

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.

zielten wir bei Verwendung von Phosphorsäure-anhydrid als Kondensationsmittel. Am besten bewährte sich die Vakuum-Destillation der  $\beta$ -Phenoxy-propionsäuren bei Gegenwart von Phosphorsäure-anhydrid, wobei man noch bessere Ausbeuten an Chromanonen erhält als beim Kochen der in trockenem Benzol gelösten Säuren über Phosphorsäure-anhydrid, ein Verfahren, das Tschitschibabin<sup>3)</sup> bei der Synthese des 7-Methoxy-chromanons benutzte.

Unsere Resultate bei Spaltungen von 3-Brom-6-methyl-chromanon und 3,3-Dibrom-6-methyl-chromanon durch Äthylat werden wir erst später im Zusammenhang mit Konstitutionsbeweisen in der Reihe der Thio-chromanone mitteilen.

### Beschreibung der Versuche.

Die  $\beta$ -Phenoxy-propionsäuren wurden in der üblichen Weise aus Phenolen und  $\beta$ -Brom-propionsäure gewonnen.

$\beta$ -*p*-Kresoxy-propionsäure,  $(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH})_2$ : Aus viel Wasser farblose Nadeln vom Schmp. 147—148°.

0.1194 g Subst.: 0.2926 g  $\text{CO}_2$ , 0.0734 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$ . Ber. C 66.67, H 6.72. Gef. C 66.84, H 6.88.

### Ringschlußversuche.

1. Die Lösungen der  $\beta$ -Phenoxy-propionsäuren in der 10—20-fachen Menge konz. Schwefelsäure blieben ca.  $\frac{1}{2}$  Stde. bei Zimmertemperatur stehen. Nach Eingießen des Ansatzes in Wasser, Aufnehmen mit Äther und Durchschütteln mit verd. Natronlauge erhielt man durch Vakuum-Destillation des Äther-Rückstandes reine Chromanone. —

2. Die Lösungen der  $\beta$ -Phenoxy-propionsäuren in der 3—5-fachen Menge trockenem Benzol wurden nach Zusatz der  $\frac{1}{2}$ -fachen Menge Phosphorsäure-anhydrid 3 Stdn. unter Rückfluß erwärmt. Nach Zersetzen mit Eis und Abtreiben des Benzols mit Wasserdampf erfolgte die weitere Aufarbeitung wie unter 1. — 3. Die mit der gleichen Menge Phosphorsäure-anhydrid gemischten Säuren wurden unter Verwendung eines Sichelkolbens im Vakuum destilliert und die erstarrten Destillate nach Auflösen in Äther wie unter 1. weiter behandelt.

### Chromanon aus $\beta$ -Phenoxy-propionsäure.

Nach 1) erhielten wir aus 1 g Säure eine so geringe Menge eines Öles, daß eine Vakuum-Destillation nicht lohnte. Durch Überführung in das Semicarbazon konnte das Öl als rohes Chromanon identifiziert werden. Nach 2) lieferten 5 g Säure 1.5 g festes Chromanon (33% der Theorie). Bei einem Ansatz von 2 g Säure nach 3) setzte bei 115° die Reaktion ein, und unter einem Druck von 14 mm ging bei 124° 1 g farbloses Chromanon über, das beim Abkühlen erstarrte. Ausbeute 55% der Theorie. Farblose Blättchen aus Petroläther, die von 39—40° schmelzen.

0.1236 g Subst.: 0.3298 g  $\text{CO}_2$ , 0.0648 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$ . Ber. C 72.92, H 5.45. Gef. C 72.77, H 5.87.

Semicarbazon: Aus Alkohol farblose Nadelchen vom Schmp. 227°.

0.0326 g Subst.: 5.9 ccm N (16°, 735.5 mm. über Wasser).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$ . Ber. N 20.49. Gef. N 20.25.

6-Methyl-chromanon aus  $\beta$ -*p*-Kresoxy-propionsäure: Wir erhielten nach 1) aus 1 g Säure 0.3 g 6-Methyl-chromanon vom Schmp. 34° (Ausbeute 33% der Theorie), nach 2) aus 5 g Säure 2 g 6-Methyl-chromanon vom Schmp. 33—34° (Ausbeute 44% der Theorie), nach 3) aus 3 g 1.5 g reines 6-Methyl-chromanon vom Schmp. 34—36° (v. Auwers und Kröllpfeiffer<sup>4)</sup> 34—36°). Ausbeute 55% der Theorie.

Marburg, Chem. Institut, den 22. November 1923.

<sup>3)</sup> C. 1912, I 1022.

<sup>4)</sup> B. 47, 2587 [1914].