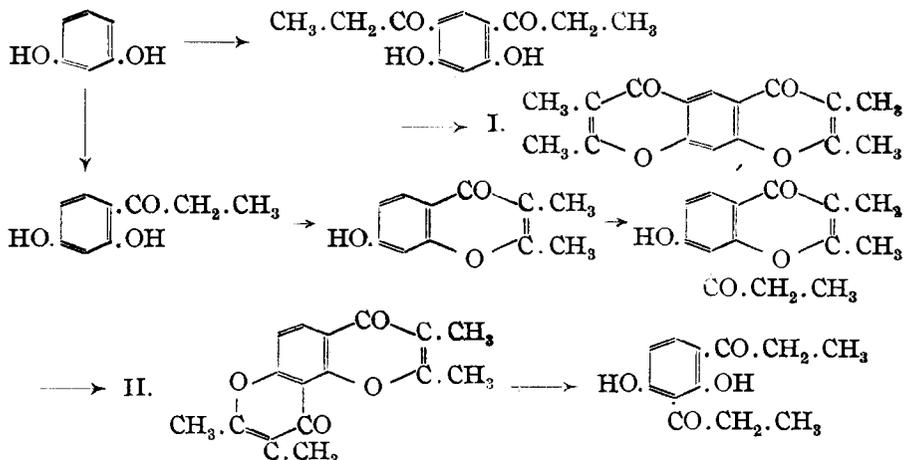


17. Georg Wittig: Darstellung von Benzo-di-[ $\gamma$ -pyronen].

(Eingegangen am 5. Dezember 1925.)

Auf Grund von Erfahrungen, die man bei der eingehenden Untersuchung der Einwirkung von Säureanhydriden und Säuresalzen auf *o*-Acyl-phenole sammelte<sup>1)</sup>, nahm man die Darstellung der Benzo-di-[ $\gamma$ -pyrone] in Angriff. Es zeigte sich, daß sich Vertreter dieser bisher unbekanntenen Körperklasse überraschend leicht gewinnen lassen, wenn man den durch das folgende Reaktionsschema skizzierten Weg einschlägt:



Im einen Falle entsteht über das 4.6-Dipropionyl-resorcin, dessen Konstitution in Analogie zum bereits bekannten 4.6-Diaceto-resorcin<sup>2)</sup> aus seiner Bildungsweise hervorgeht, durch Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat quantitativ des  $\alpha, \beta, \alpha', \beta'$ -Tetramethyl-[benzo-1.6, 3.4-di-( $\gamma$ -pyron)] (I). Im anderen Falle gewinnt man durch etappenweisen Anbau das  $\alpha, \beta, \alpha', \beta'$ -Tetramethyl-[benzo-1.6, 3.2-di-( $\gamma$ -pyron)] (II). Daß bei der Darstellung des 2.3-Dimethyl-7-oxy-8-propionyl-chromons aus dem Propionat des 2.3-Dimethyl-7-oxy-8-propionyl-chromons mittels der Friesschen Verschiebung die Propionylgruppe in der Tat in die 8-Stellung<sup>3)</sup> und nicht in die andere *o*-Stellung (6) gewandert ist, ergibt sich aus dem Zersetzungsprodukt des Oxy-chromons. Bei der Behandlung mit alkoholischem Alkali gelangt man nämlich zu einem Dipropionyl-resorcin, dem wegen seiner abweichenden Eigenschaften gegenüber dem 4.6-Dipropionyl-resorcin nur die Konstitution des 2.6-Dipropionyl-resorcins zukommen kann. Der Dipyrone-Charakter beider Körper folgt aus ihrer Bildungsweise und ihrem Abbau mittels Natriumäthylats zu den beschriebenen Dipropionyl-resorcinen. Eingehende Untersuchungen dieser Benzo-dipyrone vom Anthracen- und Phenanthren-Typus, die z. B. für die Fragen der Oxoniumsalz- und Diradikal-Bildung von Interesse sind, werden in

<sup>1)</sup> Ein umfassender Bericht erscheint jetzt in den „Annalen“.

<sup>2)</sup> Chem. Weekblad 2, 59—72 [1905].

<sup>3)</sup> Eine Analogie findet sich in der Bildung von 1-Aryl-2-naphtholen aus den Estern des 2-Naphthols nach Fries, B. 54, 711 [1921].

Angriff genommen. Gleichzeitig möchte ich darum bitten, dieses von mir erschlossene Arbeitsgebiet mir zu überlassen.

### Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von Hrn. H. E. Richter.)

#### Dipropionat des Resorcins.

Aus 27 g Resorcin und 50 g Propionylchlorid gewinnt man 52 g des Esters vom Sdp. 297—298°.

0.1824 g Sbst.: 0.4334 g CO<sub>2</sub>, 0.1027 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 64.8, H 6.4. Gef. C 64.8, H 6.3.

#### 4.6-Dipropionyl-resorcin(-1.3.)

10 g des Resorcin-dipropionates erhitzt man auf 130° (Thermometer im Ester), fügt 3 g geschmolzenes und feingepulvertes Zinkchlorid hinzu und steigert unter Rühren mit dem Thermometer die Temperatur, bis ein schnelleres Ansteigen der Temperatur die eintretende Reaktion erkennen läßt. Nach dem Erkalten verreibt man das braune Reaktionsprodukt mit Methylalkohol und erhält so 6 g des fast reinen Dipropionyl-resorcins. Aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 125—126°.

0.1166 g Sbst.: 0.2770 g CO<sub>2</sub>, 0.0678 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 64.8, H 6.4. Gef. C 64.8, H 6.5.

Mäßig löslich in Alkohol, löslich in Eisessig, Aceton und Benzol.

#### $\alpha$ , $\beta$ , $\alpha'$ , $\beta'$ -Tetramethyl-[benzo-1.6, 3.4-di-( $\gamma$ -pyron)].

5 g Dipropionyl-resorcin werden mit 15 g Essigsäure-anhydrid und 5 g Natriumacetat 4 Stdn. im Ölbad auf 170° gehalten. Nach dem Zersetzen der noch heißen Lösung mit Wasser und dem Absaugen des Kondensationsproduktes erhält man durch Umkrystallisieren aus Alkohol farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. 271—272°. Ausbeute 4.8 g.

0.1254 g Sbst.: 0.3261 g CO<sub>2</sub>, 0.0583 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 71.1, H 5.2. Gef. C 71.0, H 5.2.

Ziemlich schwer löslich in den üblichen Solvenzien.

#### $\alpha$ , $\alpha'$ -Diphenyl- $\beta$ , $\beta'$ -dimethyl-[benzo-1.6, 3.4-di-( $\gamma$ -pyron)].

Aus 2 g Dipropionyl-resorcin, 8 g Benzoesäure-anhydrid und 2 g Natriumbenzoat gewinnt man nach 3<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-stdg. Einwirkung bei 200° und nach dem Auskochen des Kondensates mit verd. Natronlauge 2.5 g des Rohproduktes. Aus Benzol + Benzin farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. 261—261.5°.

0.1824 g Sbst.: 0.5302 g CO<sub>2</sub>, 0.0745 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 79.2, H 4.6. Gef. C 79.3, H 4.6.

Außer in Benzol und Aceton schwer löslich in den gebräuchlichen Mitteln.

#### 2.3-Dimethyl-7-oxy-chromon.

40 g ungereinigtes, nach der Methode von Goldzweig<sup>4)</sup> dargestelltes 6-Propionyl-resorcin(-1.3) erhitzt man mit 110 g Essigsäure-anhydrid und 40 g Natriumacetat im Ölbad 3 Stdn. auf 160—170°. Nach dem

<sup>4)</sup> J. pr. [2] 43, 90 [1891].

Zersetzen der noch heißen Lösung mit Wasser saugt man das erstarrende Acetat ab und verseift es durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit *z-n.* Soda-Lösung. Nach dem Filtrieren der noch heißen Lösung und dem Ansäuern des Filtrates saugt man das Oxy-chromon ab, das durch Digestion mit warmem Methylalkohol fast rein wird. Ausbeute 30 g. Aus Äthylalkohol schwach gelbliche Nadelchen vom Schmp. 257—258°.

0.1153 g Sbst.: 0.2920 g CO<sub>2</sub>, 0.0557 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 69.4, H 5.3. Gef. C 69.1, H 5.4.

Schwer löslich in den organischen Lösungsmitteln.

#### Propionat des 2.3-Dimethyl-7-oxy-chromons.

30 g des Oxy-chromons kocht man 10 Min. mit 30 g Propionsäure-anhydrid und 15 g Natriumpropionat, gießt die heiße Lösung in Wasser und saugt das erstarrte Öl ab. Nach dem Trocknen im Vakuum erhält man durch Umkrystallisieren aus eiskaltem Äther farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 75.5—76.5°. Ausbeute quantitativ.

0.1036 g Sbst.: 0.2600 g CO<sub>2</sub>, 0.0545 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 68.3, H 5.7. Gef. C 68.5, H 5.9.

Löslich in Benzin, leicht löslich in den übrigen Solvenzien.

#### 2.3-Dimethyl-7-oxy-8-propionyl-chromon.

10 g gut getrocknetes Rohprodukt des Propionates treten mit 20 g feingepulvertem Aluminiumchlorid bei etwa 100° (Ölbad) in Reaktion, worauf man das Reaktionsprodukt nach  $\frac{1}{2}$  Stde. auf 120—130° erhitzt. Nach dem Zersetzen der Schmelze mit verd. Salzsäure saugt man das Verschiebungsprodukt ab und digeriert es mit Äther. Ausbeute 9 g. Aus Alkohol farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. 161.5—162°.

0.1122 g Sbst.: 0.2797 g CO<sub>2</sub>, 0.0571 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 68.3, H 5.7. Gef. C 68.0, H 5.7.

Mäßig löslich in Alkohol und Benzol, löslich in Eisessig und Aceton.

#### $\alpha$ , $\beta$ , $\alpha'$ , $\beta'$ -Tetramethyl-[benzo-1.6, 3.2-di-( $\gamma$ -pyron)].

8 g Rohprodukt werden mit 16 g Essigsäure-anhydrid und 8 g Natriumacetat im Ölbad  $2\frac{1}{2}$  Stdn. auf 170° erhitzt. Nach dem üblichen Zersetzen mit Wasser saugt man das fast reine Benzo-dipyron ab. Ausbeute 95%. Aus Alkohol seidenglänzende, verfilzte Nadeln vom Schmp. 188—191°<sup>5)</sup>.

0.0997 g Sbst.: 0.2604 g CO<sub>2</sub>, 0.0480 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 71.1, H 5.2. Gef. C 71.3, H 5.4.

Mäßig löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, löslich in Eisessig.

#### 2.6-Dipropionyl-resorcin(-1.3).

2 g des  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta'$ -Tetramethyl-[benzo-1.6, 3.2-di-( $\gamma$ -pyrons)] oder des 2.3-Dimethyl-7-oxy-8-propionyl-chromons liefern nach 3-stdg. Kochen mit überschüssigem alkohol. Natriumäthylat, Verdünnen mit

<sup>5)</sup> Der unscharfe Schmelzpunkt scheint durch hartnäckig anhaftenden Alkohol bedingt zu sein, da nach längerem Schmelzen im Vakuum eine erneute Umkrystallisation den Schmelzpunkt wieder herabdrückt.

---

Wasser und Ansäuern das gleiche Dipropionyl-resorcin, das aus eiskaltem Methylalkohol lange, biegsame Nadeln vom Schmp.  $82^{\circ}$  bildet.

0.1300 g Subst.: 0.3106 g  $\text{CO}_2$ , 0.0766 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$ . Ber. C 64.8, H 6.4. Gef. C 65.2, H 6.6.

Bis auf Benzin leicht löslich in den gebräuchlichen Solvenzien.

Marburg, Chemisches Institut.

---

#### Berichtigung.

Im Autorenregister zu Jahrg. 58, S. 2874, unter Fuchs, W. und Honsig, E.,  
Einfacher Laboratoriumsapparat zur Elektrodialyse lies: 1323 statt 1223.

---