schon Krollpfeiffer angedeutet hat, äußerst geringe Ausbeute; anscheinend geht der größte Teil durch Sulfurierung verloren. Sehr glatt gelingt hier dagegen der Ringschluß durch Behandlung nacheinander mit Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid<sup>7)</sup>; bei Anwendung eines Überschusses beider Mittel erreicht man fast quantitative Ausbeute.

Das einfache Chromanon (I) gleicht seinem Schwefel-Analogen weitgehend; nur ist seine Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure sattgelb, während die der Thiochromanone intensiv rot ist. In diesem Punkte ist also die farbvertiefende Wirkung des Ersatzes von Ring-Sauerstoff durch Ring-Schwefel tatsächlich vorhanden, und zwar in derselben Abstufung wie zwischen Oxindigo und Thioindigo; im übrigen wird auf diese Farbreaktion des hydrierten Thiopyronringes noch näher einzugehen sein. Die Benzalverbindung des gewöhnlichen Chromanons ist fast farblos, ihre Schwefelsäure-Lösung rot, während die Benzalverbindung des Thiochromanons, ebenso die der gewöhnlichen Flavanone<sup>8)</sup>, stark gelb, die Schwefelsäure-Lösung der ersteren intensiv dunkelbraun ist. Sowohl Schwefel in 1 wie Phenyl in 2 bewirken also Farbverstärkung.

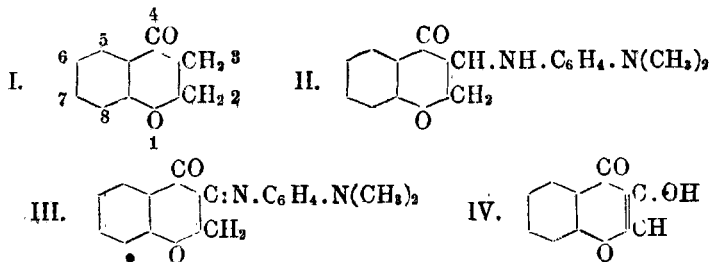
Die Überführung des Chromanons in Chromonol auf dem in der Thio-Reihe so gut bewährten Wege stieß zunächst auf eine unerwartete experimentelle Schwierigkeit 'dadurch, daß das Kondensationsprodukt mit *p*-Nitroso-*N*-dimethyl-anilin zwar in der üblichen Weise entsteht, aber in Alkohol äußerst löslich ist und durch Alkali leicht verharzt, so daß es aus der alkoholisch-alkalischen Reaktionsflüssigkeit kaum in hantierbarer Form zu isolieren ist. Wir umgingen diese Schwierigkeit dadurch, daß wir das tiefbraunrote Kondensationsprodukt gleich nach Entstehen zu einem gelben, schwer löslichen und gut krystallisierenden Reduktionsprodukt hydrierten, was am besten durch Hydrazobenzol gelang. Diesem Reduktionsprodukt dürfte die Formel II zukommen; es bildet farblose Salze und ist durch Säure nicht spaltbar, geht aber durch Oxydation mittels Kaliumferricyanid und Ammoniak wieder in ein tiefbraunrotes Produkt über, das nunmehr in gut filtrierbarer Form anfällt, aber wiederum schlecht krystallisiert. Die Identität dieses letzteren mit dem ursprünglichen Kondensationsprodukt ist, trotz Übereinstimmung in Löslichkeit, Farbe und Zersetzlichkeit, nicht erwiesen; jedenfalls dürfte in ihm aber das gewünschte Anil III vorliegen, denn durch konz. Salzsäure wird es unter Bildung von Chromonol gespalten. Man gelangt so vom Chromanon zum reinen Chromonol bequem in einigen Stunden, wenn auch die Ausbeuten hinter denen in der Thio-Reihe stark zurückbleiben.

Das Chromonol (IV) gleicht ebenfalls seinem Rinschwefel-Analogen in Löslichkeiten, hohem Schmelzpunkt, Sublimierbarkeit im Vakuum usw. sehr weitgehend. Während jedoch reines, festes Thiochromonol zwar

<sup>7)</sup> vergl. S. Ruhemann, B. 46, 2192 [1913].

<sup>8)</sup> vergl. v. Auwers und Arndt, B. 42, 2711 [1909].

schwache, aber deutlich gelbe Farbe zeigt und seine Alkalisalze intensiv gelb sind, ist ganz reines Chromonol farblos und seine Salze schwach gelb. Die Wirkung des Ring-Schwefels erstreckt sich hier also auf die Intensität, nicht auf den Ton der Farbe. Auch die Schwerlöslichkeit der Alkalisalze zeigt das Chromonol, aber nicht in gleichem Grade wie Thiochromonol.



### Beschreibung der Versuche.

$\beta$ -Phenoxy-propionsäure: Folgende Vorschrift gibt bessere Ausbeute als die von Bischoff<sup>9)</sup>: In eine heiße Lösung von 42 g Kaliumhydroxyd in wenig Wasser 70 g Phenol eintragen; dann heiße Lösungen von 40 g  $\beta$ -Chlorpropionsäure<sup>10)</sup> in 10 ccm Wasser und von 20 g Kaliumhydroxyd in wenig Wasser abwechselnd in kleinen Anteilen zugeben, das Ganze 5 Min. kochen, dann mit konz. Salzsäure ansäuern und mit Äther aufnehmen. Der Äther-Schicht wird durch ca. 6-maliges Ausschütteln mit 2-n. Natriumcarbonat-Lösung die Phenoxy-propionsäure entzogen, während das Phenol im Äther bleibt. Durch Ansäuern der Soda-Auszüge erhält man die Phenoxy-propionsäure als weißen, krystallinen Niederschlag, der nach dem Trocknen direkt weiter verarbeitet werden kann. Ausbeute 22 g = 36% der Theorie (auf Chlor-propionsäure!). Aus Ligroin weiße Blättchen, Schmp. 97–98°.

### Chromanon (I).

10 g Phenoxy-propionsäure in 80 ccm Benzol werden mit 20 g Phosphorpentachlorid bis zum Nachlassen der Chlorwasserstoff-Entwicklung (5–10 Min.) stehen gelassen, zum Schluß kurz gelinde erwärmt. Dann werden unter Kühlung 24 g frisches Aluminiumchlorid eingetragen, 2 Stdn. stehen gelassen, mit Eis umgesetzt, mit Äther durchgemischt, die Benzol-Äther-Schicht mit Natronlauge gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum auf dem Wasserbade alles Lösungsmittel verjagt. Das zurückbleibende Chromanon erstarrt bei Kühlen und Anreiben zu einem bräunlichen Krystallkuchen. Am besten wird einmal aus Petroläther unter scharfer Kühlung krystallisiert und dann im Vakuum destilliert: Sdp.<sub>13</sub> 127–128°, Ausbeute 8 g. Aus Petroläther farblose Tafeln, Schmp. 38°. In organischen Lösungsmitteln spielend löslich, leicht in konz. Schwefelsäure mit saftgelber, etwas schwerer auch in konz. Salzsäure mit hellgelber Farbe.

0.1046 g Subst.: 0.2787 g CO<sub>2</sub>, 0.0512 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 73.0, H 5.4. Gef. C 72.7, H 5.5.

3-Benzal-chromanon: Aus Chromanon und Benzaldehyd in wenig Alkohol mit Chlorwasserstoff. Fast farblose, längliche Krystallplatten aus wenig Alkohol; Schmp. 113°. Lösung in konz. Schwefelsäure hellrot.

<sup>9)</sup> B. 33, 928 (1900).

<sup>10)</sup> Chlor-propionsäure haben wir neuerdings, durch freundliche Vermittlung von Hrn. F. Mayer, von der Firma Röhm & Haas, Darmstadt, in bester Beschaffenheit bezogen.

0.1079 g Sbst.: 0.3218 g CO<sub>2</sub>, 0.0518 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 81.4, H 5.1. Gef. C 81.4, H 5.4.

3-*[p*-Dimethylaminophenyl-amino]-chromanon II (2): 5 g Chromanon und 5 g *p*-Nitroso-*N*-dimethyl-anilin werden in 15 ccm siedendem Alkohol gelöst und, nach Entfernung der Wärmequelle, eine heiße Lösung von 1.2 g Kaliumhydroxyd in ca. 12 ccm Alkohol in kleinen Anteilen zugegeben, wobei jedesmal Aufsieden und tief braunrote Färbung eintritt. In die siedende Lösung wird sofort eine heißkonzentrierte alkohol. Lösung von 1.5 g Hydrazobenzol gegeben, das Ganze einige Minuten gekocht, dann scharf gekühlt und angerieben, worauf das reduzierte Kondensationsprodukt sich als Krystallbrei ausscheidet. Nachwaschen mit Alkohol und Äther, Umkrystallisieren aus viel Alkohol, Ausbeute 2 g Reinprodukt. Goldgelbe Blättchen, Schmp. 154°. Ohne Hydrazobenzol erhält man aus gleichen Mengen der Ausgangsstoffe den Stoff nicht, wohl aber, wenn auch weniger gut, wenn ein Überschuß von Nitroso-dimethyl-anilin verwendet wird, der dann im alkalischen Medium selbst reduzierend wirkt. Die Base bildet mit verd. Salzsäure ein farbloses Chlorhydrat, das sich nur in der Wärme leicht löst. In konzentrierter Salzsäure löst sie sich dagegen leicht mit tiefgelber Farbe; beim Verdünnen tritt Entfärbung und Ausscheidung des genannten Chlorhydrats ein. Offenbar handelt es sich hier um ähnliche Vorgänge wie beim Chromanon selbst.

0.1169 g Sbst.: 0.3109 g CO<sub>2</sub>, 0.0653 g H<sub>2</sub>O. 0.3131 g Sbst.: 27.1 ccm N (19°, 745 mm, korr.).

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 72.3, H 6.4, N 9.9. Gef. C 72.5, H 6.3, N 9.9.

Wird die gelbe Base (3 g) in warmer <sup>n</sup>/<sub>5</sub>-Salzsäure gelöst, eine Lösung von 12 g Kaliumferricyanid zugegeben (graugrüner Niederschlag) und mit Ammoniak eben übersättigt, so scheidet sich statt ihrer ein dunkel-braunroter Niederschlag aus, der sich gut absaugen läßt (»Roh-Anil«; Ausbeute quantitativ). Dies Produkt löst sich in warmem Alkohol sehr leicht mit äußerst intensiver Farbe; beim Abkühlen scheidet es sich teilweise als fast schwarze, etwas verschmierte Masse wieder aus. Auf Reinigung wurde verzichtet. Verd. Salzsäure löst nur schwer mit weinroter Farbe, aber anscheinend unter Zersetzung, wobei teilweise die gelbe Base II zurückgebildet wird.

#### Chromonol (IV).

Das frisch bereitete Roh-Anil wird mit konz. Salzsäure übergossen und 10—15 Min. in gelindem Sieden erhalten; dann mit dem doppelten Raum Wasser verdünnt und mit der Hälfte des Gesamtvolums Äther durchgeschüttelt. Die mit Wasser gewaschene und nötigenfalls filtrierte Ätherschicht wird mit <sup>n</sup>/<sub>2</sub>-Natronlauge (aus destilliertem Wasser!) ausgezogen; dieser Auszug läßt beim Ansäuern das Chromonol als dichten, flockig-krySTALLINEN, oft etwas rötlich gefärbten Niederschlag fallen. Dies Rohprodukt wird in der beim einfachen Thio-chromonol beschriebenen Weise<sup>11)</sup> im Vakuum sublimiert (bei 15 mm Bad-Temperatur: 170°, zuletzt 175°). Eine Zeitlang beobachtet man dabei, daß das Sublimat rein weiß ist; im weiteren Verlaufe färbt es sich etwas gelbrötlich. Ausbeute: aus 3 g gelber Base 0.4—0.5 g Chromonol. Aus Alkohol derbe, flache Nadeln, Schmp. 181°; es gelingt nicht immer, die Krystalle völlig farblos zu erhalten. Leicht löslich in reiner <sup>n</sup>/<sub>2</sub>-Natronlauge mit hellgelber Farbe, mit

<sup>11)</sup> B. 56. 1278 [1923].

2-n. Natronlauge Lösung nur in der Wärme, beim Abkühlen Ausscheidung eines in feinen Nadeln krystallisierenden Natriumsalzes; mit  $\text{Ca}^{++}$ - oder  $\text{Mg}^{++}$ -haltigem Wasser gibt die alkalische Lösung Trübung bzw. Fällung von unlöslichen Salzen (wie beim Thio-chromonol, wo diese Niederschläge stark gelb sind). Lösung des Chromonols in konz. Schwefelsäure farblos (Thio-chromonol hellgelb).

0.1022 g Sbst.: 0.2497 g  $\text{CO}_2$ , 0.0351 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$ . Ber. C 66.7, H 3.7. Gef. C 66.7, H 3.8.

Benzoyl-chromonol: Aus Chromonol in warmer 1-n. Natronlauge nach Schotten-Baumann. Aus viel Alkohol weiße Nadeln, Schmp. 177.5°. (Auch die Benzoyl-Derivate der Thio-chromonole sind farblos; Enol ohne Halochromie!)

0.1037 g Sbst.: 0.2766 g  $\text{CO}_2$ , 0.0380 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Ber. C 72.2, H 3.8. Gef. C 72.7, H 4.1.

3-Brom-chromanon: Aus Chromanon und 1 Mol. Brom in Chloroform-Lösung; nach einigem Stehen plötzlich Aufhellung und Bromwasserstoff-Entwicklung. Verdampfungsrückstand 2-mal aus Ligroin krystallisiert, matte Kryställchen. Schmp. 69–70°.

0.1013 g Sbst.: 0.1767 g  $\text{CO}_2$ , 0.0305 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.0358 g Br (Dennstedt).

$\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}$ . Ber. C 47.6, H 3.1, Br 35.2. Gef. C 47.6, H 3.4, Br 35.3.

Bei der Bromierung wurde ein Bromüberschuß sorgfältig vermieden, weil, nach Erfahrungen beim einfachen Thio-chromanon, hierbei Komplikationen im Benzolkern eintreten können. Über die verschiedenen Brom-Substitutionsprodukte der Thio-chromanone, ihren Übergang in das einfache bzw. in substituierte Thio-chromone, deren Bromaddition, Oxydation usw. lag bereits beim Abfassen der ersten, vorläufigen Mitteilung viel Material vor, das damals nur kurz angedeutet wurde. Da einige dieser Versuche auch von Hrn. Krollpfeiffer, vor unserer Arbeitsteilung, ausgeführt sind, soll die Mitteilung der damaligen und der inzwischen hinzugekommenen Ergebnisse in der Thio-Reihe bis zur beiderseitigen Abrundung des größeren Zusammenhanges verschoben werden. Vielleicht werden zur Klärung einzelner Fragen noch einige Vergleichsversuche mit dem einfachen Chromon nötig werden.

Zusatz bei der Korrektur: Während der Drucklegung vorliegender Mitteilung traf das Novemberheft des Journ. Am. Chem. Soc. ein, in welchem S. G. Powell, 45, 2708, das Chromanon ebenfalls beschreibt. Die Befunde stimmen überein; von den Darstellungswegen dürfte der oben beschriebene (vergl. Fußnote 10) bequemer und ergiebiger sein.

### 33. F. Krollpfeiffer und H. Schultze: Über Ringschlüsse von $\beta$ -Phenoxy-propionsäuren zu Chromanonen.

(Eingegangen am 23. November 1923.)

Gelegentlich unserer Arbeit über Thio-chromanone und Umwandlungsprodukte<sup>1)</sup> haben wir die dort angewandte Methode auch auf ihre Brauchbarkeit zur Synthese von Chromanonen geprüft, zumal bisher das einfache Chromanon, der Stammkörper der 4-Oxo-chroman-Derivate, noch nicht in der Literatur beschrieben ist. Eine Mitteilung dieser Versuche unterblieb damals auf Wunsch von Hrn. F. Arndt, mit dem wir uns über die Veröffentlichung unserer unabhängig voneinander erhaltenen Resultate und über eine Abgrenzung der Arbeitsgebiete geeinigt haben<sup>2)</sup>.

Während die  $\beta$ -Arylmercapto-propionsäuren unter dem Einfluß von konz. Schwefelsäure in guter Ausbeute Thio-chromanone liefern, läßt die Ausbeute an Chromanonen bei Verwertung von  $\beta$ -Phenoxy-propionsäuren zu wünschen übrig. Wesentlich bessere Ausbeuten an Chromanonen er-

<sup>1)</sup> B. 56, 1819 [1923].

<sup>2)</sup> vergl. hierzu die voranstehende Mitteilung von F. Arndt und G. Källner.