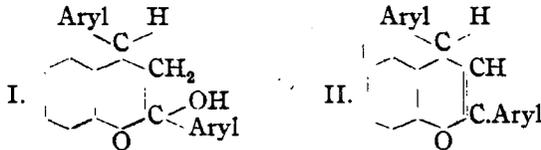


**303. Adalbert Löwenbein: Über 2,4-Diaryl-chromene.**  
(In Gemeinschaft mit E. Pongrácz und E. A. Spiess.)

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 19. Juli 1924.)

Die Chromene sind als Stammsubstanzen der eingehend untersuchten Chromone und Cumarine zu betrachten. Sie sind an sich bisher nicht bekannt, nur Homologe sind vereinzelt beschrieben<sup>1)</sup>. In der vorliegenden Abhandlung sind einige Synthesen für 2,4-Diaryl-chromanole-(2) (I) bzw. 2,4-Diaryl- $\gamma$ -chromene (II)<sup>2)</sup> mitgeteilt.



Diese Verbindungen verdienen eine besondere Beachtung, weil sie durch geeignete Oxydation leicht in 2,4-Diaryl-benzopyryliumsalze (XIII) überzuführen sind. Die in dieser Richtung unternommenen Versuche werden hier nur gestreift und sollen den Gegenstand einer demnächst erscheinenden Veröffentlichung bilden.

Die Synthese der 2,4-Diaryl- $\gamma$ -chromene wurde mit Hilfe von Aryl-magnesiumhalogeniden durchgeführt, und zwar: 1. aus *o*-Oxybenzal-acetophenon, 2. aus Cumarin, 3. aus 2-Aryl-benzopyryliumsalzen. Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf das *o*-Oxybenzal-acetophenon.

*o*-Oxybenzal-acetophenon reagiert lebhaft mit Phenyl-magnesiumbromid. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde in guter Ausbeute eine farblose, krystalline Verbindung erhalten, die aus weiter unten angeführten Gründen als 2,4-Diphenyl-chromanol-(2) (VI) anzusprechen ist.

Die Reaktionen zwischen  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen und Organomagnesiumhalogeniden wurden von E. P. Kohler<sup>3)</sup> auf breiter Grundlage untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß die genannten Verbindungen mit Alkyl- und Aryl-magnesiumhalogeniden, je nach der Beschaffenheit von R (III), verschieden reagieren. Ist R ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe, so entsteht in normaler Reaktion ein tertiärer Alkohol. Ist hingegen R eine Arylgruppe, so wird als das Produkt der Einwirkung eine Verbindung isoliert, von der Kohler bewiesen hat, daß sie ihre Entstehung einer Addition des Organomagnesiumhalogenids an die beiden Endstellen des in III enthaltenen konjugierten Systems verdanken. So entsteht z. B. aus dem Benzal-acetophenon (III, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) das  $\beta$ ,  $\beta$ -Diphenyl-propiophenon (IV):

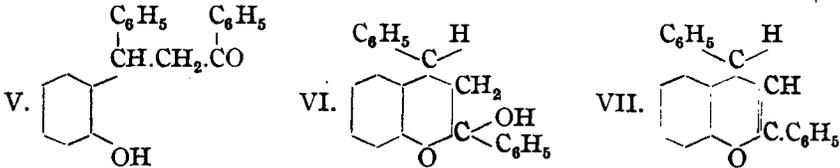


<sup>1)</sup> Houben, B. **37**, 489 [1904]; v. Auwers, Krollpfeiffer, B. **47**, 2591 [1914]; v. Auwers, A. **408**, 266 [1915].

<sup>2)</sup> Die beiden isomeren Chromene werden nach einem Vorschlag von Simonis (Die Chromone, 1917, S. 37) als  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Chromene bezeichnet, wodurch ihr Zusammenhang mit den  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Benzo-pyronen besser zum Ausdruck kommt.

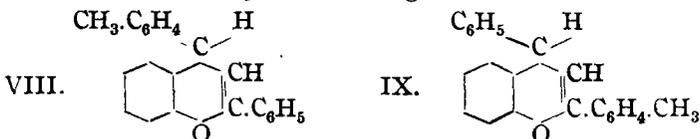
<sup>3)</sup> Am. **31**, 642 [1904], **38**, 511 [1907].

Das *o*-Oxybenzal-acetophenon addiert nun Phenyl-magnesiumbromid gleichfalls an den Endstellen der Konjugation. Dabei entsteht aber keineswegs eine Verbindung vom Charakter eines *o*-Oxy- $\beta$ ,  $\beta$ -diphenylpropioiphenons (V), denn die Anwesenheit einer phenolischen Hydroxylgruppe im Reaktionsprodukt konnte infolge der gänzlichen Unlöslichkeit der Verbindung in selbst heißem Alkali nicht festgestellt werden, und ebensowenig war es möglich, eine Carbonylgruppe durch Ketonreaktionen nachzuweisen.



Die naheliegende Vermutung, daß das *o*-Oxy- $\beta$ ,  $\beta$ -diphenylpropioiphenon in seine cyclo-isomere Form, d. i. in ein 2.4-Diphenyl-chromanol-(2) (VI), umgelagert vorlag, fand eine Bestätigung dadurch, daß kurzes Kochen seiner Lösung in Eisessig oder in 2-proz. alkohol. Salzsäure eine Wasserabspaltung zur Folge hatte unter Bildung von 2.4-Diphenyl- $\gamma$ -chromen (VII), einer neutralen Verbindung, deren ungesättigter Charakter durch Entfärbung von Brom und Kaliumpermanganat sich nachweisen ließ. Die überaus leicht erfolgende Wasserabspaltung steht mit der Formel eines cyclischen Halbacetals in bestem Einklang.

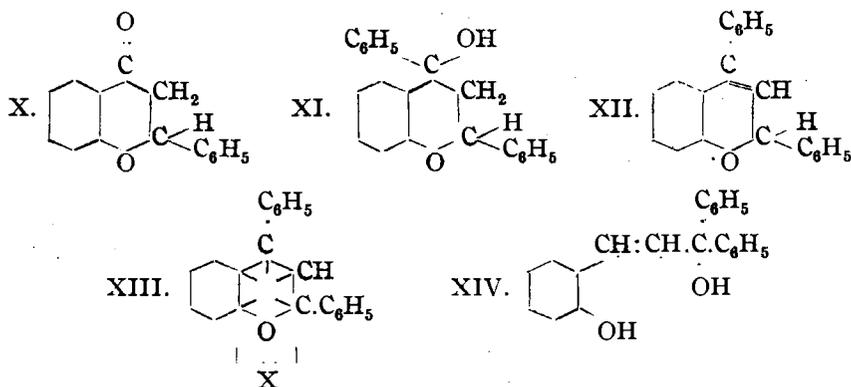
Der Nachweis, daß die Phenylgruppen in VI bzw. VII an verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind, d. h. daß die Addition von Phenylmagnesiumbromid tatsächlich an den Enden der Konjugation des *o*-Oxybenzal-acetophenons erfolgte, geschah dadurch, daß einerseits *p*-Tolylmagnesiumbromid auf *o*-Oxybenzal-acetophenon, andererseits Phenylmagnesiumbromid auf *o*-Oxybenzal-*p*-acetotoluon zur Einwirkung gebracht wurde<sup>4)</sup>. Diese Reaktion führte schließlich zu 2 isomeren Phenyl-tolyl- $\gamma$ -chromenen VIII und IX, deren Zustandekommen nur erklärt werden kann, wenn beide Aryle nicht am gleichen Kohlenstoffatom haften.



Die Konstitution der Verbindungen VI und VII wurde ferner auf folgendem indirektem Wege ermittelt. Durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf das Flavanon X wurde ein 4-Phenyl-flavanol-(4) (XI) gewonnen. Dieses spaltete leicht Wasser ab unter Bildung von 2.4-Diphenyl- $\alpha$ -chromen (XII), einer Verbindung, die sich vom Isomeren VII nur durch die Lage der Doppelbindung im alicyclischen Kern unterscheidet. Die Konstitution von XII folgt klar aus der Bildungsweise. Die beiden isomeren 2.4-Diphenyl-benzopyrane VII und XII liefern nun bei ihrer Oxydation mit Eisenchlorid dasselbe 2.4-Diphenyl-benzopyryliumsalz (XIII)<sup>5)</sup>.

<sup>4)</sup> Es kann wohl angenommen werden, daß die *p*-Tolylgruppe sich grundsätzlich der Phenylgruppe gleich verhält.

<sup>5)</sup> Auf die theoretische Betrachtung dieses Ergebnisses im Lichte der Oxoniumtheorie will ich später zurückkommen.

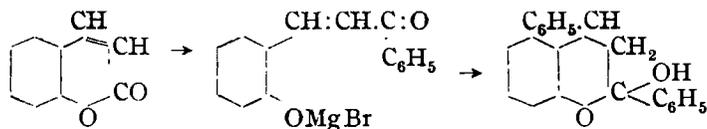


Einwirkung von Aryl-magnesiumhalogeniden auf Cumarin.

Die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Cumarin wurde vor längerer Zeit von Houben<sup>6)</sup> untersucht. Als Einwirkungsprodukt der Alkyl-magnesiumhalogenid wurden 2.2-Dialkyl- $\alpha$ -chromene erhalten. Das bei der Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf Cumarin erhaltene Reaktionsprodukt wurde von Houben als ein *o*-Oxystyryl-diphenyl-carbinol (XIV) aufgefaßt, dessen Anhydrierung nicht durchgeführt werden konnte. Schließlich vermutete Houben in einem öligen Reaktionsprodukt, erhalten bei der Einwirkung von  $\alpha$ -Naphthyl-MgBr auf Cumarin das *o*-Oxystyryl- $\alpha$ -naphthyl-*o*-keton.

In Wirklichkeit bildet sich bei der Einwirkung von 2 Mol. Phenyl-magnesiumbromid auf Cumarin in einer Ausbeute von 45% d. Th. das 2.4-Diphenyl-chromanol-(2) (VI), das von Houben irrtümlicherweise für das *o*-Oxystyryl-diphenyl-carbinol (XIV) angesehen wurde. Durch Kochen mit Eisessig spaltete es Wasser ab unter Bildung von VII, dessen Konstitution oben sichergestellt wurde.

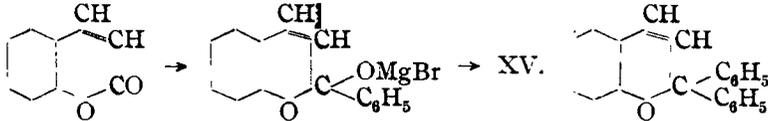
Die Bildung von VI findet ihre Erklärung in der durch das Phenyl-magnesiumbromid zunächst erfolgenden Ringsprengung des alicyclischen Kerns im Cumarin zu einem MgBr-Salz des *o*-Oxybenzal-acetophenons, das der Kohlerschen Regel gehorchend (III, R = Phenyl) ein zweites Mol. Phenyl-MgBr an den Enden der Konjugation addiert:



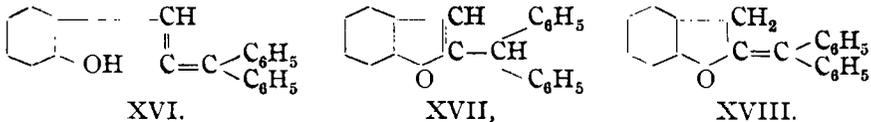
Neben dem Chromanol (VI) entsteht bei der Einwirkung von Phenyl-MgBr auf Cumarin eine zweite Verbindung (Ausbeute 35% d. Th.), die durch ihre leichte Löslichkeit in Äther gut zu isolieren ist. Sie bildet farblose Krystalle vom Schmp. 93°, deren Zusammensetzung und Molekulargewicht einem Diphenyl-chromen entspricht. Da die beiden isomeren 2.4-Diphenyl- $\gamma$ -chromene (VII und XII) oben beschrieben worden sind, und da eine Anteilnahme des Benzolkernes im Cumarin an der Reaktion wohl nicht in Frage kommt, so dürfte dieser Verbindung die Konstitution eines 2.2-Diphenyl- $\alpha$ -

<sup>6)</sup> B. 37, 489 [1904].

chromens (XV) zukommen. Diese Annahme wird gestützt durch das ungesättigte Verhalten dieser Verbindung gegenüber Brom und Permanganat<sup>7)</sup>, ferner durch die tiefrote Halochromie-Erscheinung mit konz. Schwefelsäure. Diese Verbindung konnte bei der Einwirkung von Phenyl-MgBr auf das *o*-Oxybenzal-acetophenon nicht erhalten werden, demgegenüber trat sie bei den zahlreich durchgeführten Umsetzungen des Cumarins trotz abgeänderter Versuchsbedingungen als Begleiter von VI zu diesem in einem nahezu konstantem Mengenverhältnis auf. Ihre Entstehung verdankt sie daher wahrscheinlich einer Einwirkung des Phenyl-MgBr auf Cumarin, die ohne Sprengung des Lactonringes vor sich geht:



Das vermutliche 2.2-Diphenyl- $\alpha$ -chromen (XV) wird durch kurzes Kochen mit Eisessig oder alkohol. Salzsäure verändert. Dabei entsteht eine farblose, schwerlösliche Verbindung vom Schmp. 230<sup>0</sup>, die die gleiche Zusammensetzung und Molekülgröße hat wie der Ausgangskörper XV. Angesichts der Tatsache, daß XV den inneren Äther eines *o*-Oxystyryl-diphenyl-carbinols darstellt und der von K. H. Meyer und K. Schuster<sup>8)</sup> aufgefundenen Umwandlung des Styryl-diphenyl-carbinols in Triphenyllen durch saure Agenzien wird angenommen, daß der innere Äther des *o*-Oxystyryl-diphenyl-carbinols (XV) in der sauren Lösung verseift und demnach zum *o*-Oxy-triphenyllen (XVI) anhydriert wird, welches letzteres sich infolge seiner stark ungesättigten Natur zu einem Cumaron- bzw. Cumarin-Derivat XVII oder XVIII isomerisiert.



Bei der Einwirkung von  $\alpha$ -Naphthyl-MgBr auf Cumarin wurde das in reinem Zustande gut krystallisierende 2.4-Di- $\alpha$ -naphthyl-chromanol-(2) erhalten, das leicht unter Wasserabspaltung in das 2.4-Di- $\alpha$ -naphthyl- $\gamma$ -chromen übergeht. Aus substituierten Cumarinen und Phenyl-MgBr können schließlich homologe 2.4-Diphenyl-chromanole und die zugehörigen  $\gamma$ -Chromene erhalten werden, worüber im Versuchsteil berichtet wird.

#### Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf 2-Phenyl-benzopyryliumsalze.

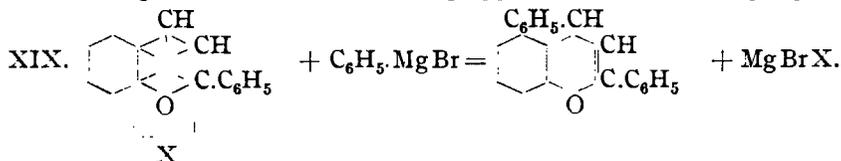
Die aus Salicylaldehyd und Acetophenon durch saure Kondensation leicht erhältlichen 2-Phenyl-benzopyryliumsalze (XIX)<sup>9)</sup>, namentlich das saure Chlorhydrat oder das Perchlorat, reagieren lebhaft mit Phenyl-MgBr. Als einziges Reaktionsprodukt entsteht dabei das 2.4-Diphenyl- $\gamma$ -chromen. Diese nunmehr dritte Bildungsweise dieses Chromens stellt eine

<sup>7)</sup> Versuche, die Produkte der Oxydation (Benzophenon) zu isolieren, sind im Gange.

<sup>8)</sup> B. 55, 815 [1922].

<sup>9)</sup> Decker, v. Fellenberg, A. 356, 301 [1904], 364, 32 [1908].

Reaktion dar, in der das Anion des Benzopyryliumsalzes mit dem MgBr-Rest des Phenyl-MgBr austritt und die Phenylgruppe sich in die 4-Stellung begibt<sup>10)</sup>.



Bemerkenswert ist, daß bei dieser Austauschreaktion die Phenylgruppe den Platz am 4-C-Atom einnimmt<sup>11)</sup>, obgleich der Oxonium-Formulierung nach diesem Kohlenstoffatom keine besondere Funktion bei der Salzbildung zukommt<sup>12)</sup>.

Die Untersuchung der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Chromene, sowie auch die der zugehörigen Benzopyryliumsalze wird fortgeführt.

### Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf das *o*-Oxybenzalacetophenon.

#### 2.4-Diphenyl-chromanol-(2) (VI).

In eine Phenylmagnesiumbromid-Lösung, bereitet aus 47 g Brom-benzol und 7.2 g Magnesium in 150 ccm absol. Äther, wurden unter Kühlung 22.4 g *o*-Oxybenzalacetophenon, fein gepulvert portionsweise eingetragen: Die Reaktion erfolgt unter starker Wärmetönung, wobei das Keton in Lösung geht. Es wurde  $\frac{1}{2}$  Stde. gelinde erwärmt und nach Erkalten mit Eis und Salmiak zersetzt, der Äther mit Wasserdampf abgeblasen und schließlich der ölige Rückstand zur Reinigung von Diphenyl und etwa unverbrauchtem Brom-benzol mit Wasserdämpfen behandelt. Der Rückstand erstarrt nach Erkalten und wird nach Dekantieren des Wassers in trockenem Zustande mit wenig Äther verrieben, wobei er in farblose Krystalle zerfällt, die abgesaugt und aus Benzol umkrystallisiert werden. Ausbeute 30 g (80% d. Th.). Das 2.4-Diphenyl-chromanol-(2) krystallisiert in farblosen Nadeln (aus Benzol oder Alkohol), schmilzt bei 165–166°, ist unlöslich in Wasser und wäßrigen Alkalien, schwer löslich in Äther und Ligroin, leichter in Alkohol, Eisessig und Benzol. In reinem Zustande löst es sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

0.1091 g Sbst.: 0.3329 g CO<sub>2</sub>, 0.0588 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 83.40, H 6.00. Gef. C 83.24, H 6.03.

#### 2.4-Diphenyl- $\gamma$ -chromen (VII).

20 g 2.4-Diphenyl-chromanol-(2) wurden in 75 ccm Eisessig 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Nach Erkalten scheidet die gelbliche Lösung lange, farblose Prismen des Chromens ab, die abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Ausbeute nahezu quantitativ. Das 2.4-Diphenyl- $\gamma$ -chromen schmilzt bei 110°, ist unlöslich in Wasser und Alkalien, wenig löslich in kaltem Alkohol und in Eisessig, leichter in Äther und Benzol. In konz. Schwefelsäure löst

<sup>10)</sup> Über ähnlich verlaufende Umsetzungen in der Xanthen-Reihe vergl. K. Ziegler und C. Ochs, B. 55, 2257 [1922].

<sup>11)</sup> Ob diese Stelle auch dann eingenommen wird, wenn das 2-C-Atom unbesetzt ist, wird untersucht.

<sup>12)</sup> Decker und v. Fellenberg, l. c.

es sich mit gelber Farbe. Es entsteht auch bei 1-stdg. Kochen von VI in 2-proz. alkohol. Salzsäure. In Chloroform gelöst, entfärbt es Brom. Durch Oxydation wird es leicht in ein 2.4-Diphenyl-benzopyryliumsalz übergeführt.

0.1725 g Sbst.: 0.5600 g CO<sub>2</sub>, 0.0912 g H<sub>2</sub>O. — 0.1970 g Sbst. in 13.31 g Benzol: Depr. 0.271° (kryoskopisch).

C<sub>31</sub>H<sub>18</sub>O Ber. C 88.70, H 5.67, M 284.13. Gef. C 88.63, H 5.91, M 278.00.

Einwirkung von *p*-Tolyl-magnesiumbromid auf das *o*-Oxybenzal-acetophenon.

2-Phenyl-4-*p*-tolyl-chromanol-(2).

11.5 g *p*-Brom-toluol wurden mit 50 ccm absol. Äther verdünnt und mit 1.5 g Magnesiumspänen in Reaktion gebracht. Zu der *p*-Tolylmagnesiumbromid-Lösung wurden 5 g *o*-Oxybenzal-acetophenon portionsweise eingetragen, und das Reaktionsprodukt, wie es schon bei der Darstellung von VI mitgeteilt wurde, aufgearbeitet.

Das Chromanol krystallisiert aus Alkohol in farblosen Prismen, die bei 141° schmelzen. Es löst sich leicht in Äther und Benzol, weniger in Alkohol, schwer löslich in Ligroin. Ausbeute 4 g.

0.1817 g Sbst.: 0.5519 g CO<sub>2</sub>, 0.1050 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (316.27). Ber. C 83.51, H 6.38. Gef. C 83.29, H 6.42.

2-Phenyl-4-*p*-tolyl- $\gamma$ -chromen (VIII).

3 g des Chromanols wurden 1 Stde. in 10 ccm Eisessig gekocht. Nach Erkalten schied sich das  $\gamma$ -Chromen in farblosen Krystallen aus. Nach einigem Stehen wurde diese abgeseugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 85°. Ausbeute 2 g.

0.1740 g Sbst.: 0.5624 g CO<sub>2</sub>, 0.0992 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O (298.25). Ber. C 88.56, H 6.08. Gef. C 88.15, H 6.35.

Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf das *o*-Oxybenzal-*p*-acetotoluon.

4-Phenyl-2-*p*-tolyl-chromanol-(2).

Es wurde eine Phenylmagnesiumbromid-Lösung aus 20 g Brom-benzol und 3 g Magnesiumspänen in 75 ccm absol. Äther bereitet, und diese unter Kühlung mit 10 g feingepulvertem *o*-Oxybenzal-*p*-acetotoluon<sup>13)</sup> portionsweise versetzt. Dann wurde 1/2 Stde. gelinde erwärmt, von etwas ungelöstem Bodensatz dekantiert und die Lösung mit eiskalter Salmiak-Lösung zersetzt. Die ätherische Schicht wurde isoliert und mit Wasserdämpfen behandelt. Der Rückstand bildet ein in der Kälte erstarrendes Öl, das abgetrennt und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Das Chromanol krystallisiert in farblosen Würfeln (aus Benzol), die bei 160° schmelzen und mit konz. Schwefelsäure sich gelb färben.

0.1779 g Sbst.: 0.5447 g CO<sub>2</sub>, 0.1066 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (316.27). Ber. C 83.51, H 6.38. Gef. C 83.50, H 6.66.

Das Chromanol spaltet ähnlich wie die isomere Verbindung bei 1-stdg. Kochen in Eisessig-Lösung Wasser ab unter Bildung des 4-Phenyl-2-*p*-tolyl- $\gamma$ -chromens (IX). Aus Alkohol krystallisiert es in farblosen Prismen vom Schmp. 137°, die in konz. Schwefelsäure sich unter Gelbfärbung lösen.

0.1940 g Sbst.: 0.6200 g CO<sub>2</sub>, 0.1081 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O (298.25). Ber. C 88.56, H 6.08. Gef. C 88.35, H 6.29.

<sup>13)</sup> v. Kostanecki, Tambor, B. 29, 239 [1896].

Oxydation des 2.4-Diphenyl- $\gamma$ -chromens (VII) zum Pyryliumsalz  
XIII ( $x = \text{ClFeCl}_3$ )<sup>14)</sup>

28.5 g des  $\gamma$ -Chromens wurden in 30 g Essigsäure-anhydrid auf siedendem Wasserbade gelöst und mit einer Lösung von 81 g Eisenchlorid-Hydrat in 18 g Eisessig portionsweise durch einen Rückflußkühler versetzt. Unter starker Wärmetönung und Rotfärbung erfolgt die Reaktion, die durch  $\frac{1}{4}$ -stdg. Erhitzen der Lösung zum Sieden zu Ende geführt wird. Beim Erkalten scheidet sich das Eisenchlorid-Doppelsalz des 2.4-Diphenyl-benzopyryliumchlorids aus (XIII,  $x = \text{ClFeCl}_3$ ). Ausbeute 35 g. Aus Eisessig umkrystallisiert, bildet es gelbe Krystalle mit bläulichem Oberflächenglanz, die bei 168° schmelzen.

0.1992 g Sbst.: 0.2350 g AgCl. —  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{OCl}$ ,  $\text{FeCl}_3$ . Ber. Cl 29.50. Gef. Cl 29.18.

Das Pyryliumsalz kann ebenso gut aus dem Chromanol-(2) (VI) erhalten werden, da es unter den oben angegebenen Bedingungen leicht Wasser abspaltet unter Bildung des  $\gamma$ -Chromens.

Andere Oxydationsmittel, wie namentlich Phosphorpentachlorid und besonders Jod, oxydieren das  $\gamma$ -Chromen gleichfalls zu Salzen der Benzopyryliumreihe.

Das 2.4-Diphenyl-benzopyryliumperchlorat (XIII,  $x = \text{ClO}_4$ ) wird erhalten, indem das Eisenchlorid-Doppelsalz mit Pyridin zersetzt und die freie Base mit Überchlorsäure gefällt wird.

35 g des oben erhaltenen Eisenchloridsalzes wurden in 50 g Pyridin gelöst, mit 100 ccm Wasser verdünnt, das ausgeschiedene Öl in Äther aufgenommen und mit verd. Salzsäure schwach angesäuert (zur Auflösung des lästigen Eisenhydroxydschlammes). Die rötlich gefärbte ätherische Lösung wurde einigemal mit verd. Salzsäure zur Entfernung des Pyridins durchgeschüttelt und mit 70-proz. Überchlorsäure gefällt.

Das Perchlorat wurde aus Eisessig umkrystallisiert. Ausbeute 24 g. Es bildet in reinem Zustande kanariengelbe Krystalle, die bei 217—218° schmelzen.

0.2217 g Sbst.: 0.0821 g AgCl. —  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}$ ,  $\text{ClO}_4$ . Ber. Cl 9.27. Gef. Cl 9.16.

Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf das Flavanon<sup>15)</sup>.  
2.4-Diphenyl-chromanol-(4) (XI).

Eine Phenylmagnesiumbromid-Lösung, bereitet aus 3.5 g Magnesium und 22 g Brom-benzol in 100 ccm absol. Äther, wurde mit einer Lösung von 10 g Flavanon in 20 ccm Äther zur Reaktion gebracht. Diese erfolgt unter lebhafter Wärmetönung, wobei sich eine komplexe Magnesiumverbindung, die das Reaktionsprodukt enthält, ausschied. Nachdem  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbade gelinde erwärmt wurde, wurde mit einer eiskalten, wäßrigen Salmiak-Lösung zersetzt. Die ätherische Lösung hinterließ nach Trocknen und Abdestillieren einen öligen Rückstand, der nach Verreiben mit etwas Methylalkohol nach kurzer Zeit krystallin wurde. Ausbeute 10 g. Das Flavanol krystallisiert aus Methylalkohol in farblosen Krystallen, die bei 112° schmelzen und in den meisten Lösungsmitteln löslich sind.

0.1873 g Sbst.: 0.5718 g  $\text{CO}_2$ , 0.1004 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2$ . Ber. C 83.40, H 6.00. Gef. C 83.28, H 6.00.

Das 2.4-Diphenyl-chromanol-(4) wird durch  $\frac{1}{2}$  stdg. Kochen in Eisessig-Lösung (5-fache Menge) zum 2.4-Diphenyl- $\alpha$ -chromen (XII) an-

<sup>14)</sup> Nach Versuchen von cand. ing. B. Rosenbaum.

<sup>15)</sup> Nach Versuchen von cand. ing. G. Kohn y Olaya.

hydriert. Aus Benzin umkrystallisiert, bildet dieses farblose Krystalle vom Schmp.  $106^{\circ}$ , die in kalten Ligroin schwer löslich sind. Mit konz. Schwefelsäure übergossen, färben sie sich orange-rot.

0.1692 g Sbst.: 0.5486 g  $\text{CO}_2$ , 0.0869 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}$ . Ber. C 88.70, H 5.67. Gef. C 88.46, H 5.75.

Das Diphenyl- $\alpha$ -chromen schmilzt, mit dem Diphenyl- $\gamma$ -chromen vermischt, unter beträchtlicher Depression.

Sowohl das Flavanol XI, wie auch das  $\alpha$ -Chromen XII werden unter Bedingungen, wie oben bei der Oxydation des  $\gamma$ -Chromens VII angegeben, zum Eisenchlorid-Doppelsalz des 2.4-Diphenyl-benzopyryliumchlorids (XIII,  $x = \text{ClFeCl}_3$ ) oxydiert. Dieses Salz, wie auch das daraus gebildete Perchlorat, ist mit den aus dem  $\gamma$ -Chromen erhaltenen Salzen identisch<sup>16</sup>).

Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf Cumarin.

2.4-Diphenyl-chromanol-(2) und 2.2-Diphenyl- $\alpha$ -chromen (XV).

Zu einer Phenylmagnesiumbromid-Lösung, bereitet aus 14 g Magnesiumspänen und 90 g Brom-benzol in 250 ccm absol. Äther, wurde eine Lösung von 40 g Cumarin in 150 ccm absol. Benzol zutropfen gelassen. Die Reaktion verläuft unter einer vorübergehenden Bildung eines gelben Niederschlages und wurde durch Kühlung gedämpft. Schließlich wurde  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Die gelbe Lösung wurde unter Zusatz von Eis und einer Salmiak-Lösung zersetzt und die ätherisch-benzolische Schicht mit Wasserdämpfen behandelt. Zunächst gehen Äther und Benzol über, dann Verunreinigungen (Diphenyl, Brom-benzol, Cumarin). Der Rückstand bildet ein dickflüssiges, gelbes Öl, das beim Erkalten zu einem Klumpen erstarrt. Das Wasser wurde abgegossen, und nachdem der Rückstand nach längerem Stehen trocken und hart geworden ist, mit etwa 100 ccm Äther verrieben. Dabei zerfällt er in farblose, schwere Krystalle, die nach einigem Stehen abgesaugt wurden. Diese bestehen aus reinem 2.4-Diphenyl-chromanol-(2)<sup>17</sup>). Sie sind mit dem oben aus *o*-Oxybenzal-acetophenon erhaltenen Produkt identisch. Durch Kochen mit Eisessig wird das Chromanol in das 2.4-Diphenyl- $\gamma$ -chromen verwandelt. Ausbeute 37 g (45% d. Th.).

Die vom Chromanol-(2) abfiltrierte ätherische Mutterlauge enthält das in Äther leicht lösliche 2.2-Diphenyl- $\alpha$ -chromen (XV). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Umkrystallisieren aus Ligroin wurde es in farblosen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmp.  $93^{\circ}$  erhalten. Es löst sich leicht in den üblichen organischen Solvenzien mit Ausnahme von kaltem Ligroin. Mit konz. Schwefelsäure färbt es sich tiefrot, welche Färbung sich nach kurzer Zeit aufhellt, wobei die Substanz verändert wird. Es entfärbt Brom und wird auch von Kaliumpermanganat schnell angegriffen. Ausbeute 28 g (35% d. Th.).

0.1798 g Sbst.: 0.5902 g  $\text{CO}_2$ , 0.0967 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1890 g Sbst. in 11.8 g Benzol: Depr. 0.149<sup>0</sup> (ebulliosk.).

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}$ . Ber. C 88.70, H 5.67, M 284.13. Gef. C 88.52, H 5.94, M 286.00.

Durch kurzes Kochen mit sauren Agenzien, namentlich mit alkohol. Salzsäure oder Eisessig, wird das letztgenannte Chromen verändert. Schon während des Kochens beginnt die Ausscheidung farbloser Krystalle und nach

<sup>16</sup>) Die gleichen Pyryliumsalze können auch durch Umsetzung des Flavons mit Phenylmagnesiumbromid erhalten werden, worüber Versuche im Gange sind.

<sup>17</sup>) von Houben (l. c.) irrtümlicherweise als ein *o*-Oxystyryl-diphenyl-carbinol angesprochen.

1-stdg. Kochen ist die Umwandlung quantitativ. Das Umwandlungsprodukt wurde schon in der Einleitung nach der Formel XVII bzw. XVIII zusammengesetzt angesprochen. Es bildet farblose Krystalle vom Schmp. 239<sup>o</sup>, die in den üblichen organischen Solvenzien schwer löslich sind. Umkrystallisiert wurde es aus Eisessig oder Xylol. Die Krystalle lösen sich in konz. Schwefelsäure unter Gelbfärbung. In Chloroform gelöst, entfärbt es Brom.

0.1850 g Sbst.: 0.5995 g CO<sub>2</sub>, 0.1005 g H<sub>2</sub>O. — 0.1480 g Sbst. in 12.85 g Benzol: Depr. o. 106<sup>o</sup> (ebullsk.).

C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O. Ber. C 88.70, H 5.67, M 284.13. Gef. C 88.38, H 6.08, M 288.90.

Einwirkung von  $\alpha$ -Naphthyl-magnesiumbromid auf Cumarin.  
2.4-Di- $\alpha$ -naphthyl-chromanol-(2).

Eine aus 4 g Magnesium, 32.5 g  $\alpha$ -Brom-naphthalin und 100 ccm absol. Äther bereitete  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid-Lösung wurde unter Kühlung portionsweise mit einer Lösung von 10 g Cumarin in 50 ccm absol. Benzol versetzt. Es wurde dann 1/2 Stde. gelinde erwärmt und über Nacht stehen gelassen. Die ätherisch-benzolische Lösung wurde mit Eis und Salmiak-Lösung zersetzt und mit Wasserdämpfen destilliert. Der Rückstand bildet nach Erkalten einen starren, gelben Klumpen, der, in trockenem Zustande mit wenig Benzin erwärmt, in einen Krystallbrei überging. Ausbeute 15 g. Das Di- $\alpha$ -naphthyl-chromanol-(2) krystallisiert aus Alkohol in farblosen Prismen vom Schmp. 156<sup>o</sup>, ist leicht löslich in Äther, weniger in Alkohol, Benzol, schwer löslich in Ligroin. Mit konz. Schwefelsäure färbt es sich rot.

0.1640 g Sbst.: 0.5177 g CO<sub>2</sub>, 0.0832 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>29</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 86.53, H 5.74. Gef. C 86.12, H 5.67.

Durch Kochen mit der 5-fachen Menge Eisessig spaltet es Wasser ab unter Bildung vom 2.4-Di- $\alpha$ -naphthyl- $\gamma$ -chromen. Dieses krystallisiert aus Benzin in farblosen Würfeln vom Schmp. 137<sup>o</sup> und gibt mit konz. Schwefelsäure eine Rotfärbung.

0.1140 g Sbst.: 0.3766 g CO<sub>2</sub>, 0.0557 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>29</sub>H<sub>20</sub>O. Ber. C 90.58, H 5.24. Gef. C 89.96, H 5.46.

Es wurden einige Methyl-homologe des Cumarins mit Phenyl-magnesiumbromid umgesetzt, wobei methylierte 2.4-Diphenyl-chromanole-(2) entstanden sind, die durch ein 1/2—1-stdg. Kochen mit der 5-fachen Menge Eisessig unter Verlust von Wasser sich in die zugehörigen  $\gamma$ -Chromene verwandelten.

So entsteht aus dem 5.7-Dimethyl-cumarin<sup>18)</sup> das 5.7-Dimethyl-2.4-diphenyl-chromanol-(2). Flache Prismen, vom Schmp. 111<sup>o</sup>, leicht löslich in Alkohol und Äther.

0.1736 g Sbst.: 0.5300 g CO<sub>2</sub>, 0.1090 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 83.59, H 6.71. Gef. C 83.29, H 7.01.

Es geht unter Wasserabspaltung in das 5.7-Dimethyl-2.4-diphenyl- $\gamma$ -chromen über. Farblose Prismen vom Schmp. 118<sup>o</sup> (aus Benzin). Färbt sich mit konz. Schwefelsäure rot.

0.1632 g Sbst.: 0.5281 g CO<sub>2</sub>, 0.0980 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>O. Ber. C 88.41, H 6.45. Gef. C 88.28, H 6.71.

Durch Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf das 4.6-Dimethyl-cumarin<sup>19)</sup> entsteht das 4.6-Dimethyl-2.4-diphenyl-chromanol-(2) vom Schmp. 110<sup>o</sup> (aus Benzin).

<sup>18)</sup> dargestellt durch Kondensation von *o*-Xylenol und Äpfelsäure. Jungblut, Dissertat., Berlin, Techn. Hochsch. 1916 (auf Veranl. von Simonis).

<sup>19)</sup> Pechmann, Duisberg, B. 16, 2127 [1883].

0.1803 g Sbst.: 0.5543 g CO<sub>2</sub>, 0.1118 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 83.59, H 6.71. Gef. C 83.58, H 6.93.

Durch Kochen mit Eisessig bildet es das 4.6-Dimethyl-2.4-diphenyl-γ-chromen, quadratische Prismen aus Benzin, vom Schmp. 127°.

0.1905 g Sbst.: 0.6145 g CO<sub>2</sub>, 0.1099 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>O. Ber. C 88.41, H 6.45. Gef. C 88.01, H 6.45.

Aus dem 4.7-Dimethyl-cumarin<sup>20)</sup> entsteht mit Phenyl-magnesiumbromid das 4.7-Dimethyl-2.4-diphenyl-chromanol-(2), glänzende Nadeln (aus Benzin) vom Schmp. 144°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwerer in Alkohol und Benzin.

0.1920 g Sbst.: 0.5871 g CO<sub>2</sub>, 0.1201 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 83.59, H 6.71. Gef. C 83.42, H 6.99.

Mit Eisessig gekocht spaltet es Wasser ab und bildet das 4.7-Dimethyl-2.4-diphenyl-γ-chromen. Farblose Prismen aus Benzin, Schmp. 86°, mit konz. Schwefelsäure gibt es eine rote Färbung, die nach einiger Zeit grün wird.

0.1385 g Sbst.: 0.4482 g CO<sub>2</sub>, 0.0835 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>O. Ber. C 88.41, H 6.45. Gef. C 88.29, H 6.74.

Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf 2-Phenyl-benzopyryliumperchlorat<sup>21)</sup>.

Unter Anlehnung an eine Vorschrift von Decker und Fellenberg<sup>22)</sup> wurde durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf das *o*-Oxybenzal-acetophenon das 2-Phenyl-benzopyryliumchlorid gewonnen. 30 g *o*-Oxybenzal-acetophenon wurden in 100 ccm Äther aufgeschlämmt und unter Kühlung trockenes HCl-Gas eingeleitet. Nachdem die Lösung mit HCl gesättigt war, wurde sie 1/2 Stde. stehen gelassen und abgesaugt. Der rötlich gefärbte krystalline Rückstand besteht aus fast reinem Benzopyryliumchlorid. Zur Reinigung kann es, in wenig kaltem Eisessig gelöst, von etwa unveränderten *o*-Oxybenzal-acetophenon durch Filtrieren getrennt und mit Äther ausgefällt werden. Es bildet hellgelbe Krystalle, die bei 85–86° unter Zersetzung schmelzen. Wie es aus der Analyse ersichtlich ist, enthält es 1 Mol. HCl angelagert:

0.1612 g Sbst.: 0.1678 g AgCl. — C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>OCl, HCl. Ber. Cl 25.41. Gef. Cl 25.16.

Die alkoholische oder noch besser die Eisessig-Lösung dieses Chlorids scheidet beim Versetzen mit 70-proz. Überchlorsäure das 2-Phenyl-benzopyryliumperchlorat krystallin ab. Dieses bildet, aus Eisessig umkrystallisiert, gelbe, metallglänzende Blättchen vom Schmp. 186–187°.

Diese beiden Salze reagieren lebhaft mit einer Phenylmagnesiumbromid-Lösung unter Bildung des 2.4-Diphenyl-γ-chromens (VII).

Eine aus 30 g Brom-benzol, 5 g Magnesium und 100 ccm absol. Äther bereitete Phenylmagnesiumbromid-Lösung wurde unter Kühlung portionsweise mit 15 g fein gepulvertem 2-Phenyl-benzopyryliumperchlorat versetzt und dann 1/2 Stde. gelinde erwärmt. Nach Zersetzen des überschüssigen Phenyl-magnesiumbromids mit eiskalter Salmiak-Lösung und Behandeln der ätherischen Lösung mit Wasserdampf hinterblieb ein Rückstand, der aus Alkohol umkrystallisiert und als reines 2.4-Diphenyl-γ-chromen identifiziert wurde. Ausbeute 12 g.

In ähnlicher Weise können auch andere Gruppen in das Benzopyrylium eingeführt werden, worüber demnächst berichtet wird.

<sup>20)</sup> Fries, Klostermann, B. 39, 817 [1906].

<sup>21)</sup> Nach Versuchen von cand. phil. L. Popper. <sup>22)</sup> l. c.