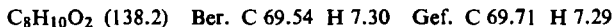


b) 40 g *Königsches Salz* werden mit 40 g *Malonsäure* in 160 ccm Pyridin auf 80° erwärmt. Wenn die CO₂-Entwicklung nachzulassen beginnt, werden nochmals 10 g *Malonsäure* zugesetzt. Nach 5 Stdn. wird wie unter a) aufgearbeitet. Ausb. 7 g (45% d. Th.).

c) Die Lösung von 0.8 g *XIII* in Pyridin wird mit 1 Tropfen Piperidin über Nacht unter Rückfluß gekocht. Dann wird mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure angesäuert, wobei gelbliche Flocken ausfallen. Man saugt ab, trocknet und sublimiert i. Hochvak. Ausb. 0.25 g (41% d. Th.).



Heptatriendicarbonsäure (XIII): Die Lösung von 2.02 g *XI* in Äthanol wird auf dem Dampfbad mit 20-proz. Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt. Nach 30 Min. hat sich eine klare Lösung gebildet. Jetzt wird mit 50-proz. Schwefelsäure angesäuert. Sofort setzt eine lebhaft Gasentwicklung ein, die Lösung wird hellgelb und trübt sich. Man schüttelt mit CHCl₃ aus, wäscht mit Wasser neutral und trocknet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. hinterbleibt *XIII* als schwach gelbe krist. Masse. Farblose Nadeln (aus Wasser/Äthanol) vom Schmp. 195° (Lit.¹⁰): 199°, korr.). Ausb. 0.86 g (92% d. Th.).

ALEXANDER SCHÖNBERG und ERICH SINGER

β,γ-Ungesättigte Ketone, I

Über die Anlagerung von Fluoren an Flavon

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 26. Juli 1960)

Die Einwirkung von Fluorenyl-(9)-natrium (oder von Fluoren und Natriumäthylat) auf Flavon führt zum *o*-Hydroxy-ω-phenyl-ω-fluorenyliden-propio-phenon (IV).

Fluoren setzt sich mit Chalkon (I) bei Gegenwart von Natriumäthylat zur Verbindung III um¹⁾. Da Flavon (II) eine formale Ähnlichkeit mit Chalkon hat, sollte man erwarten, daß II mit Fluoren unter gleichen Bedingungen das Chromanon-Derivat VI bildet. Wir fanden jedoch, daß *o*-Hydroxy-ω-phenyl-ω-fluorenyliden-propio-phenon (IV), ein beständiges, β,γ-ungesättigtes Keton, entsteht. IV bildet sich auch, wie wir fanden, aus Flavon und Fluorenyl-(9)-natrium (1,4-Addition)²⁾.

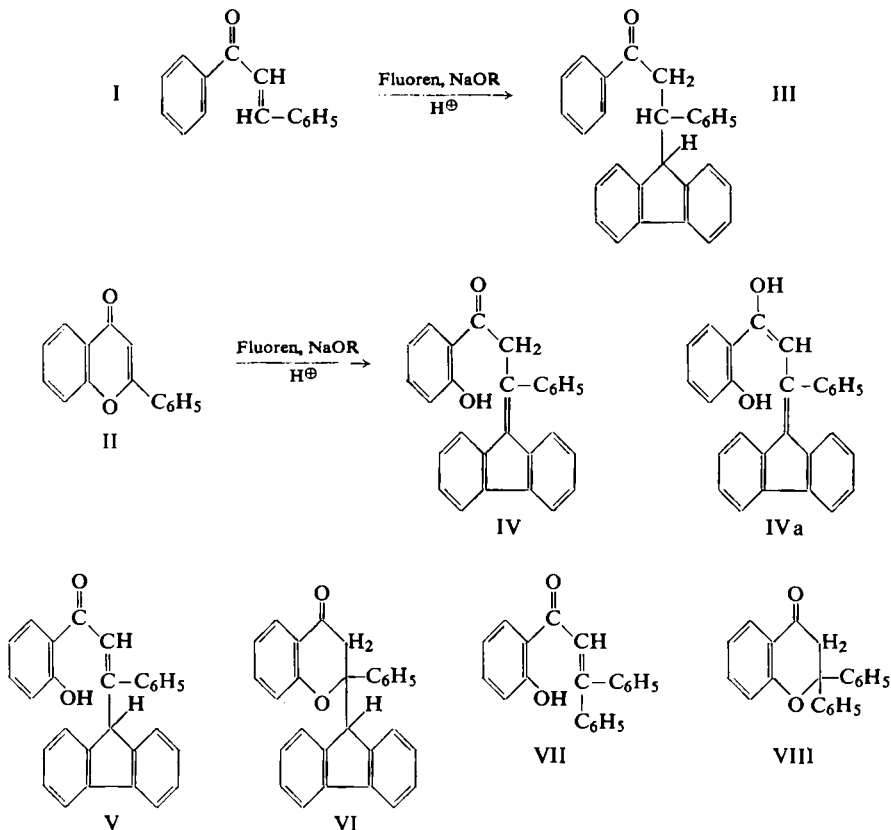
Konstitutionsbeweis und Reaktionen des „Adduktes“: Das Additionsprodukt von Fluoren an Flavon (IV), im folgenden als „Addukt“ bezeichnet, gibt ein IR-Spektrum^{2a)} mit einer kräftigen Carbonylbande bei 1632/cm; im Bereich der Frequen-

¹⁾ R. S. TAYLOR und R. CONNOR, J. org. Chemistry 6, 696 [1941].

²⁾ Die Umsetzung von Phenylmagnesiumbromid mit Flavon verläuft jedoch als 1,2-Addition, also unter Anlagerung der Grignard-Verbindung an die Carbonylgruppe; vgl. u. a. R. ROBINSON und M. R. TURNER, J. chem. Soc. [London] 113, 874 [1918].

^{2a)} Angaben über IR-Spektren beziehen sich auf Substanzen im kristallisierten Zustand (KBr-Preßling). Das Spektrum des *o*-Hydroxy-ω-phenyl-ω-fluorenyliden-propio-phenons (IV) wurde der DMS-Kartei übergeben.

zen für freie OH-Gruppen³⁾ liegt keine Bande. Beim *o*-Hydroxy-acetophenon, welches als Muttersubstanz von IV anzusehen ist, liegen die Verhältnisse ähnlich⁴⁾: Carbonylbande bei 1637/cm, OH-Bande wie oben. Die Lage der Carbonylbande des „Adduktes“ schließt eine Chromanon-Struktur VI aus: die entsprechende Bande des Flavanons liegt bei 1680/cm⁴⁾ und die des 2.2-Diphenyl-chromanons (VIII), wie wir fanden, bei 1677/cm. VIII ist als Analogon von VI anzusehen.



Die Farblosigkeit des „Adduktes“ schließt die Struktur eines 2'-Hydroxy- β -fluoren-yl-chalkons (V) aus. 2'-Hydroxy-chalkon ist gelb; farbig sind auch substituierte 2'-Hydroxy-chalkone, z. B. das bisher unbekannte 2'-Hydroxy- β -phenyl-chalkon (VII)⁵⁾ (tief gelb), welches als Analogon von V anzusehen ist. Das kernmagnetische

³⁾ Vgl. L. J. BELLAMY, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, 2. Auflage, S. 104 und 144, Methuen & Co. Ltd., London und New York 1958.

⁴⁾ H. L. HERGERT und E. F. KURTH, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 1623 [1953].

⁵⁾ Die Konstitution von VII konnten wir durch die reversible Überführung in das bekannte 2.2-Diphenyl-chromanon (VIII) sicherstellen; vgl. S. WAWZONEK, R. C. NAGLER und L. J. CARLSON, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 1080 [1954].

Resonanzspektrum des „Adduktes“ zeigt die Anwesenheit einer CH_2 - und einer OH-Gruppe; die Lage des OH-Signals spricht für eine Chelatisierung*).

Die Ozonisierung des „Adduktes“ lieferte Fluorenon.

Zerewitinoff-Bestimmung: Es wurden bei 23° in Anisol 1.5 bis 1.6 Atome aktiven Wasserstoffs gefunden. IV zeigt zwar nur ein aktives Wasserstoffatom, doch dürfte die Verbindung teilweise in der Enolform (IVa) reagieren. Acetophenon lieferte wahrscheinlich aus ähnlichen Gründen 0.78 aktives H⁶⁾.

Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid: Es fand zwar eine Reaktion statt, jedoch lagerte sich die Grignard-Verbindung nicht an die Carbonyl-Doppelbindung an. Das Reaktionsprodukt lieferte bei der hydrolytischen Spaltung das „Addukt“ zurück.

Die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf das „Addukt“ dürfte so verlaufen wie die des Zerewitinoff-Reagenzes⁷⁾.

Eisen(III)-chlorid-Reaktion: Das „Addukt“ gibt mit Eisen(III)-chlorid eine Farb-reaktion.

Verhalten gegen p-Benzochinon: Das „Addukt“ reagiert nicht mit *p*-Benzochinon in siedendem Benzol. In Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur kann es daher weder leicht dehydriert werden, noch enthält es ein Diensystem.

Weitere Versuche mit ω -Phenyl- ω -fluorenyl-(9)-propiophenon (III) und mit dem „Addukt“ (IV)

Verhalten gegen Benzaldehyd: Während gewisse Chromanone (z. B. 7-Methoxychromanon) in saurem Medium durch Umsetzung mit aromatischen Aldehyden leicht in die entsprechenden 3-Benzyliden-Verbindungen übergeführt werden können^{8,9)}, konnte weder mit III noch mit IV – obwohl diese Verbindungen wie die Chromanone die Gruppierung $-\text{CO}-\text{CH}_2-$ besitzen – ein Benzaldehyd-Kondensationsprodukt erhalten werden. Es scheint, daß Verbindungen vom Typ $\text{Ar}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{R}$ ($\text{R} =$ voluminöser Rest) – zu solchen Verbindungen gehören III und IV – derartigen

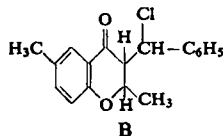
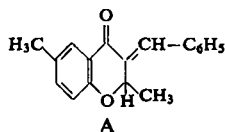
*) Wir verdanken diese Auskunft Herrn LE ROY F. JOHNSON, Varian associates, Palo Alto, California, U.S.A.

⁶⁾ M. S. KHARASCH und O. REINMUTH, Grignard Reactions of Nonmetallic Substances, S. 1183, Prentice Hall Inc., New York (1954); M. LIEFF, G. F. WRIGHT und H. HIBBET, J. Amer. chem. Soc. 61, 867 [1939].

⁷⁾ 2.2.6-Trimethyl-chromanon – wegen der gemeinsamen Gruppe $\text{Ar}-\text{CO}-\text{CH}_2-$ mit IV strukturverwandt – reagiert zwar mit Phenylmagnesiumbromid, doch findet keine Anlagerung an die Carbonylgruppe statt, vgl. K. v. AUWERS und E. LÄMMERHIRT, Liebigs Ann. Chem. 421, 23 [1920]. Auch hier dürfte die Bildung eines Enolats anzunehmen sein.

⁸⁾ P. PFEIFFER, E. BREITH und H. HOYER, J. prakt. Chem. [2] 129, 31 [1931]; W. H. PERKIN JUN., J. NATH RAY und R. ROBINSON, J. chem. Soc. [London] 1927, 2094.

⁹⁾ Bei Versuchen, 2.6-Dimethyl-chromanon in salzsäurem Medium mit Benzaldehyd zu kondensieren, erhielten wir statt der erwarteten Benzyliden-Verbindung A die Verbindung B, aus der A durch Abspaltung von Chlorwasserstoff bei 170° erhalten werden konnte. Ähnliches beobachteten H. DE DIESBACH und H. KRAMER, Helv. chim. Acta 28, 1399 [1945], bei der Kondensation von Flavanon mit Benzaldehyd.



Kondensationen Widerstand entgegensetzen. Dies wurde schon von K. v. AUWERS beim 2.2-Dimethyl-chromanon (VIII, CH_3 statt C_6H_5) beobachtet und auf sterische Hinderung zurückgeführt¹⁰⁾.

Versuche, IV in das Oxim zu überführen, verliefen erfolglos. Auch III reagiert nach L. A. PINCK und G. E. HILBERT nicht mit Phenylhydrazin¹¹⁾.

Abspaltung von Fluoren in der Hitze oder durch alkoholische Lauge: Erwärmt man III auf 300° oder läßt man wäßrig-alkoholische Natronlauge auf III einwirken, so bildet sich Fluoren. Da die Bildung von III aus Chalkon und Fluoren als Michael-Reaktion aufzufassen ist¹⁾, erscheint die Rückbildung von Fluoren unter Einfluß alkoholischer Natronlauge bzw. beim trocknen Erhitzen als Retro-Michael-Reaktion¹²⁾ bzw. als Pyro-Retro-Michael-Reaktion¹³⁾. Die thermische Zersetzung des „Adduktes“ liefert wenig, die Einwirkung alkoholischer Kalilauge reichlich Fluoren. Nimmt man an, daß bei beiden Prozessen als primäre Reaktion die Isomerisierung $\text{IV} \rightarrow \text{VI}$ ¹⁴⁾ eintritt, so lassen sich die Fluoren-Bildungen aus IV — wie bei III — als Retro-Michael-Reaktionen erklären. VI, welches als Zwischenprodukt angenommen wird, ist als Michael-Addukt von Fluoren an Flavon aufzufassen. Die basenkatalysierte Retro-Michael-Reaktion mit VI sollte neben Fluoren auch Flavon bzw. dessen Verseifungsprodukte liefern. Gefunden wurden Salicylsäure und Acetophenon, die als Spaltprodukte des Flavons bekannt sind¹⁵⁾.

Die interessantesten Reaktionen von IV sind mit der Bildung von IVa verknüpft; über sie wird in der II. Mitteilung¹⁶⁾ berichtet.

Herrn LE ROY F. JOHNSON, Palo Alto, U. S. A., danken wir für seine kernmagnetischen Untersuchungen und Herrn Dr. G. KRESZE, Berlin, für Aufnahme und Diskussion von IR-Spektren.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

o-Hydroxy- ω -phenyl- ω -fluorenyliden-propiofenon (IV)

Methode A: Natriumäthylat — frisch dargestellt aus 2 g Natrium in absol. Äthanol unter Vertreiben des Lösungsmittels i. Vak. auf dem Ölbad bei 170–180° Badtemperatur — wurde, in 100 ccm absol. Äther suspendiert, mit 2.5 g Flavon und 2 g Fluoren im geschlossenen Gefäß 1–2 Stdn. maschinell geschüttelt. Das Gemisch färbte sich tief rotviolett. Nach 5 tägigem

¹⁰⁾ K. v. AUWERS und W. MAUSS, Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 2545 [1928].

¹¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 68, 2015 [1946].

¹²⁾ E. D. BERGMANN, D. GINSBURG und R. PAPPO, „The Michael Reaction“ in Organic Reactions Band 10, S. 187–191, John Wiley and Sons, New York (1959).

¹³⁾ Ähnliche Retro-Michael-Reaktionen unter Abspaltung von Fluoren haben H. FRANCE, P. MAITLAND und S. H. TUCKER, J. chem. Soc. [London] 1937, 1739, beobachtet, als sie 4.4-Dimethyl-4-fluorenyl-(9)-butanon-(2) [Fluorenyl-(9)- $\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$] erwärmten oder dieses Keton mit Alkali behandelten. 4.4-Dimethyl-4-fluorenyl-(9)-butanon-(2) ist das Michael-Additionsprodukt aus Mesityloxyd und Fluoren. Eine weitere Retro-Michael-Reaktion dieser Art beschreiben R. E. ELDERFIELD und T. P. KING, J. Amer. chem. Soc. 76, 5442 [1954].

¹⁴⁾ Die Isomerisierung $\text{IV} \rightarrow \text{VI}$ hat sich bisher nicht durchführen lassen. Analoge Umwandlungen (durch Einwirkung von Piperidin) wurden jedoch durchgeführt: $\text{IV} \rightarrow \text{VI}$ (CH_3 oder C_2H_5 statt C_6H_5). Hierüber wird in der III. Mitteil. berichtet.

¹⁵⁾ H. MÜLLER, J. chem. Soc. [London] 107, 872 [1915]; R. C. ELDERFIELD, Heterocyclic Compounds, Band 2, S. 259, John Wiley & Sons, New York (1951).

¹⁶⁾ A. SCHÖNBERG und E. SINGER, Chem. Ber. 94, 248 [1961], nachstehend.

Aufbewahren bei Raumtemperatur wurde der farbige Niederschlag scharf abgesaugt und mit 10-proz., eiskalter Essigsäure zersetzt. Das gelbe Produkt wurde abfiltriert, mit Äthanol verrieben, erneut filtriert und aus n-Butanol (n-Propanol) umkristallisiert. Fast farblose Nadeln, Schmp. 216–218°, rote Schmelze, Ausb. 1.35 g (31% d. Th., bezogen auf Flavon).

$C_{28}H_{20}O_2$ (388.4) Ber. C 86.57 H 5.19 akt. H 1H 0.26 2H 0.52

Gef. C 86.58 H 5.22 akt. H 0.40

IV ist mäßig löslich in heißem Chloroform und Benzol und schwerlöslich in Äther und Petroläther. Eisen(III)-chlorid-Reaktion (in Aceton): braunviolett. IV löst sich rotviolett¹⁶⁾ in Piperidin.

Methode B: Die Lösung von 5 g Flavon in 110 ccm absol. Äther wurde mit 8–10 g Fluorenyl-(9)-natrium¹⁷⁾ versetzt. Die Lösung färbte sich unter Erwärmung sofort intensiv rotviolett. Nach 48 Stdn. bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch filtriert (Filtrat A) und der rotviolette Rückstand, wie unter A beschrieben, aufgearbeitet; er lieferte 4.9 g Rohprodukt, Schmp. 212–215°. Das Filtrat A wurde mit 10-proz. Essigsäure zersetzt, die äther. Phase abgetrennt und i. Vak. zur Trockne gebracht. Es blieb ein rötlich-brauner, schmieriger Rückstand, der noch Dekalin aus der Darstellung des Fluorenyl-(9)-natriums enthielt. Mit wenig Äthanol versetzt, wurde er nach einiger Zeit kristallin. Nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Äthanol erhielt man weitere 1.5 g. Gesamtausb. 6.4 g (73.2% d. Th., bezogen auf Flavon). Die Identität der Substanz mit dem unter Methode A beschriebenen Produkt wurde durch Schmp. und Misch-Schmp. sowie durch vollkommene Übereinstimmung aller Eigenschaften nachgewiesen.

Ozonisierung: Man löste 1 g IV in 250 ccm warmem Essigester und leitete bei –70° im Laufe von 10 Min. 1.5 Äquivv. Ozon ein. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Lösung mit einer 10-proz., wäßrigen Natriumsulfit-Lösung¹⁸⁾ durchgeschüttelt, die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet, filtriert und i. Vak. zur Trockene gebracht. Den festen Rückstand behandelte man bei Raumtemperatur mit 10-proz. Natronlauge, filtrierte, wusch den festen Anteil alkalifrei und sublimierte ihn i. Vak. bei etwa 130° Badtemperatur. Das gelbe Sublimat erwies sich durch Misch-Schmp., Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure und IR-Spektrum als Fluorenon. Ausb. 370 mg (79.6% d. Th.).

Alkalische Hydrolyse: Die Suspension von 1.5 g IV in 75 ccm Äthanol wurde mit einer Lösung aus 4 g Natriumhydroxyd in 40 ccm Wasser versetzt. Die Substanz ging mit rotvioletter Farbe in Lösung. Man kochte 6 Stdn. im Stickstoffstrom unter Rückfluß. Die schon nach etwa 2 Stdn. orangefelbe Lösung wurde heiß filtriert und abgekühlt. Das dabei entstehende Kristallinat A filtrierte man ab, verdünnte das Filtrat mit 50 ccm Wasser und engte durch Destillation (Destillat D) auf 1/4 ein. Im Rückstand bildete sich ein Niederschlag B, der abfiltriert wurde (Filtrat C). In der ersten Fraktion des Destillates D konnte Acetophenon als Semicarbazon isoliert und nachgewiesen werden (Misch-Schmp.). Dann ging wenig einer farblosen Substanz über, die mit A und B vereinigt wurde. Das vereinigte Material wurde i. Vak. bei 70–80° Badtemperatur sublimiert; das Sublimat wurde durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum als Fluoren erkannt. Rohausb. 580 mg (90.3% d. Th.). Das Filtrat C wurde mit Salzsäure angesäuert. Im Eisschrank kristallisierten farblose Nadeln, die durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum als Salicylsäure identifiziert wurden. Ausb. 460 mg (86.2% d. Th.).

Thermische Spaltung: 0.5 g IV wurden 15 Min. am Steigrohr auf 290–310° Badtemperatur erhitzt. Nach dem Abkühlen nahm man den Rückstand und das in das Steigrohr destillierte

¹⁷⁾ E. J. GREENHOW, E. N. WHITE und D. MCNEIL, J. chem. Soc. [London] 1951, 2848.

¹⁸⁾ E. BRINER und S. DE NEMITZ, Helv. chim. Acta 21, 762 [1938]; PH. S. BAILEY, Chem. Reviews 58, 990 [1958].

rote, zähe Öl gemeinsam in Äther auf, brachte i. Vak. zur Trockene und sublimierte den Rückstand bei 2 Torr und 100° Badtemperatur. Das Sublimat, gelblich-weiße Blättchen in sehr geringen Mengen, wurde durch Misch-Schmp. und die Farbreaktion mit heißer, konz. Schwefelsäure als *Fluoren* identifiziert.

Abbauversuche mit ω-Phenyl-ω-fluorenyl-propiofenon (III)

Alkalische Hydrolyse: Die Suspension von 2 g III in 100 ccm Äthanol wurde mit einer Lösung von 5 g Natriumhydroxyd in 50 ccm Wasser 25 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann wurde mit Wasserdampf destilliert. Im Destillat konnten 360 mg einer farblosen Substanz isoliert werden, die durch Schmp. und Misch-Schmp. als *Fluoren* identifiziert wurde (40.5% d. Th.). Im Filtrat des Destillats wurde *Acetophenon* als 2.4-Dinitrophenylhydrazon gefällt und durch Misch-Schmp. nachgewiesen. Den Destillationsrückstand filtrierte man, säuerte das Filtrat mit Salzsäure an, ätherte aus, trocknete den Äther über Natriumsulfat und brachte i. Vak. zur Trockene. Der Rückstand erwies sich nach Sublimation durch Misch-Schmp. als *Benzoessäure*.

Thermische Spaltung: 2 g III wurden 45 Min. unter Stickstoff am Steigrohr auf 300° Badtemperatur erhitzt. Die erstarrte Schmelze destillierte man dann mit Wasserdampf. Im Destillat konnten 380 mg *Fluoren* (Schmp. und Misch-Schmp.) isoliert werden (42.8% d. Th.). Der feste Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde aus Äthanol umkristallisiert. Man erhielt gelbliche Kristalle, die durch Misch-Schmp. als Difluorenyl-(9.9') identifiziert wurden.

Kondensationsversuche von III und IV mit Benzaldehyd in Propanol mit Chlorwasserstoff lieferten III und IV in 80- bzw. 84-proz. Ausbeute unverändert zurück.

2.6-Dimethyl-3-[α-chlor-benzyl]-chromanon (B)¹⁹⁾: 4.5 g *2.6-Dimethyl-chromanon*¹⁹⁾ wurden in 50 ccm bei 0° mit Chlorwasserstoff gesätt. Methanol gelöst und die Lösung 12 Stdn. bei Raumtemperatur mit 5 ccm *Benzaldehyd* stengelassen. Das Erstarrte wurde abgesaugt und der Niederschlag mit kaltem Methanol gewaschen. Farblose Nadeln (aus Äthanol), Schmp. 155–156°, Ausb. 6.5 g (84.4% d. Th.).

Die Verbindung ist in der Kälte löslich in Benzol und Chloroform und schwerlöslich in den Benzinen. Mit konz. Schwefelsäure orange, dann intensiv rot.

$C_{18}H_{17}ClO_2$ (300.8) Ber. C 71.88 H 5.69 Cl 11.79 Gef. C 72.13 H 5.64 Cl 11.63

2.6-Dimethyl-3-benzal-chromanon (A)¹⁹⁾: *2.6-Dimethyl-3-[α-chlor-benzyl]-chromanon* wurde auf etwa 180° Badtemperatur erhitzt; nach Beendigung der Chlorwasserstoff-Entwicklung erstarrte die Schmelze beim Abkühlen kristallin. Gelbe Kristalle (aus n-Butanol), Schmp. 120–121°, Ausb. nahezu quantitativ. Die Substanz ist in der Kälte löslich in Benzol und Chloroform und schwerlöslich in Methanol. Mit konz. Schwefelsäure intensiv rot.

$C_{18}H_{16}O_2$ (264.3) Ber. C 81.79 H 6.10 Gef. C 81.84 H 5.86

Weitere Versuche mit IV

Verhalten gegen Säuren: 0.5 g IV, in 40 ccm Äthanol aufgeschlämmt, wurden mit 30 ccm 37-proz. Salzsäure 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen filtrierte man ab und erhielt so 470 mg IV zurück. Schmp. und Misch-Schmp. Ein analoger Versuch mit 0.5 g IV in 75 ccm Eisessig und 15 ccm 37-proz. Salzsäure lieferte nach 9 stdg. Kochen unter Rückfluß 420 mg IV zurück. Schmp. und Misch-Schmp.

Umsetzungen mit Phenylmagnesiumbromid: 1 g IV in 50 ccm Xylol wurde mit 2.5 g einer 35-proz. Phenylmagnesiumbromidlösung in Xylol²⁰⁾ versetzt. Die Lösung färbte sich schwach rot und ein Niederschlag fiel aus. Nach 1 stdg. Kochen unter Rückfluß zersetzte man

¹⁹⁾ K. v. AUWERS und E. LÄMMERHIRT, Liebigs Ann. Chem. **421**, 30 [1920].

²⁰⁾ Präparat der Fa. Dr. Theodor Schuchardt, München.

die kalte Lösung mit verd. Salzsäure, filtrierte den Niederschlag (A) ab und brachte die abgetrennte und getrocknete Xylol-Phase i. Vak. zur Trockene. Der rote, schmierige Rückstand wurde mit Äthanol verrieben, die feste Substanz abfiltriert, mit A vereinigt und alles aus *n*-Propanol umkristallisiert. Man erhielt so 0.80 g IV zurück. Schmp. und Misch-Schmp. Versuche mit einem größeren Überschuß an Phenylmagnesiumbromid und längeren Reaktionszeiten (3 Stdn.) verliefen ebenfalls negativ.

Versuche mit Hydroxylamin und mit p-Benzochinon: Auch beim Kochen mit Hydroxylamin in Alkohol blieb IV unverändert. Ebenso wenig erfolgte eine merkliche Umsetzung beim Kochen mit *p*-Benzochinon in Benzol.

*2'-Hydroxy- β -phenyl-chalkon (VII)*²¹⁾: Natrium-tert.-butylat aus 5 g Natrium wurde in 250 ccm absol. Benzol suspendiert, 54.6 g *Benzophenon* und 20 ccm tert.-Butanol zugegeben. Zu diesem Gemisch gab man unter Rühren im Laufe einer Stunde tropfenweise eine Lösung von 5 g *o*-Hydroxy-acetophenon in 150 ccm absol. Benzol und kochte bei ständigem Rühren 20 Stdn. unter Rückfluß. Dabei färbte sich die Lösung rot und ein hellroter Niederschlag schied sich ab. Dieser wurde abfiltriert und mit kalter Säure (10-proz. Essigsäure/37-proz. Salzsäure (1:1 per Vol.)) zersetzt. Das Zersetzungsgemisch, welches aus einer wäßrigen Phase und einem braunen Öl bestand, wurde durch Einleiten von Luft von Benzolresten befreit. Man erhielt ein teils schmieriges, teils kristallines Gemenge, das abfiltriert und aus Benzin 50–80° umkristallisiert wurde. Schmp. 87–89°, Ausb. 8.14 g (73.8% d. Th., bezogen auf *o*-Hydroxy-acetophenon). Eine weitere Umkristallisation lieferte das analysenreine Produkt in derben, gelben Kristallen. Schmp. 89–90°.

$C_{21}H_{16}O_2$ (300.3) Ber. C 83.98 H 5.37 Gef. C 84.12 H 5.44 Mol.-Gew. (in Camphen) 328

VII gibt in Methanol eine braunviolette Eisen(III)-chlorid-Reaktion. $\nu(C=O)$ 1625/cm, keine Bande für freie Hydroxylgruppen³⁾.

2.2-Diphenyl-chromanon (VIII): 1.5 g VII wurden mit 50 ccm Eisessig und 10 ccm 45-proz., wäßriger Bromwasserstoffsäure 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man fällte mit Wasser und kristallisierte den Niederschlag aus Benzin 50–80° um. Derbe, farblose Kristalle, Schmp. 133–134° (Lit.⁵⁾: 132–135°). Ausb. 1.28 g (85.3% d. Th.).

$C_{21}H_{16}O_2$ (300.3) Ber. C 83.98 H 5.37 Gef. C 84.01 H 5.34

Isomerisierung des 2.2-Diphenyl-chromanons (VIII) zum 2'-Hydroxy- β -phenyl-chalkon (VII): 0.4 g VIII wurden mit 30 ccm einer etwa 3-proz. äthanol. Kalilauge versetzt. Die Kristalle gingen langsam mit orangener Farbe in Lösung. Nach 48 Stdn. verdünnte man die nun klare Lösung mit Wasser und säuerte mit 10-proz. Essigsäure an. Dann wurde ausgeäthert, die äther. Phase über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. zur Trockene gebracht. Der Rückstand wurde aus wenig Benzin 50–80° umkristallisiert. Ausb. 0.31 g (77.5% d. Th.). Schmp. und Misch-Schmp. mit VII obiger Darstellung.

²¹⁾ Bei ähnlichem Arbeiten erhielten S. WAWZONEK, NAGLER und CARLSON statt VII das 2.2-Diphenyl-chromanon (VIII)⁵⁾.