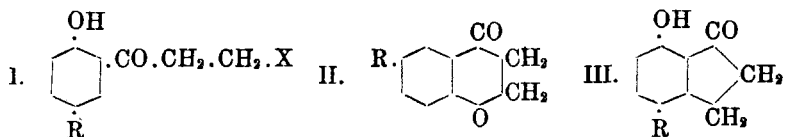


## 105. F. Krollpfeiffer und H. Schultze:

Über die Bildung von Oxy-hydrindonen aus  $\beta$ -Halogen-propionsäurephenylestern beim Verbacken mit Aluminiumchlorid.

(Eingegangen am 12. Februar 1924.)

Nach ihrer Mitteilung in Heft 2 dieser »Berichte« glauben F. Mayer und van Zütphen<sup>1)</sup> durch Verbackung des  $\beta$ -Chlor-propionsäurephenylesters mit Aluminiumchlorid bei 160—170° die Stammverbindung der Chromanone, das 4-Oxo-chroman (II, R=H), erhalten zu haben. Die von den genannten Autoren beschriebene Verbindung ist aber nicht identisch mit dem im gleichen Heft dieser »Berichte« von F. Arndt und Källner<sup>2)</sup> einerseits, von uns<sup>3)</sup> andererseits und inzwischen auch von S. G. Powell<sup>4)</sup> beschriebenen einfachen Chromanon.



Gelegentlich der Darstellung größerer Mengen des 6-Methyl-chromanons (II, R=CH<sub>3</sub>) für Versuche, über die erst später im Zusammenhang mit Fragen über Konstitutionsbestimmungen in der Reihe der Thiochromanone berichtet werden soll, haben wir das 6-Methyl-chromanon auch über den [ $\beta$ -Brom-propionsäure]-*p*-kresylester gewonnen. Diese Versuche sollten, da sie nur eine geringe Abänderung der Synthese des 6-Methyl-chromanons von Auwers<sup>5)</sup> und dem einen von uns darstellen, in der erwähnten späteren Veröffentlichung beschrieben werden. Da nach ihnen aber über die wahre Natur des vermeintlichen Chromanons von F. Mayer und van Zütphen als 7-Oxy-hydrindon-1<sup>6)</sup> (III, R=H) kein Zweifel mehr bestehen kann, seien sie im Folgenden kurz mitgeteilt.

Bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf [ $\beta$ -Brom-propionsäure]-*p*-kresylester bei Wasserbad-Temperatur findet, wie zu erwarten, Übergang in das *o*-[ $\beta$ -Brom-propio]-*p*-kresol (I, R=CH<sub>3</sub>, X=Br) statt, das in der bekannten Weise beim Behandeln mit Sodalösung leicht in das 6-Methyl-chromanon (II, R=CH<sub>3</sub>) übergeht. Mit steigender Temperatur, besonders oberhalb 140°, bildet aber unter dem Einfluß des Aluminiumchlorids in sekundärer Reaktion das *o*-[ $\beta$ -Brom-propio]-*p*-kresol nach Friedel-Crafts unter Austritt von Bromwasserstoff das 4-Methyl-7-oxy-hydrindon-1<sup>7)</sup> (III, R=CH<sub>3</sub>), das wir an der charakteristischen Blaufärbung seiner alkohol. Lösung auf Zusatz von Eisenchlorid erkannten und durch Mischprobe mit einem nach der Methode von Auwers<sup>8)</sup> dargestellten Präparat identifizierten. Nach diesen Tatsachen unterliegt es keinem Zweifel mehr, daß F. Mayer und van Zütphen das

1) B. 57, 200 [1924].    2) B. 57, 202 [1924].    3) a. a. O., S. 206.

4) Am. Soc. 45, 2708 [1923].    5) B. 47, 2587 [1914].

6) v. Auwers und Hilliger, B. 49, 2410 [1916].

7) vergl. hierzu v. Auwers, A. 421, 112 [1920].

8) B. 44, 3695 [1911]; A. 429, 226 [1922].

7-Oxy-hydrindon-1 (III, R = H) in Händen gehabt haben<sup>9)</sup>. Alle Eigenschaften dieser Verbindung stimmen im wesentlichen mit denen des von ihnen beschriebenen Präparates überein; nur ist zu bemerken, daß das Natriumsalz des reinen Oxy-hydrindos farblos ist. Die genannten Autoren haben die Bildung des schwerlöslichen Natriumsalzes ihrer Benzalverbindung übersehen, eine Tatsache, die ihre irrtümliche Annahme einer Enolisation des Chromanons hätte verhindern müssen, zumal eine Enolisation durch »doppelt normale Natronlauge« bei den bisher bekannten Chromanonen nie beobachtet worden ist. Ob auch in unserem Fall ein höherschmelzendes, der Verbindung  $C_9H_{10}O_3$  von Mayer und Zütphen entsprechendes soda-lösliches Nebenprodukt in geringer Menge entsteht, haben wir, da uns nur die Gewinnung des 6-Methyl-chromanons interessierte, nicht weiter untersucht.

### Beschreibung der Versuche.

$\beta$ -Brom-propionsäure-*p*-kresylester,  $(CH_3)_4C_6H_4(OOC.CH_2.CH_2.Br)$ : Man gewinnt den Ester in fast quantitativer Ausbeute durch Erwärmen von *p*-Kresol mit der doppelten Menge mittels Thionylchlorids dargestellten  $\beta$ -Brom-propionsäurechlorids (Sdp.<sub>14</sub> 66—68°) auf dem Wasserbade. Nach beendeter Reaktion wird mit Eiswasser versetzt und der mit Äther aufgenommene Ester mehrfach mit verd. Natronlauge durchgeschüttelt. Farbloses Öl, Sdp.<sub>14</sub> 162°.

0.1412 g Sbst.: 0.1096 g AgBr. —  $C_{10}H_{11}O_2Br$ . Ber. Br 32.89. Gef. Br 33.03.

*o*-[ $\beta$ -Brom-propio]-*p*-kresol, (I, R =  $CH_3$ , X = Br): Der mit der doppelten Menge frisch sublimierten Aluminiumchlorids versetzte Ester wird bis zum Nachlassen der Salzsäure-Entwicklung auf dem Wasserbade und dann noch kurze Zeit im Ölbad auf 120° erhitzt. Beim Zersetzen mit Eis und Salzsäure erhält man ca. 80% des angewandten Esters an *o*-[ $\beta$ -Brom-propio]-*p*-kresol vom Schmp. 68°. Aus Alkohol krystallisiert das reine Produkt in farblosen Tafeln, die von 72—73° schmelzen. Für die Gewinnung des 6-Methyl-chromanons verarbeitet man das Rohprodukt in der von Auwers<sup>10)</sup> und dem einen von uns angegebenen Weise.

0.1753 g Sbst.: 0.1356 g AgBr. —  $C_{10}H_{11}O_2Br$ . Ber. Br 32.89. Gef. Br 32.92.

4-Methyl-7-oxy-hydrindon-1 (III, R =  $CH_3$ ): Erhitzt man den mit der doppelten Menge Aluminiumchlorid versetzten Ester direkt auf ca. 160—170°, so erhält man nach beendeter Reaktion beim Abtreiben mit Wasserdampf ca. 60% der Theorie an reinem 4-Methyl-7-oxy-hydrindon-1 von dem von Auwers<sup>11)</sup> angegebenen Schmp. 110—111°. Das Natriumsalz ist in Natronlauge schwer löslich, das der Benzalverbindung ist gelb und sehr schwer löslich.

Marburg, Chem. Institut, den 9. Februar 1924.

<sup>9)</sup> Inzwischen hat auch Hr. F. Mayer, wie er mir mitteilte, nach Vergleichung seines Präparates mit einem ihm von mir auf seinen Wunsch übersandten 7-Oxy-hydrindon-1 seinen Irrtum durch Einsendung einer Berichtigung aufgeklärt; vergl. hierzu F. Mayer: Über Oxy-hydrindon und Chromanon in diesem Heft der »Berichte«, S. 618.

<sup>10)</sup> a. a. O.

<sup>11)</sup> a. a. O.