

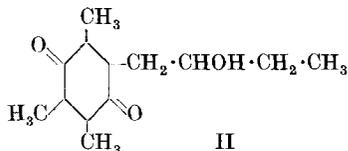
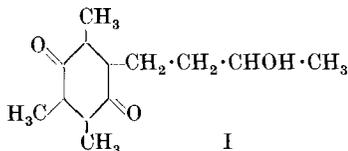
35. Konstitution der aus Trimethyl-hydrochinon und Crotylbromid entstehenden Verbindung

von P. Karrer und R. Escher.

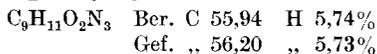
(30. XII. 38.)

Für das Kondensationsprodukt des Trimethyl-hydrochinons mit Crotylbromid, das wir als 2,5,7,8-Tetramethyl-6-oxychroman angesprochen haben¹⁾, steht noch ein Konstitutionsbeweis aus²⁾. Dass in der Verbindung tatsächlich das genannte Chroman und nicht ein isomeres Cumaranderivat vorliegt, geht aus folgender Feststellung hervor.

Dem chinoiden Oxydationsprodukt der Verbindung wäre unter Zugrundelegung der Chroman-formulierung die Struktur I, unter Annahme der Cumaranformel das Bild II zuzuschreiben:



Wir haben diese Verbindung zuerst nach *Oppenauer* mit Aluminium-isobutylat zum Keton oxydiert und dieses hierauf mit Chromsäure abgebaut. Dabei entstand Aceton, was nur mit Formel I vereinbar ist, da sich aus II Methyl-äthyl-keton bilden müsste. Das Aceton ist als p-Nitrophenylhydrazon isoliert und analysiert worden.



Das Kondensationsprodukt aus Trimethyl-hydrochinon und Crotylbromid vom Smp. 143° besitzt somit die Formel des 2,5,7,8-Tetramethyl-6-oxychromans, die wir ihm früher zuschrieben³⁾. Eine Bestätigung liegt in einer neuen Synthese der Verbindung, die *W. John* kürzlich ausführte⁴⁾.

Da das rohe Kondensationsprodukt des Trimethyl-hydrochinons mit Crotylbromid tiefer schmilzt und erst durch häufiges Umkrystallisieren auf den Smp. 143° gebracht werden kann, besteht die Möglichkeit, dass dem Rohprodukt eine gewisse Menge des isomeren 2-Äthyl-4,6,7-trimethyl-5-oxycumarans beigemischt ist.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ Helv. **21**, 939 (1938).

³⁾ Helv. **21**, 939 (1938).

²⁾ Helv. **21**, 1633 (1938).

⁴⁾ Ber. **71**, 2637 (1938).