JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

421. Band.

[Mitteilungen
aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

Untersuchungen über die Ringbildung;

von *K. v. Auwers*.

(Eingelaufen am 30. Dezember 1919.)

In Fortsetzung früherer Arbeiten, die sich mit der Bildung und Sprengung fünf- und sechsgliederiger Ringe beschäftigen, sind im hiesigen Institut die Bedingungen näher untersucht worden, unter denen aus Phenoläthern und den Chloriden oder Bromiden halogener und ungesättigter Säuren *Cumaranone*, *Chromanone* und *Oxyhydrindone* entstehen. Die leitenden Gedanken dieser Untersuchungen und das bei ihnen gesammelte Tatsachenmaterial ist in den hier folgenden Mitteilungen I—III wiedergegeben, während die Schlußabhandlung IV die wesentlichen Ergebnisse der bisherigen Arbeiten zusammenfaßt.

I. Ungesättigte Ketone und Chromanone aus p-Kresol;

von *Karl v. Auwers* und *Elisabeth Lämmerhirt*.

I. 3,6-Dimethylchromanon.

Es ist bereits kurz mitgeteilt worden¹⁾, daß der Körper, der aus α -Bromisobutyro-p-kresol durch Kochen mit Dimethyl- oder Diäthylanilin erhalten wird, nicht das erwartete Trimethylcumaranon, sondern das 3,6-Dimethylchromanon ist:

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 50, 221 (1917).

Der Beweis für die Konstitution der Verbindung konnte durch eine neue *Synthese* und durch Überführung in das entsprechende *Chromon* erbracht werden.

Für den schrittweisen Aufbau des Körpers kondensierte man zunächst β -Bromisobuttersäurechlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid mit *p*-Kresolmethyläther. Das Reaktionsprodukt, ein gelbes Öl, das unter 13 mm Druck bei 135—137° siedete, erwies sich als das *o*-[β -Chlorisobutyrol]-*p*-kresol; es hatte also, wie in ähnlichen Fällen, ein Austausch von Brom gegen Chlor stattgefunden.

Als man darauf das chlorierte Keton in wäßrig-alkoholischer Lösung allmählich mit Soda versetzte, wurde genau ein Äquivalent verbraucht, bis die alkalische Reaktion bestehen blieb:

Das entstandene 3,6-Dimethylchromanon blieb zunächst ölig; als man es aber in sein Semicarbazon verwandelte und aus diesem wieder abschied, erstarrte es und schmolz für sich und mit einem früher aus α -Bromisobutyrop-kresol gewonnenen Präparat gemischt bei 34—35°. Der Schmelzpunkt der *Semicarbazone* beider Präparate lag für sich und gemischt bei 232°.

Ein Versuch, das 3,6-Dimethylchromanon durch Methylierung des bekannten 6-Methylchromanons mit Natriumamid und Jodmethyl darzustellen, schlug fehl.

Zur Umwandlung des Chromanons in das zugehörige *Chromon* führte man es zunächst durch Bromierung in Schwefelkohleustoff in sein 3-Bromderivat über, einen gut krystallisierten Körper vom Schmelzp. 70—71°. Diese Substanz gab an siedendes Dimethylanilin leicht ein

Molekül Bromwasserstoff ab und ging dadurch glatt in das 3,6-Dimethylchromon über:

Der Körper bildet weiße Nadelchen und schmilzt bei 61–62°. Unter gewöhnlichem Druck siedet er bei 299–301°, unter 15 mm Druck bei 165–168°.

Da dieses Chromon noch nicht bekannt war, mußte es, wenn es zum Beweis für die Struktur des 3,6-Dimethylchromanons dienen sollte, noch nach einer der für die Synthese von Chromonen gebräuchlichen Methoden dargestellt werden. Zu diesem Zweck kondensierte man entsprechend der Vorschrift, die v. Kostanecki, Paul und Tambor¹⁾ für die Darstellung des 7-Oxychromons gegeben haben, zunächst o-Propio-p-kresol durch Natrium mit Oxalsäurediäthylester zum β -[5-Methyl-2-oxybenzoyl]- α -ketobuttersäureäthylester, kochte das ölige Produkt ohne weitere Reinigung mit starker Salzsäure und spaltete durch Überhitzen aus der entstandenen 3,6-Dimethylchromon-2-carbonsäure Kohlendioxyd ab:

Das Endprodukt erwies sich als identisch mit dem auf andere Weise dargestellten 3,6-Dimethylchromon. Außerdem wurde seine Konstitution noch dadurch bewiesen, daß es sich durch Kochen mit Natriumalkoholat zu *o*-Propio-*p*-kresol und Ameisensäure aufspalten ließ.

¹) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2477 (1901).

II. 6-Methylchromanon.

Dieses Chromanon wurde von Auwers und Krollpfeiffer¹⁾ aus o-[β -Jodpropio]-p-kresol und Sodalösung gewonnen:

Seine Konstitution wurde bisher nur aus dieser Bildungsweise gefolgert, da Versuche zur Umwandlung in das bekannte 6-Methylchromon seinerzeit nicht den gewünschten Erfolg hatten. Nachdem aber, wie oben erwähnt, dieser Prozeß bei dem homologen Chromanon ohne Schwierigkeit durchgeführt worden war, wurde die Einwirkung von siedendem Dimethylanilin auf das 3-Bromderivat des 6-Methylchromanons nochmals untersucht und dabei, wie im analogen Fall, glatt das gewünschte 6-Methylchromon erhalten.²⁾ Das Präparat besaß den Schmelzp. 88—89° und die sonstigen von seinen Entdeckern³⁾ angegebenen Eigenschaften.

Um die Natur des Körpers durch unmittelbaren Vergleich ganz sicher zu stellen, bereitete man ein zweites Präparat auf dem für die Darstellung des Homologen benutzten Wege:

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 47, 2587 (1914).

²⁾ Die irrtümliche Angabe, daß das 3-Brom-6-methylchromanon durch siedendes Dimethylanilin nicht angegriffen werde, ist dadurch entstanden, daß bei dem damals von mir ausgeführten Reagenzglasversuch keine Abscheidung von Bromsilber beobachtet worden war. Diese war jedoch lediglich durch den Überschuß der Base verhindert worden.

K. A.

³⁾ Ruhemann und Bausor, Journ. chem. soc. 79, 473 (1901).

Der hierbei zunächst gewonnene 5-Methyl-2-oxybenzoyl-brenztraubensäureäthylester krystallisiert in Nadeln vom Schmelzp. 78—79°. Die 6-Methylchromon-2-carbonsäure, die bereits von Ruhemann und Bausor¹⁾ aus p-Kresoxy-fumarsäure dargestellt worden ist, zeigte den angegebenen Schmelzp. 258°.

III. o-Propenyl-p-kresyl-keton, 2,6-Dimethylchromanon und 3,4-Dimethyl-7-oxyhydrindon.

Die Umwandlung des α -Bromisobutyro-p-kresols in das 3,6-Dimethylchromanon, die durch die im Eingang dieser Arbeit mitgeteilten Versuche sicher bewiesen ist, muß über die Zwischenstufe des ungesättigten Ketons

führen. Es erhob sich nun die Frage, ob es sich bei dieser Reaktion um einen Ausnahmefall handelt, oder ob derartige ungesättigte Ketone allgemein in Chromanone übergehen, ja vielleicht überhaupt nicht existenzfähig sind. Diese Frage bot um so mehr Interesse, als Beobachtungen über Ringschluß bei ähnlichen Ketonen schon vorlagen, jedoch zu einem wesentlich anderen Ergebnis geführt hatten.

Untersuchungen von Kohler, Heritage und Burnley²⁾ haben nämlich gezeigt, daß Ketone von der Art des Vinylphenylketons durch Aluminiumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur in *Hydrindone* verwandelt werden, während die aus Phenoläthern und Chloriden von ungesättigten Säuren entstehenden Ketone

¹⁾ a. a. O. S. 474.

²⁾ Am. Chem. Journ. 44, 60 (1910).

diesen Ringschluß unter den gleichen Bedingungen nicht erleiden sollen. Dagegen erhielt Auwers¹⁾ *Oxyhydrindone*, als er die Ester aus Phenolen und α -bromierten Fettsäuren mit Aluminiumchlorid auf höhere Temperatur erhitzte, wobei sich vermutlich vorübergehend ungesättigte Oxyketone bildeten.

Es war somit festzustellen, ob in dem oben erwähnten Fall die veränderten Reaktionsbedingungen oder die besondere Natur des als Zwischenprodukt anzunehmenden Ketons den abweichenden Verlauf der Reaktion bedingen. Zu diesem Zweck wurde eine Reihe von Friedel-Craftsschen Synthesen mit Phenoläthern und den Chloriden ungesättigter Fettsäuren ausgeführt, während Kohler und seine Mitarbeiter Zimtsäurechlorid verwendet hatten.

Zunächst ließen wir *Crotonylchlorid* auf *p*-Kresolmethyläther einwirken. Dabei konnten, wenn man von Produkten absieht, die durch Anlagerung an die Doppelbindung des Crotonsäurerestes entstehen können, die folgenden 5 Verbindungen gebildet werden:

Die Aufklärung des Reaktionsverlaufs war nicht ganz einfach, da je nach den Versuchsbedingungen und der Art der Aufarbeitung wechselnde Gemische ver-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 44, 3692 (1911).

schiedener Substanzen erhalten wurden. Schließlich konnte jedoch folgendes mit Sicherheit festgestellt werden:

Führte man die Synthese bei *Zimmertemperatur* unter Anwendung von *einem* Molekulargewicht Aluminiumchlorid durch und schüttelte die ätherische Lösung der Reaktionsprodukte mehrfach mit *Natronlauge* durch, so gewann man in der Hauptsache ein Öl, das sich mit Hilfe von Semicarbazid in zwei Bestandteile zerlegen ließ. Die eine der beiden Substanzen lieferte ein *Biderivat* vom Schmelzp. 205—206°, das in verdünnten Säuren löslich war und das an anderer Stelle zu beschreibende *Semicarbazido-Semicarbazon*

darstellte. Die Bildung dieser Verbindung beweist, daß bei der Friedel-Craftsschen Synthese zunächst das normale Produkt der Reaktion, der *Methyläther* des *o*-Propenyl-*p*-kresylketons (I) entsteht. In reinem Zustand haben wir diese Stammsubstanz nicht isoliert, da hierfür die Versuche in größerem Maßstab hätten durchgeführt werden müssen, und nach Auffindung des zugehörigen freien Phenols (II) — s. unten — kein Anlaß zu einer näheren Untersuchung dieses Äthers vorlag.

Das andere Produkt der Einwirkung von Semicarbazid war ein gegen verdünnte Säuren indifferentes *normales Semicarbazon*, das bei 203° schmilzt und zu einem *Keton* von der Formel $C_{11}H_{12}O_2$ gehört. Dieses Keton, das sich leicht durch Hydrolyse aus dem Semicarbazon gewinnen ließ, ist ein gut krystallisierter, farbloser Körper vom Schmelzp. 54—55°.

Als Hauptprodukt erhält man diese Verbindung, wenn man das Gemisch von *p*-Kresolmethyläther und Crotonylchlorid mit *zwei* Molekulargewichten Aluminiumchlorid behandelt und zum Schluß auf Wasserbadtemperatur erhitzt, im übrigen aber wie angegeben verfährt.

Unter diesen Bedingungen wird das primäre Reaktionsprodukt, der Methyläther des Crotonylkresols, vollständig verseift und geht zum größten Teil in das erwähnte Keton über.

Daß in dieser Substanz nicht das zugehörige freie Phenol (II) vorliegen kann, geht schon aus der Farblosigkeit des Körpers hervor; auch seine Unlöslichkeit in wäßrigen Laugen spricht dafür, doch ist dieses Argument weniger beweiskräftig, da auch gewisse Phenole unter Umständen indifferent gegen Alkali sind. Entscheidend für die Verwerfung der Formel II für die Verbindung ist jedoch die Tatsache, daß sie sich gegen Brom und Kaliumpermanganat wie eine *gesättigte* Substanz verhält. Aus dem monocyclischen ungesättigten Oxyketon war mithin ein *bicyclisches* Derivat entstanden, von dem von vornherein wahrscheinlich war, daß es das 2,6-Dimethylchromanon (III) darstellte. Bewiesen wurde dies durch die weiter unten mitgeteilte *Synthese* aus *p*-Kresolmethyläther und β -Chlorbuttersäurechlorid und durch seine Überführung in 2,6-Dimethylchromon.

Um festzustellen, ob etwa daneben auch das isomere 1-Äthyl-4-methylcumaranon¹⁾ (IV) entstanden sei, wurden die alkalischen Auszüge des Reaktionsgemisches aufgearbeitet, doch konnte aus ihnen nur *p*-Kresol in geringer Menge isoliert werden. Da jenes Cumaranonderivat durch Semicarbazid und *p*-Nitrophenylhydrazin unter Ringsprengung in schwer lösliche Biderivate übergeführt wird und mit deren Hilfe leicht nachgewiesen werden kann²⁾, darf seine Abwesenheit unter den Reaktionsprodukten als erwiesen gelten.

Indessen ist das Dimethylchromanon doch nicht das einzige Umlagerungsprodukt des Crotonylkresols. Beim Durchschütteln der ätherischen Lösung des ursprünglichen Reaktionsgemisches mit 8prozentiger Natronlauge

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 50, 1165 (1917).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 50, 1607, 1611 (1917).

schied sich nämlich regelmäßig eine feste Substanz aus, die sich als das schwerlösliche Natriumsalz eines Phenols erwies. Die Blaufärbung mit Eisenchlorid deutete auf ein Oxyhydrindon hin, und in der Tat konnte die Substanz leicht als das bekannte 3,4-Dimethyl-7-oxyhydrindon¹⁾ (V) identifiziert werden. Die Menge dieses Reaktionsproduktes wechselte bei den einzelnen Versuchen; in einem Fall kam sie der des Hauptprodukts nahe.

Auf Grund von Beobachtungen, die bei der Kondensation von p-Kresolmethyläther mit β,β -Dimethylacrylsäurechlorid gemacht wurden (s. unten), kam man zu der Vermutung, daß die Entstehung des Dimethylchromanons ganz oder zum Teil auf die Wirkung der bei der Aufarbeitung verwendeten *Lauge* zurückzuführen sei. Der Versuch bestätigte diese Ansicht, denn als man ein Gemisch von 1 Molgew. p-Kresolmethyläther, 1 Molgew. Crotonylchlorid und 2 Molgew. Aluminiumchlorid in der üblichen Weise zur Umsetzung brachte, das in Äther aufgenommene Reaktionsgemisch jedoch ohne vorherige Behandlung mit Natronlauge im Vakuum rektifizierte, erhielt man in guter Ausbeute das gesuchte freie *Crotonyl-p-kresol* (II).²⁾

Dieses ungesättigte Keton ist ein kräftig gelb gefärbter fester Körper vom Schmelzp. 65—66°, der unter vermindertem Druck unverändert übergeht, bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck — Siedep. 277° bis 278° — aber sich quantitativ in das isomere Dimethylchromanon umlagert. Von Natronlauge wird die Verbindung im ersten Augenblick mit gelber Farbe aufgenommen; bevor jedoch die Lösung vollendet ist, beginnt die Farbe bereits zu verblassen, und es scheiden sich farblose Öltröpfchen aus, die rasch zu den weißen Krystallen des 2,6-Dimethylchromanons erstarren. Auch diese Umwandlung verläuft quantitativ.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 44, 3898 (1911).

²⁾ Dieser Versuch wurde von Hrn. R. Döll ausgeführt.

Nach den besprochenen Versuchen entsteht bei der Einwirkung von Crotonylchlorid auf die Äther des p-Kresols — mit p-Kresoläthyläther wurde ein analog verlaufender Versuch angestellt — regelmäßig zunächst das normale Reaktionsprodukt, d. h. das *Propenyl-p-kresylketon* oder dessen Äther. Unter dem Einfluß überschüssigen Aluminiumchlorids lagert sich je nach den Versuchsbedingungen ein größerer oder geringerer Teil des ungesättigten monocyclischen Ketons in das gesättigte bicyclische *Dimethyloxyhydrindon* um. *Dimethylchromanon* und *Äthylmethylcumaranon* finden sich nicht unter den primären Reaktionsprodukten; erstere Verbindung entsteht aber aus dem ungesättigten Keton, wenn man dieses mit Alkali in Berührung bringt oder auf hohe Temperatur erhitzt. Ein Übergang des monocyclischen Ketons in den Sechs-Fünf-Ring eines Cumaranon findet nach unseren bisherigen Beobachtungen nicht statt.

Während man, wie gezeigt, mit Hilfe der Friedel-Craftsschen Synthese das o-Crotonyl-p-kresol als Hauptprodukt gewinnen kann, scheint dies bei Anwendung der Friesschen Methode zur Darstellung aromatischer Oxyketone nicht der Fall zu sein. Wenigstens konnte in einem Versuch¹⁾, bei dem der *Crotonylester des p-Kresols* mit Aluminiumchlorid auf 120° erhitzt wurde, aus dem Reaktionsgemisch an Stelle des zu erwartenden ungesättigten Ketons nur eines seiner Umlagerungsprodukte, nämlich das *3,4-Dimethyl-7-oxyhydrindon*, isoliert werden.²⁾

Da es von Wichtigkeit war, die Konstitution des als *2,6-Dimethylchromanon* angesehenen Körpers über jeden Zweifel sicher zu stellen, wurde die Verbindung erstens auf anderem Wege synthetisch hergestellt und zweitens in das zugehörige Chromon verwandelt. Beide Versuchs-

¹⁾ Versuch von Hrn. R. Döll.

²⁾ Ob etwa unter anderen Bedingungen die Phenylester ungesättigter Säuren in *Hydrocumarins* verwandelt werden können [vgl. E. Fischer und Nouri, Ber. d. d. chem. Ges. 50, 693 (1917)], bleibt noch zu untersuchen.

reihen wurden ähnlich wie bei dem isomeren 3,6-Dimethylchromanon durchgeführt.

Im ersten Fall kondensierte man das bisher nicht bekannte Chlorid der β -Chlorbuttersäure, ein farbloses Öl vom Siedep.₂₁ 51—53°, mit p-Kresolmethyläther und entzog dem entstandenen β -Chlorbutyro-p-kresol durch Soda ein Molekül Chlorwasserstoff:

Das Hauptprodukt der Reaktion erwies sich durch Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften, auch durch die Mischprobe, als 2,6-Dimethylehromanon. Daneben war eine Substanz von ungesättigtem Charakter entstanden, in der wahrscheinlich der Methyläther des Crotonyl-p-kresols vorlag.

Für die Umwandlung in das Chromonderivat stellte man zunächst das 3-Brom-2,6-dimethylchromanon dar, das bei 104—105° schmilzt, und führte dieses durch Kochen mit Dimethylanilin in das 2,6-Dimethylchromon über:

Dieser, bei 102—103° schmelzende, Körper wurde andererseits nach bekanntem Verfahren durch Kondensation von o-Aceto-p-kresolmethyläther mit Essigsäureäthylester und Kochen des gebildeten 5-Methyl-2-methoxybenzoylacetons mit Jodwasserstoffsäure gewonnen:

Die Identität des erhaltenen Präparats mit dem anderen wurde in der üblichen Weise festgestellt.

miniumchlorid kondensiert wurden. Bei dem ersten Versuch, bei dem man die ätherische Lösung des Reaktionsprodukts mit Natronlauge durchschüttelte, erhielt man schließlich ein Öl, aus dem durch Semicarbazid ein Gemisch zweier Verbindungen gewonnen wurde. Die eine, deren Schmelzpunkt bei 199—200° lag, war gegen Säuren und Laugen in der Kälte indifferent und erwies sich als das normale Semicarbazon eines Ketons $C_{12}H_{14}O_2$; die andere, die bei 148—149° schmolz, löste sich sowohl in Säuren wie in Laugen und war der Analyse zufolge das Anlagerungsprodukt von einem Molekül Semicarbazid an das Isobutenyl-*p*-kresylketon von der Formel

Bei dem zweiten Versuch, bei dem das Durchschütteln mit Natronlauge unterblieb, erstarrte der größte Teil des Rohprodukts zu einer bräunlich gefärbten Kristallmasse, aus der nach Verreiben mit Methylalkohol durch Umkrystallisieren aus Petroläther ein schön gelb gefärbter Körper vom Schmelzp. 50—50,5° gewonnen wurde. Diese Substanz lieferte mit Semicarbazid das Anlagerungsprodukt vom Schmelzp. 148—149° und erwies sich schon dadurch als das normale Produkt der Reaktion, d. h. als das *o*-Isobutenyl-*p*-kresylketon (I).

Die Konstitution des Körpers geht weiter aus folgenden Tatsachen hervor:

Von Kaliumpermanganat wird er sofort angegriffen.

Er lagert glatt ein Molekül Brom an, wobei eine Verbindung vom Schmelzp. 70—71° entsteht.

Ebenso leicht addiert er ein Molekül Chlorwasserstoff; dem bei 53—55° schmelzenden Reaktionsprodukt muß nach bekannten Gesetzmäßigkeiten die Formel

¹⁾ Die Verbindung wird an anderer Stelle besprochen werden.

beigelegt werden.

Durch Wasserstoff und kolloidales Palladium wird er zum gesättigten *o*-Isovalero-*p*-kresol reduziert, das zum Vergleich auch aus *p*-Kresolmethyläther und Isovalerylchlorid dargestellt wurde. Die Identität der öligen Präparate ließ sich durch Überführung in das gleiche, bei 204° schmelzende, *Semicarbazon* erweisen.

Die zweite Verbindung, die bei dem ersten Versuch entstanden war, stellte ein farbloses, indifferentes Öl vom Siedep.₂₀ 152—153° dar. Daß sie ihre Entstehung dem Einfluß des Alkalis verdankte, ergab sich daraus, daß sie sich sofort bildete, wenn das ungesättigte, gelbe Isobutenylkresol mit Natronlauge in Berührung gebracht wurde (vgl. unten).

Die Entscheidung, ob in der Substanz ein Chromanon oder ein Cumaranon vorlag, konnte nicht zweifelhaft sein, denn das *1*-Isopropyl-4-methylcumaranon (III) ist bekannt¹⁾ und sicher verschieden von dem fraglichen Keton. Allerdings fallen die Siedepunkte beider Substanzen fast zusammen, denn jenes Cumaranon siedet unter 24 mm Druck bei 154—156°. Aber es erstarrt bei niedriger Temperatur und schmilzt dann bei 25° bis 26,5°, während die isomere Verbindung auch durch Impfversuche nicht zum Erstarren zu bringen war. Ferner reagiert das Isopropylmethylcumaranon nur sehr schwierig mit Semicarbazid, wobei ein bei 170—171° schmelzendes Monosemicarbazon entsteht, wird aber durch *p*-Nitrophenylhydrazin unter Ringsprengung in ein Dinitroosazon vom Schmelzp. 255° verwandelt.²⁾ Dagegen liefert das Isomere mit beiden Reagenzien ohne Schwierigkeit ein

¹⁾ Auwers und W. Müller, Ber. d. d. chem. Ges. 50, 1168 (1917).

²⁾ Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. 50, 1607 (1917).

normales Semicarbazon (Schmelzp. 199—200°) und *p*-Nitrophenylhydrazon (Schmelzp. 202°); Osazonbildung läßt sich bei ihm nicht erzwingen.

Somit bleibt für das Keton nur die Formel II des 2,2,6-Trimethylchromanons übrig. Damit steht im Einklang die Bildung eines 3,3-Dibromderivats,

das bei 85° schmilzt; vor allem aber die glatte Bildung des Ketons aus dem oben erwähnten Produkt der Anlagerung von Chlorwasserstoff an das Isobutenylkresylketon, wenn man dieses mit Soda behandelt:

Aus alledem ergibt sich, daß die *gem.* Dimethylgruppe kein Hindernis für das Zustandekommen des Sechsrings bildet. Beweisend hierfür ist schließlich noch die Tatsache, daß das *Dibromid des Isobutenylkresylketons* bei gelinder Einwirkung von verdünnter Natronlauge unter Abspaltung von 1 Molekül Bromwasserstoff glatt in das 3-Bromtrimethylchromanon — Schmelzp. 75—76° — übergeht,

das auch durch vorsichtige Bromierung der Stammsubstanz gewonnen werden kann.

Das 1-Isopropyl-4-methylcumaranon entsteht bei der Kondensation des β,β -Dimethylacrylsäurechlorids mit *p*-Kresolmethyläther und der weiteren Umwandlung des Isobutenylkresols anscheinend auch nicht als Nebenprodukt, denn obwohl man bei allen Versuchen auf das

selbe fahndete, wurde doch nichts beobachtet, was auf seine Anwesenheit hätte deuten können.

Dagegen konnte unter den Reaktionsprodukten das 3,3,4-Trimethyl-7-oxy-hydrindon (IV) nachgewiesen werden; jedoch war dessen Menge viel geringer als die des niedrigeren Homologen, das sich bei der Einwirkung von Crotonylchlorid auf die Äther des p-Kresols bildet.

Dieses noch nicht bekannte Hydrindonderivat schmilzt bei 67—68° und gibt wie die anderen o-Oxyhydrindone mit Eisenchlorid eine rein blaue Färbung.

An dem *Isobutenyl-p-kresylketon* wurde zuerst die Tatsache beobachtet, daß derartige ungesättigte Oxyketone durch Alkali leicht in die gesättigten bicyclischen Chromanone übergeführt werden. Wir haben uns daher mit den Bedingungen, unter denen diese Umlagerung eintritt, etwas näher beschäftigt.

Was zunächst die Wirkung von *Alkali* anlangt, so vermag gewöhnliche, etwa 8prozentige, Natronlauge selbst größere Mengen des ungesättigten Ketons bei kräftigem Schütteln in kürzester Frist in das Chromanon umzuwandeln, wenn man reichliche Mengen der Lauge anwendet. Besonders bequem ist es, den Versuch in acetonischer Lösung durchzuführen. Vermindert man die Menge des Alkalis und arbeitet in größerer Verdünnung, so wird der Prozeß verlangsamt und kommt schließlich, wenn die Menge oder die Konzentration der Lauge unter eine gewisse Grenze sinkt, praktisch zum Stillstand. Beispielsweise waren 0,5 g Oxyketon, die in wäbrig-acetonischer Lösung mit 1 ccm $\frac{n}{10}$ -NaOH, also mit 4 mg Ätznatron, versetzt worden waren, nach einigen Stunden vollständig umgelagert. Als dagegen nur der zehnte Teil Natronlauge angewendet wurde, war das ungesättigte Keton nach dem Stehen über Nacht noch unverändert.

Ob man es hier mit einer katalytischen Wirkung der Natronlauge zu tun hat, oder ob die Umwandlung auf einer fortlaufenden Anlagerung und Wiederabspaltung

von Wasser beruht, wird sich vielleicht durch physikochemische Messungen feststellen lassen. Über einige Versuche, die Frage auf rein chemischem Wege zu lösen, wird in der nachstehenden Mitteilung berichtet.

Ebenso wie wäßrige Natronlauge wirkt eine methyalkoholische Lösung von *Natriummethylat*. Auch schwache Basen, wie beispielsweise *Ammoniak* in wäßriger Lösung, lagern das ungesättigte Keton um, doch verläuft der Prozeß entsprechend langsamer.

Von aromatischen Basen wurden bisher nur *Pyridin* und *Diäthylanilin* geprüft. Mit ersterem kann das ungesättigte Keton stundenlang gekocht werden, ohne eine Veränderung zu erleiden, während es von siedendem Diäthylanilin rasch in das Chromanon verwandelt wird. Vermutlich ist in diesem Fall die Umlagerung lediglich eine Folge der starken Erwärmung.

Das ungesättigte Keton kann nämlich durch bloßes *Erhitzen* in die bicyclische Verbindung verwandelt werden. Dies tritt z. B. bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck ein. Der Siedepunkt liegt bei 277—278°; das Destillat besteht aus reinem Trimethylchromanon. Dagegen läßt sich das Isobutenylkresylketon im Vakuum unverändert destillieren; unter einem Druck von 15 mm geht es bei 159—160° über.

Im Gegensatz zu Laugen üben *Säuren* eine verhältnismäßig geringe Wirkung auf das ungesättigte Keton aus. Man kann es z. B. wochenlang in einer mit *Schwefelsäure* versetzten wäßrig-alkoholischen Lösung bei *Zimmertemperatur* stehen lassen, ohne daß es sich merklich verändert. *Kocht* man aber eine alkoholische Lösung des Ketons, die mit ein paar Tropfen *Schwefelsäure* oder *Salzsäure* versetzt ist, kurze Zeit, so entsteht das Trimethylchromanon.

V. Chromanone, Chromone, Chromanole und Chromene.

Zur näheren Charakteristik sind die *Chromanone*, die bei den im vorstehenden geschilderten Untersuchungen

erhalten wurden, in eine Reihe von Derivaten übergeführt worden; auch wurden sie, soweit dies möglich war, in *Chromone*, *methylierte Chromanole* und *Chromene* verwandelt. Einen Überblick über die dabei gewonnenen Verbindungen gibt die nachstehende Tabelle.¹⁾

Bei einem Vergleich der *physikalischen Eigenschaften* der Stammsubstanzen, der *Chromanone*, fällt die Gleichförmigkeit ihrer *Siedepunkte* auf. Der Eintritt eines Methyls in die sauerstoffhaltige Hälfte des Moleküls läßt in den untersuchten Beispielen den Siedepunkt unverändert; erst ein zweites Methyl erhöht ihn um ein Geringes. In letzterer Hinsicht unterscheiden sich übrigens die *Chromanone* von den *Cumaranonen*, denn bei diesen beobachtet man regelmäßig, daß der Zutritt eines Methyls

¹⁾ Der Bezifferung ist das Schema

zugrunde gelegt. Die nach der Grignardschen Reaktion erhältlichen Alkohole von der Form

haben Auwers und Krollpfeiffer [Ber. d. d. chem. Ges. 47, 2590 (1914)] seinerzeit als „*Dihydrochromanole*“ bezeichnet, da sie glaubten, an dem für die Verbindung

eingeführten Namen „*Chroman*“ festhalten zu sollen. Nachdem aber neuerdings diese Bezeichnungsweise auf das Dihydrid jener Substanz übertragen worden ist, und diese zweckmäßigere Nomenklatur auch in dem Lehrbuch von V. Meyer und P. Jacobson (II, 3, 725) empfohlen wird, sollen entsprechend nunmehr auch jene Alkohole als „*Chromanole*“ benannt werden.

Chromanon
Schmelzsp.	35—36°	34—85°	54—55°	Öl
Siedep. ₁₅	143°	143°	144°	148°
Schmelzsp.	247°	232°	203°	200°
Oxim	84—85°	129—130°	135°	190—181°
p-Nitrophenylhydrazon	222°	179°	229—230°	202°
3-Bromderivat	74°	70—71°	104—105°	75—76°
3,3-Dibromderivat	119—120°	—	100—101°	85°
Chromon	88—89°	61—62°	102—103°	—
Siedep.	288—289°	299—301°	—	—
Schmelzsp.	143—144°	131—132°	151—152°	—
4-Methylchromanol	116—117°	123—124°	89—90,5°	—
4-Methyl-α-chromen	125°	139°	127°	—

zu einem in der 1-Stellung bereits vorhandenen Alkyl ein Sinken des Siedepunktes bewirkt, wie die folgenden Beispiele beweisen:

Vergleicht man die Siedepunkte von Chromanonen mit denen der im Bau nächstverwandten Cumaranone, so findet man, daß die Erweiterung des Fünfrings zum Sechsring mit einer Erhöhung des Siedepunktes verbunden ist; eine Erscheinung, die man auch in anderen Körpergruppen beobachtet.

Die Stammkörper, die *Chromanone*, verhalten sich im allgemeinen wie das zuerst beschriebene 6-Methylderivat, d. h. wie gesättigte Ketone, und zeigen die üblichen Reaktionen dieser Körpergruppe. Doch weisen sie im einzelnen Unterschiede hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit auf. So liefern beispielsweise das 6-Methyl- und das 2,6-Dimethylchromanon binnen kürzester Frist ein *Semicarbazon*, während die gleiche Reaktion beim 3-Methyl- und 2,2-Dimethylderivat mehrere Stunden erfordert. Daß die Umsetzung durch ein der Carbonylgruppe benachbartes Methyl verzögert wird, entspricht zahlreichen ähnlichen Beobachtungen; bemerkenswerter ist, daß die gleiche Wirkung auch von einer entfernter stehenden *gem.* Dimethylgruppe ausgeübt werden kann.

Eine Aufspaltung des sauerstoffhaltigen Rings durch überschüssiges Semicarbazid oder p-Nitrophenyl-

hydrazin findet auch in der Hitze nicht statt; dadurch unterscheiden sich die Chromanone von den Cumaranon, die zwar nicht ausnahmslos, aber doch in der Mehrzahl durch jene Reagenzien in Derivate monocyclischer Diketone

übergeführt werden.

Die *Bromierung* der Chromanone findet in Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur glatt ohne wesentliche Nebenreaktionen statt; dabei werden so viele Bromatome aufgenommen, als Wasserstoffatome in α -Stellung zum Carbonyl vorhanden sind; das 3-Methylderivat liefert daher nur ein *Monobromderivat*, während aus den drei anderen Chromanonen *Biderivate* entstehen. Der äußere Verlauf der Bromierung ist bei den einzelnen Verbindungen verschieden. Vom 3,6-Dimethylchromanon wird das Brom vom ersten Tropfen an sofort aufgenommen unter gleichzeitiger Entwicklung von Bromwasserstoff, während bei den anderen Chromanonen die Farbe des zutropfenden Broms zunächst bestehen bleibt, und erst nach einiger Zeit Gasentwicklung und Entfärbung beginnen. Besonders ausgeprägt ist dies beim 2,2,6-Trimethylchromanon, das mit der berechneten Menge Brom in Schwefelkohlenstoff unter Umständen längere Zeit stehen kann, bis dann plötzlich die Reaktion einsetzt. Doch sei bemerkt, daß die Erscheinungen bei der Bromierung der einzelnen Chromanone nicht immer ganz dieselben waren, auch wenn man die gleiche Substanz unter gleichartigen Bedingungen mit Brom behandelte. Es ist dies wohl darauf zurückzuführen, daß die der Bromaufnahme vorhergehende Enolisierung der Ketone in ihrer Geschwindigkeit von Faktoren abhängt, die man nicht in der Hand hat.

Daß bei der Bromierung eines Ketons zunächst ein *Enolbromid* entsteht, läßt sich bei manchen dieser Chro-

manone deutlich wahrnehmen, denn man sieht in der Regel, wie jeder einfallende Bromtropfen die Abscheidung eines krystallinischen Körpers hervorruft, der dann mehr oder weniger rasch unter Abspaltung von Bromwasserstoff in Lösung geht. Verhältnismäßig am beständigsten ist das Enolbromid, das aus dem 2,6-Dimethylchromanon entsteht. Ein rasch abfiltriertes, mit Schwefelkohlenstoff gewaschenes und dann mehrfach zwischen Filtrierpapier abgepreßtes Präparat dieser Substanz schmolz gegen 50° unter stürmischer Gasentwicklung. Obwohl eine Brombestimmung sofort nach der Darstellung begonnen wurde, lieferte sie doch einen um mehrere Prozente zu niedrigen Wert, da bei der Wägung, die bei Zimmertemperatur vorgenommen wurde, die Zersetzung schon zu weit vorgeschritten war.

Im übrigen zeigen die Chromanone keine Neigung zur *Enolisierung*; beispielsweise lassen sie sich nicht wie die Cumaranone durch Säurechloride oder -anhydride acylieren.

Die 3-Bromderivate der Chromanone werden durch Kochen mit Dimethyl- oder Diäthylanilin, wie bereits mehrfach erwähnt, in *Chromone* verwandelt, wenn in 2-Stellung noch Wasserstoff vorhanden ist. Da diese Reaktion ebenso wie die Bildung jener Bromverbindungen sehr glatt verläuft, so besitzt diese neue Darstellungsweise von Chromonen in den Fällen praktischen Wert, in denen sich die zugehörigen Chromanone aus Phenoläthern auf dem Wege über die halogenierten oder ungesättigten Ketone vorteilhaft gewinnen lassen.

Bei seinen eingehenden Untersuchungen über die Chromone hat Simonis¹⁾ u. a. auch festgestellt, daß diese Verbindungen im Gegensatz zu den Flavonen *Oxime* zu bilden vermögen, während ihre Überführung in *Phenylhydrazone* nur auf Umwegen möglich ist. Einige beiläufige Versuche, die wir nach dieser Richtung mit den

¹⁾ Ahrens'sche Sammlung, Bd. 24, 340 ff., 438 ff. (1917).

von uns dargestellten Chromonen ausführten, haben in allen Punkten die Beobachtungen von Simonis bestätigt. Erstens gaben nämlich das 2,6- und das 3,6-Dimethylchromon wie andere im sauerstoffhaltigen Ring alkylierte Chromone ein *normales Oxim*; allerdings mit verschiedener Leichtigkeit, denn während das erste dieser beiden Ketone schon bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ in sein Oxim überging, war von dem anderen nach 8stündigem Kochen erst ein verhältnismäßig geringer Teil umgesetzt. Wieder macht sich also der hemmende Einfluß des α -ständigen Methyls stark bemerkbar:

Im Gegensatz dazu verlief die Einwirkung des Hydroxylamins auf das 6-Methylchromon verwickelter, denn neben einem schwerlöslichen Produkt, das bei 270° noch nicht geschmolzen war, entstand in der Hauptsache ein alkali- und säurelösliches Oxaminooxim vom Schmelzp. 143—144°, das beim Schmelzen in eine andere Substanz überging. Ähnliche Verhältnisse hat Simonis beim einfachsten Chromon festgestellt. Von einer näheren Untersuchung unserer Oxime haben wir mit Rücksicht auf die noch nicht abgeschlossenen Arbeiten von Simonis Abstand genommen.

Mit Semicarbazid und *p*-Nitrophenylhydrazin reagierten unsere Chromone unter den üblichen Versuchsbedingungen nicht.

Mit Magnesiumjodmethyl liefern die meisten der hier besprochenen Chromanone in normaler Weise tertiäre Alkohole, 4-Methylchromanole, die gut krystallisierte Verbindungen sind. In der Regel verläuft die Umsetzung glatt und gibt mehr oder weniger gute Ausbeuten. Eine auffällige Ausnahme bildet jedoch das 2,2,6-Trimethylchromanon. Beim Zufießen der ätherischen Lösung des Ketons zu der Grignardschen Lösung trat anscheinend in normaler Weise die Umsetzung ein, denn der Äther geriet ins Sieden und die Flüssigkeit nahm, wie bei den entsprechenden Versuchen mit anderen Chromanonen,

eine grünlichgelbe Farbe an. Als man aber das Reaktionsprodukt in der üblichen Weise anarbeitete, wurde das Trimethylchromanon unverändert zurückgewonnen. Auch als der Versuch mit allen möglichen Vorsichtsmaßregeln wiederholt wurde, war das Ergebnis das gleiche. Daß die β -ständige *gem.* Dimethylgruppe sich hier als ein so starkes Reaktionshindernis erweist, erscheint recht merkwürdig und verdient nähere Prüfung.

Durch Erwärmen mit Phosphorpentoxyd erhält man aus den Chromanolen in befriedigender Ausbeute α -Chromene, beispielsweise die Verbindung

Die von uns auf diesem Wege gewonnenen Substanzen ähneln in ihren Eigenschaften den von Houben¹⁾ beschriebenen Vertretern dieser Körperklasse, denn es sind farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten von charakteristischem Geruch, die im Vakuum unzersetzt destillieren. Beim Aufbewahren verändern sich manche von ihnen rasch und färben sich dabei, wie bereits Houben erwähnt, meist rosenrot; andere sind haltbarer. Über das spektrochemische Verhalten dieser Verbindungen soll bei anderer Gelegenheit berichtet werden.

Experimenteller Teil.

I. 3,6-Dimethylchromanon.

1. Synthese aus p-Kresol und β -Bromisobuttersäurechlorid.

Käufliches Citraconsäureanhydrid verwandelte man in Citrabrombrenzweinsäure²⁾ und weiter in Methacrylsäure³⁾. An diese Säure lagerte man dann Bromwasser-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 37, 494 (1904).

²⁾ Fittig, diese Annalen 188, 81 (1877).

³⁾ Autenrieth, Ber. d. d. chem. Ges. 36, 1271 (1903).

stoff an¹⁾ und löste die zu einer festen, weißen Krystallmasse ertarrte rohe β -Bromisobuttersäure in der 5fachen Menge Thionylchlorid auf. Da in der Kälte keine merkliche Umsetzung eintrat, erhielt man das Gemisch in gelindem Sieden und destillierte darauf das unverbrauchte Thionylchlorid ab, wobei zum Schluß trockene Luft durchgeleitet wurde.

8 g des so erhaltenen rohen β -Bromisobuttersäurechlorids, das ein farbloses Öl darstellte, löste man zusammen mit 6 g p-Kresolmethyläther in 40 ccm trockenen Schwefelkohlenstoff und gab allmählich 7 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid zu. Die Reaktion setzte langsam ein und verlief stetig; nach etwa 2stündigem gelindem Sieden auf dem Wasserbad war die Entwicklung von Chlorwasserstoff beendet. Nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs hinterblieb ein steinharter, bräunlichrot gefärbter Rückstand, der von Eis und Salzsäure nicht angegriffen wurde. Erst beim Erwärmen des Gemisches zerfloß die Masse zu einem Öl, das in Äther aufgenommen, über Natriumsulfat getrocknet und nach dem Abdampfen des Äthers im Vakuum destilliert wurde. Hierbei ging das Reaktionsprodukt unter 13 mm Druck bei 135—137° als gelb gefärbtes Öl über.

Der Siedepunkt der Substanz ließ darauf schließen, daß in ihr nicht das normalerweise zu erwartende Bromderivat, sondern das β -Chlorisobutyro-p-kresol vorlag, bei der Reaktion also Brom durch Chlor verdrängt worden war. Um dies festzustellen, ließ man zu einer abgewogenen Menge des Ketons in der 7fachen Menge Alkohol, die mit 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt war und auf dem Wasserbade erwärmt wurde, aus einer Bürette eine genau 20prozentige Lösung von chemisch reinem Natriumcarbonat zufießen, bis die Flüssigkeit dauernd alkalisch reagierte.

4,3522 g verbrauchten 5,4 ccm Sodalösung.

Ber. für $C_{11}H_{13}O_2Cl$: 5,4 ccm. Ber. für $C_{11}H_{13}O_2Br$: 4,5 ccm.

¹⁾ Fittig und Engelhorn, diese Annalen 200, 66 (1880).

Die Verbindung war also reines oder annähernd reines *Chlor*derivat.

Nach der Titration goß man das Gemisch in Wasser, fügte Kochsalz hinzu und schüttelte das Reaktionsprodukt mit Äther aus. Die über Chlorcalcium getrocknete Verbindung ging unter 17 mm Druck bei 146—151° über, die Hauptmenge bei 149°. Dieser Siedepunkt entspricht ungefähr dem des 3,6-Dimethylchromanons, der unter 18 mm Druck bei 145° gefunden wurde, doch konnte das farblose Öl, obwohl es vollkommen halogenfrei war, auch durch Impfen mit dem genannten Keton nicht zum Erstarren gebracht werden. Es wurde daher in sein *Semicarbazon* verwandelt, das bei 232° schmolz und mit einem Vergleichpräparat keine Schmelzpunkterniedrigung gab. Das aus dem Semicarbazon zurückgewonnene Keton erstarrte nunmehr leicht und krystallisierte in farblosen, glasglänzenden, derben Prismen, die in Aussehen und Schmelzp.: 34—35° mit einem auf anderem Wege gewonnenen Präparat von 3,6-Dimethylchromanon übereinstimmen, auch die Mischprobe aushielten.

2. Umwandlung in 3,6-Dimethylchromon.

Als man zu einer Lösung von Dimethylchromanon in Schwefelkohlenstoff Brom, das mit dem gleichen Mittel verdünnt war, langsam zutropfen ließ, wurde das Brom sofort entfärbt und Bromwasserstoff entwickelt. Nach Zusatz der äquimolekularen Menge Brom blieb dessen Farbe bestehen. Man saugte den Schwefelkohlenstoff unter vermindertem Druck in einem Strom trockner Luft ab, vertrieb den krystallinisch erstarrten Rückstand mit niedrig siedendem Petroläther und krystallisierte ihn aus dem gleichen Mittel um.

Das 3-Brom-3,6-dimethylchromanon bildet weiße, glasglänzende Prismen vom Schmelzp. 70—71° und ist in allen gebräuchlichen Mitteln leicht löslich.

0,1185 g gaben 0,0878 AgBr.

Ber. für $C_{11}H_{11}O_4Br$

Br

31,3

Gef.

31,5

Zur Umwandlung in das 3,6-Dimethylchromon kochte man 10 g des Bromderivats $\frac{1}{2}$ Stunde mit 50 g Dimethylanilin und versetzte nach dem Erkalten mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure. Das Chromon schied sich gleich in Krystallen ab, die erst mit Schwefelsäure, dann mit Wasser verrieben, darauf getrocknet und schließlich aus niedrig siedendem Petroläther umkrystallisiert wurden. Da der Körper dazu neigt, sich ölig abzuscheiden, empfiehlt es sich, beim Umkrystallisieren reichlich Lösungsmittel anzuwenden und durch Impfen und Kratzen die Krystallisation einzuleiten.

Weiß, glasglänzende Nadelchen. Schmelzp. 61—62°. Siedep.₇₆₀: 299—301°; Siedep.₁₅: 165—168°. Leicht löslich in allen organischen Mitteln.

0,2219 g gaben 0,6164 CO₂ und 0,1175 H₂O.

	Ber. für C ₁₁ H ₁₀ O ₂	Gef.
C	75,8	75,8
H	5,8	5,9

3. Aufbau des 3,6-Dimethylchromons aus o-Propio-p-kresol.

Zu einem lauwarmen Gemisch von 2 g o-Propio-p-kresol (1 Molgew.) und 4,6 g Oxalsäurediäthylester ($3\frac{1}{2}$ Molgew.) gab man 0,46 g fein zerteiltes Natrium (2 Atomgew.), trug nach beendeter Reaktion die Masse in verdünnte Essigsäure ein und kochte das ausgeschiedene ölige Produkt mit konz. Salzsäure. Die 3,6-Dimethylchromon-2-carbonsäure schied sich krystallinisch ab und wurde aus siedendem Methylalkohol in winzigen, schwach bräunlich gefärbten Nadelchen vom Schmelzp. 234—236° erhalten.

Wegen der geringen Menge sah man von einer Analyse ab und erhitzte die Säure im Reagenzglas vorsichtig über freier Flamme zum Schmelzen, wobei sich lebhaft Kohlendioxyd entwickelte. Den Rückstand nahm man in Äther auf, schüttelte einmal mit Sodaiösung durch und dunstete dann ein. Die hinterbliebenen Krystalle

schmolzen ohne weitere Reinigung bei 59—60° und erwiesen sich auch bei der Mischprobe als 3,6-Dimethylchromon.

4. Abbau des 3,6-Dimethylchromons zu *o*-Propio-*p*-kresol.

0,5 g Dimethylchromon, das aus dem Chromanon gewonnen worden war, erhitzte man $\frac{1}{2}$ Stunde mit einer Auflösung von 1 g Natrium in 15 ccm absoluten Alkohol zum Sieden. Darauf verdunstete man den Alkohol, nahm den Rückstand in wenig Wasser auf und säuerte mit verdünnter Essigsäure an. Nachdem das abgeschiedene Öl in Äther aufgenommen war, machte man die Lösung durch Ammoniak schwach alkalisch, dampfte auf dem Wasserbad fast zur Trockne ein und fügte einige Tropfen Silbernitrat hinzu. Eine weißliche Trübung, die sich bald schwarz färbte, zeigte die Anwesenheit von Ameisensäure an.

Um das durch Verdunsten des ätherischen Auszugs erhaltene Öl als *o*-Propio-*p*-kresol zu charakterisieren, kochte man es in alkalischer Lösung mit salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin und behandelte eine Probe des reinen Ketons, die aus *p*-Kresol dargestellt worden war, in gleicher Weise. Bei beiden Versuchen schieden sich schon nach kurzer Zeit Krystalle ab, die bald die ganze Flüssigkeit erfüllten. Beide Präparate schmolzen als Rohprodukte für sich und gemischt bei 188—189° und veränderten den Schmelzpunkt auch beim Umkrystallisieren aus Eisessig nicht.

Das *p*-Nitrophenylhydrazon des *o*-Propio-*p*-kresols krystallisiert in schönen diamantglänzenden, orangeroten, derben Nadeln, die sich in Äther und Petroläther kaum lösen, dagegen aus Methyl- und Äthylalkohol sowie Eisessig und Benzol umkrystallisiert werden können.

0,16795 g gaben 20,4 ccm Stickgas bei 16° und 756 mm Druck.

Ber. für $C_{16}H_{17}O_2N_2$		Gef.
N	14,0	14,0

II. 6-Methylchromanon.

Umwandlung in 6-Methylchromon.

Die Darstellung des Methylchromanons und seines 3-Bromderivats geschah nach den früher¹⁾ gegebenen Vorschriften.

0,5 g Brommethylchromanon kochte man $\frac{1}{2}$ Stunde mit 2,5 g Dimethylanilin, goß die erkaltete Lösung in überschüssige Schwefelsäure, filtrierte die ausgeschiedenen Krystalle ab und reinigte sie nach dem Trocknen durch Umkrystallisieren aus hochsiedendem Petroläther. Der Körper bildete kleine, flache, glasglänzende Prismen vom Schmelzp. 88—89° und war demnach das gewünschte 6-Methylchromon.

Zur Herstellung eines Vergleichpräparates kondensierte man in bekannter Weise 2 g o-Aceto-p-kresol (1 Molgew.) und 4,2 g Oxalsäurediäthylester ($3\frac{1}{2}$ Molgew.) mit 0,42 g Natrium (2 Atomgew.). Beim Ansäuern mit verdünnter Essigsäure schied sich der 5-Methyl-2-oxybenzoylbrenztraubensäureäthylester krystallinisch ab. Aus wenig siedendem Alkohol wurde die Substanz auf Zusatz von Wasser in farblosen, glänzenden, flachen Nadeln erhalten, die bei 78—79° schmolzen. In den meisten organischen Mitteln ist der Körper schon in der Kälte leicht löslich, schwer dagegen in Petroläther, auch in der Hitze.

0,1798 g gaben 0,4112 CO₂ und 0,0928 H₂O.

	Ber. für C ₁₁ H ₁₄ O ₃	Gef.
C	62,4	62,3
H	5,6	5,8

Ein zweiter Versuch mit den doppelten Mengen verlief ebenso glatt und lieferte 5 g Ester, der als Rohprodukt bei 76—77° schmolz, somit gleich weiter verarbeitet werden konnte. Dies geschah in der Weise, daß der Ester in lauwarmem Alkohol eben gelöst und dann mit dem gleichen Volumen konz. Salzsäure am Rückflußkühler gekocht wurde, bis eine Probe auf Zu-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 47, 2585 (1914).

satz von Wasser in der Hitze klar blieb. Beim Erkalten fiel ein krystallinischer Niederschlag aus, der z. T. in Soda löslich, z. T. unlöslich war. Das Lösliche schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 258° und war die bekannte *6-Methylchromon-2-carbonsäure*. Das Unlösliche erwies sich als der *Äthylester* dieser Säure, denn durch Kochen mit alkoholischer Lauge ließ sich die Substanz ebenfalls in die Säure überführen.

Beim Schmelzen der Säure trat eine lebhaftere Entwicklung von Kohlendioxyd ein, die bei 265° beendet war. Der Rückstand ging bei $288\text{--}289^{\circ}$ über und erstarrte sofort zu gelblich-weißen Krystallen. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus hochsiedendem Petroläther schmolz die Verbindung für sich und gemischt mit dem früher erhaltenen Präparat von 6-Methylchromon bei $88\text{--}89^{\circ}$.

III. Propenyl-p-kresylketon, 2,6-Dimethylchromanon und 3,4-Dimethyl-7-oxyhydrindon.

1. Synthese aus p-Kresol und Crotonylchlorid.

Das für die Synthesen erforderliche *Crotonylchlorid* wurde nach Henry¹⁾ aus Crotonsäure und Phosphortrichlorid dargestellt, da nach unseren Versuchen dieses Verfahren erheblich bessere Ausbeuten liefert als die Behandlung der Crotonsäure mit Thionylchlorid oder die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das Natriumsalz. In der Regel wurden 50 g Säure (3 Molgew.) mit 53 g Phosphortrichlorid (2 Molgew.) $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Dann goß man die dünnflüssige Schicht von der gallertartigen phosphorigen Säure ab und rektifizierte das Chlorid unter gewöhnlichem Druck. Bis 120° pflegte ein ziemlich reichlicher Verlauf überzugehen, dann folgte die Hauptmenge zwischen $120\text{--}125^{\circ}$, davon das meiste bei $123\text{--}124^{\circ}$. Nachlauf war nicht vorhanden. Aus dem Vorlauf ließ sich durch erneute Rekti-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 42, 915 (1909).

fikation noch eine beträchtliche Menge reinen Chlorids gewinnen: Die Gesamtausbeute war mindestens der Menge der angewandten Säure gleich.

Von den zahlreichen *Kondensationsversuchen* mit *Crotonylchlorid* und *p-Kresolmethyläther* mögen die folgenden als Beispiele dienen.

1. Zu einer Lösung von 23 g *p-Kresolmethyläther* (1 Molgew.) im 4fachen Volumen Schwefelkohlenstoff gab man erst 20 g Crotonylchlorid (1 Molgew.) und dann allmählich 26 g Aluminiumchlorid (1 Molgew.) hinzu, wobei jeder Zusatz sofort lebhaftes Aufsieden hervorrief. Man ließ das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis die Salzsäureentwicklung nachgelassen hatte, und gab darauf noch einmal die gleiche Menge Aluminiumchlorid hinzu. Das Ganze erhielt man mehrere Stunden auf dem Wasserbad in gelindem Sieden, bis nur noch wenig Chlorwasserstoff entwich, destillierte den Schwefelkohlenstoff ab und erhitzte den Rückstand noch 1 Stunde auf dem Wasserbad, um die Verseifung des Phenoläthers möglichst zu vervollständigen. Mit Eis und Salzsäure setzte sich das Reaktionsprodukt sofort unter starker Wärmeentwicklung um und verwandelte sich in ein dickflüssiges, braunes Öl, das in Äther aufgenommen wurde. Als man diese Lösung mit verdünnter Natronlauge durchschüttelte, schied sich in reichlicher Menge ein krystallinisches Produkt ab, das weder in den Äther, noch in die Lauge hineingehen wollte und daher abfiltriert wurde. Bei erneutem Durchschütteln der ätherischen Lösung mit Lauge schied sich nichts Festes mehr ab, doch gab auch der sechste alkalische Auszug beim Ansäuern noch eine milchige Trübung. Von weiterem Ausschütteln wurde abgesehen.

Die mit Wasser gewaschene und über Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung dampfte man ein und destillierte das zurückgebliebene Öl, obwohl es beim Reiben zum größten Teil erstarrte, der besseren Reinigung halber im Vakuum. Unter 18 mm Druck ging bei 150°

bis 152° ein gelb gefärbtes Öl über, das beim Erkalten eine gelbliche harte Krystallmasse wurde. Aus niedrig siedendem Petroläther ließ sich der Körper gut umkrystallisieren. Die Ausbeute betrug 8 g.

Analyse und Eigenschaften erwiesen den Körper als das 2,6-Dimethylchromanon.

0,2081 g gaben 0,5704 CO₂ und 0,1324 H₂O.

17,890 mg gaben 49,385 CO₂ und 11,325 H₂O.

Ber. für C₁₁H₁₂O₂ Gef.

C	75,0	74,8	75,3
H	6,9	7,1	7,1

Die Verbindung ist in allen organischen Mitteln mit Ausnahme von Petroläther schon in der Kälte leicht löslich und läßt sich am besten aus niedrig siedendem Petroläther umkrystallisieren. Sie bildet derbe, farblose glasglänzende Prismen und schmilzt bei 54—55°. Für den Siedepunkt wurden folgende Werte beobachtet: 262—263° bei 760 mm, 162—163° bei 26 mm, 152—153° bei 20 mm, 138° bei 10,5 mm. Die letzte Beobachtung wurde an einem besonders reinen Präparat gemacht.

Um festzustellen, ob in dem Körper ein Chromanon oder Cumaranon vorlag, ließ man einmal die äquimolekulare Menge Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat, ein anderes Mal die 3fach molekularen Mengen dieser Agenzien in alkoholisch-wäßriger Lösung bei 40—50° auf ihn einwirken. Beide Versuche lieferten das gleiche normale Monosemicarbazon, das sich schon nach kurzer Zeit abschied und nach dem Auskochen mit Alkohol bei 203° schmolz.

Zu den Analysen dienten Präparate beider Darstellungen.

0,1850 g gaben 0,4201 CO₂ und 0,1025 H₂O.

0,1992 g „ 31,6 ccm Stickgas bei 18° und 743 mm Druck.

0,1590 g „ 24,9 „ „ „ 17° „ 756 „ „

0,1652 g „ 26,6 „ „ „ 21° „ 756 „ „

Ber. für C₁₁H₁₂O₂N₂ Gef.

C	61,8	61,9	—	—	—
H	6,5	6,2	—	—	—
N	18,0	—	17,8	18,0	18,1

Die Verbindung krystallisiert aus viel heißem Alkohol in kleinen, weißen, glasglänzenden Prismen. In heißem Eisessig und Methylalkohol ist sie leicht löslich, unlöslich in Äther und Benzol. Beim Erwärmen mit Natronlauge und etwas Alkohol geht sie mit gelber Farbe in Lösung, fällt aber auf Zusatz von Wasser wieder aus. Von starker Salzsäure wird sie mit grünstichig gelber Farbe aufgenommen; bei gelindem Erwärmen trübt sich die Lösung unter Entfärbung, und das zurückgebildete Keton scheidet sich aus. Durch diese Reaktionen unterscheidet sich die Substanz von den Semicarbazonen, die aus dem *1-Äthyl-4-methylcumaranon* gewonnen werden können.

War dieses Keton als Nebenprodukt entstanden, so mußte es in den alkalischen Auszügen der ätherischen Lösung des Reaktionsgemisches enthalten sein und sich aus diesen durch Wasserdampf abtreiben lassen, da die Cumaranone nur sehr schwach sauren Charakter besitzen. Beim Durchleiten von Wasserdampf ging jedoch keine Spur eines Öles über; es war also kein Cumaranon entstanden.

Beim Ansäuern der alkalischen Lösung schied sich in geringer Menge ein Öl ab, das in ätherischer Lösung getrocknet und dann im Vakuum destilliert wurde, wobei es unter 20 mm Druck zwischen 100° und 105° überging. Schon der niedrige Siedepunkt deutete darauf hin, daß die Substanz nichts anderes als *p-Kresol* war, was durch Überführung in Dibrom-*p-kresol* bestätigt wurde.

Es blieb noch die Untersuchung des Körpers übrig, der sich bei dem ersten Durchschütteln der ätherischen Lösung des Reaktionsproduktes fest abgeschieden hatte. Da er sich als ein Natriumsalz erwies, schüttelte man ihn mit verdünnter Salzsäure durch, nahm das in Freiheit gesetzte Phenol in Äther auf, trocknete über Natriumsulfat und rektifizierte nach dem Verjagen des Äthers im Vakuum. Unter 16 mm Druck ging die Verbindung bei 155–156° über und erstarrte rasch zu Krystallen, die bei 53–54° schmolzen und in wäßriger oder alko-

holischer Lösung durch Eisenchlorid tief blau gefärbt wurden. Die Vermutung, daß demnach in dem Körper, von dem 6,3 g erhalten wurden, das *3,4-Dimethyl-7-oxyhydrindon* vorliege, wurde durch unmittelbaren Vergleich mit einem vorhandenen Präparat bestätigt.

2. Bei zwei anderen Versuchen arbeitete man in gleicher Weise, gab jedoch zu dem Gemisch von Kresolmethyläther und Crotonylchlorid nur *ein* Molgewicht Aluminiumchlorid und führte die Kondensation bei Zimmertemperatur durch. Der bei diesen Versuchen gewonnene alkaliumlösliche Teil der Reaktionsprodukte stellte ein Öl dar, das bei der üblichen Behandlung mit Semicarbazid ein Gemisch zweier Semicarbazone lieferte, die durch ihr verschiedenes Verhalten gegen verdünnte Salzsäure voneinander getrennt werden konnten. Die in der Säure unlösliche Substanz erwies sich als das oben besprochene *Semicarbazon des 2,6-Dimethylchromanons*, während der säurelösliche Körper als eine Verbindung erkannt wurde, die durch *Anlagerung von 1 Molekül Semicarbazid an das Semicarbazon des Methyläthers vom Propenyl-p-kresylketon* entstanden war. Der Körper wird an anderer Stelle beschrieben werden.

3. 18 g p-Kresolmethyläther und 15,3 g Crotonylchlorid in Schwefelkohlenstoff wurden mit $2 \times 19,6$ g Aluminiumchlorid wie beim ersten Versuch behandelt, doch wurde nach Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung der Schwefelkohlenstoff nicht abdestilliert, sondern abgossen, um Überhitzung und dadurch etwa zu befürchtenden vorzeitigen Ringschluß zu vermeiden. Nach Zersetzung der Aluminiumdoppelverbindung durch Eis und konz. Salzsäure schied sich das Reaktionsprodukt bereits teilweise in gelben Nadeln ab, z. T. blieb es ölig. Man nahm in Äther auf, schüttelte mehrfach mit Wasser, *nicht* mit Natronlauge, durch und verdampfte nach dem Trocknen über Natriumsulfat den Äther. Der Rückstand, ein dunkelbraunes Öl, begann bald zu krystallisieren. Nachdem durch starke Abkühlung die Krystallisation

möglichst gefördert worden war, verrieb man die Masse mit eiskaltem Methylalkohol und krystallisierte dann die Substanz, die das erwartete ungesättigte Keton darstellte, aus Ligroin um. Die Ausbeute an dem mit Alkohol gewaschenen Rohprodukt betrug 13,5 g. Für die weitere Verarbeitung sind derartige Präparate genügend rein.

Ob in der Mutterlauge Dimethyloxyhydrindon enthalten war, wurde nicht untersucht.

Aus Petroläther krystallisiert das *o-Crotonyl-p-kresol* oder *o-Propenyl-p-kresylketon* in goldgelben, durchsichtigen glasglänzenden Prismen und Tafeln; aus Methylalkohol in feinen, schwefelgelben, seidenglänzenden Nadeln. Es ist leicht löslich in Äther, Benzol und Eisessig, mäßig in kaltem Methyl- und Äthylalkohol, ziemlich schwer in Ligroin. Sein Schmelzpunkt liegt bei 65—66°.

0,2009 g gaben 0,5531 CO₂ und 0,1234 g H₂O.

	Ber. für C ₁₁ H ₁₂ O ₂	Gef.
C	75,0	75,1
H	6,9	6,9

Beim Verreiben mit Natronlauge tritt zuerst eine lebhaft gelbfärbung auf, die aber rasch verblaßt, und nach kurzer Zeit erstarren die farblos gewordenen Öltröpfchen, die sich erst ausscheiden, zu Krystallen von 2,6-Dimethylchromanon.

Unter gewöhnlichem Druck siedet das ungesättigte Keton bei 277—278° und lagert sich dabei gleichfalls in das Chromanonderivat um, das sich in der Vorlage als harte Krystallmasse kondensiert.

Unter verschiedenen Bedingungen angestellte Versuche, ein *Oxim* oder ein *p-Nitrophenylhydrazon* des Körpers darzustellen, lieferten nur schmierige Produkte. Auch die Einwirkung von Semicarbazid auf das Keton verlief weniger glatt als bei ähnlichen Substanzen, doch gelang es, ein *Anlagerungsprodukt von einem Molekül Semicarbazid* und ein *Semicarbazido-Semicarbazon* zu gewinnen, beide allerdings nur in nicht ganz reinem Zustand. Diese beiden Verbindungen sollen an anderer Stelle be-

schrieben werden; desgleichen das *Pyrazolinderivat*, das aus Crotonylkresol und Phenylhydrazin entsteht.

2. Umlagerung des p-Kresolcrotonsäureesters in 3,4-Dimethyl-7-oxyhydrindon.

Die bekannte Methode zur Darstellung von Phenolestern: Erwärmen äquimolekularer Mengen von Phenol und Säure mit $\frac{1}{3}$ Molgewicht Phosphoroxychlorid auf etwa 80° , lieferte ein sehr unscharf siedendes Produkt. Als man aber p-Kresol (1 Molgew.) mit Crotonylchlorid ($1\frac{1}{10}$ Molgew.) unter Rückfluß auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung kochte und darauf das Ganze im Vakuum rektifizierte, ging unter 27 mm Druck fast alles bei $153\text{--}155^{\circ}$ über.

Der *p-Kresolcrotonsäureester* ist ein farbloses Öl von angenehmem Geruch. $d_4^{20} = 1,059$. $n_D^{20} = 1,5138$.

Zur Umlagerung erhitzte man den Ester mit der doppelten Gewichtsmenge Aluminiumchlorid im Ölbad allmählich auf 120° und hielt das Gemisch auf dieser Temperatur, bis kein Chlorwasserstoff mehr entwich. Das Reaktionsprodukt wurde mit Eis und konz. Salzsäure versetzt, das abgeschiedene Öl in Äther aufgenommen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers blieb ein Öl zurück, das weder durch starke Abkühlung, noch durch Verreiben mit verschiedenen Lösungsmitteln fest zu bekommen war. Als man es aber mit Natronlauge behandelte, erstarrte das Ganze zu einem Krystallbrei, der aus einem schwer löslichen Natriumsalz bestand. Aus dem Salz wurde das Phenol durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und zur Reinigung mit Wasserdampf übergetrieben. Im Destillat bildete sich eine Emulsion, die allmählich krystallinisch erstarrte. Der Schmelzpunkt $53\text{--}54^{\circ}$ und die Blaufärbung mit Eisenchlorid zeigten an, daß der Körper das *3,4-Dimethyl-7-oxyhydrindon* war, was überdies durch Vergleich mit einem Präparat dieser Substanz bestätigt wurde.

3. Synthese des 2,6-Dimethylchromanons aus p-Kresol und β -Chlorbuttersäurechlorid.

Aus 50 g Crotonsäure und 100 ccm einer bei -10° gesättigten Salzsäure erhielt man nach dem von Cloves¹⁾ angegebenen Verfahren 45 g β -Chlorbuttersäure, die unter 20 mm Druck bei $110-113^{\circ}$ als wasserhelle Flüssigkeit überdestillierte. Die Angabe von Cloves: Siedep.₁₂ = $98,5-99,5$, stimmt damit genügend überein.

$d_4^{20,2} = 1,1861$; daraus $d_4^{20,85} = 1,1865$. — $d_4^{20} = 1,186$. — $n_a = 1,43992$, $n_D = 1,44213$, $n_\beta = 1,44828$, $n_\gamma = 1,45327$ bei $19,85^{\circ}$. — $n_D^{20} = 1,4421$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_4H_7O'Cl$ (122,51)	26,94	27,07	0,43	0,69
Gef.	27,21	27,33	0,45	0,71
EM	+ 0,27	+ 0,26	+ 0,02	+ 0,02
EZ	+ 0,22	+ 0,21	+ 5%	+ 3%

Beim Erwärmen der Säure mit Phosphortrichlorid auf dem Wasserbad entstand eine feste, rötlich gefärbte Masse, die sich nicht weiter verarbeiten ließ. Dagegen wurde das Chlorid ohne Schwierigkeit durch Digestion der Säure mit der 5fachen Menge Thionylchlorid gewonnen. Die Ausbeute betrug 12,7 g aus 15 g Säure.

Das β -Chlorbuttersäurechlorid ist ein wasserhelles, leichtflüssiges Öl, das unter 21 mm Druck bei $51-53^{\circ}$ siedet.

0,2122 g gaben 0,4298 AgCl.

	Ber. für $C_4H_7OCl_2$	Gef.
Cl	50,8	50,1

Die physikalischen Konstanten wurden an zwei verschiedenen Präparaten bestimmt.

I. $d_4^{20,25} = 1,2163$; daraus $d_4^{20,00} = 1,2165$. — $d_4^{20} = 1,217$. — $n_a = 1,44833$, $n_D = 1,45085$, $n_\beta = 1,45774$, $n_\gamma = 1,46341$ bei $20,05^{\circ}$. — $n_D^{20} = 1,4511$.

II. $d_4^{21,0} = 1,2192$; daraus $d_4^{20,00} = 1,2193$. — $d_4^{20} = 1,220$. — $n_a = 1,44810$, $n_D = 1,45051$, $n_\beta = 1,45725$, $n_\gamma = 1,46287$ bei $20,9^{\circ}$. — $n_D^{20} = 1,4509$.

¹⁾ Diese Annalen 319, 359 (1901).

Ber. für	M _a	M _D	M _β - M _a	M _γ - M _β
C ₄ H ₆ O''ClClAc (140,96)	30,63	30,79	0,53	0,85
Gef. { I	31,04	31,19	0,56	0,90
{ II	30,96	31,10	0,54	0,87
EM (Mittel)	+0,37	+0,36	+0,02	+0,04
E Σ „	+0,26	+0,25	+4%	+4%

11 g p-Kresolmethyläther (1 Molgew.) und 12,7 g β-Chlorbuttersäurechlorid (1 Molgew.) in etwa 60 ccm Schwefelkohlenstoff wurden allmählich mit 12,5 g Aluminiumchlorid (1 Molgew.) versetzt. Nach normal verlaufener Reaktion erwärmte man das Gemisch auf dem Wasserbad, bis die Salzsäureentwicklung beendet war, destillierte den Schwefelkohlenstoff ab, versetzte den Rückstand mit Eis und Salzsäure, nahm das ausgeschiedene Öl in Äther auf und trocknete es über Natriumsulfat. Nach dem Abdestillieren des Äthers ging der Rückstand unter 20 mm Druck bei 167—174° über, davon die Hauptmenge bei 167—170°.

Der starke Chlorgehalt des Körpers und sein sonstiges Verhalten zeigten an, daß in ihm das β-Chlorbutyro-p-kresol vorlag, Ringschluß bei der Reaktion also noch nicht stattgefunden hatte.

Ohne weitere Reinigung löste man nunmehr die Substanz in heißem Alkohol auf und fügte auf dem Wasserbad so lange verdünnte Sodalösung hinzu, bis die Flüssigkeit dauernd alkalisch reagierte. Man goß darauf in Wasser, nahm das Reaktionsprodukt in Äther auf und rektifizierte es nach dem Trocknen über Chlorcalcium im Vakuum. Unter 18 mm Druck ging ein Vorlauf bis 158° über, dann folgte der Hauptlauf von 159—167°, davon der größte Teil bei 161—165°. Beide Fraktionen waren halogenfrei. Der Vorlauf erstarrte beim Impfen mit 2,6-Dimethylchromanon, bestand also aus dieser Substanz. Da beim Hauptlauf ein Impfversuch erfolglos war, wurde dieser Teil nochmals rektifiziert. Aufgefangen wurden unter 24 mm Druck eine Fraktion von 168° bis

174° und eine von 174—177°. Erstere begann beim Impfen mit dem Chromanon fest zu werden und war über Nacht zum größten Teil zu Krystallen erstarrt, die aus dem Dimethylchromanon bestanden. Der höher siedende Anteil war dagegen auch jetzt noch flüssig und erwies sich bei der Permanganatprobe als ungesättigt. Neben dem Ringschluß zum Chromanonderivat war mithin in einem Teil des Materials Salzsäure in der Seitenkette abgespaltet worden; das Nebenprodukt bestand daher vermutlich aus dem *Methyläther des Crotonylkresols*.

3. Umwandlung des 2,6-Dimethylchromanons in 2,6-Dimethylchromon.

Die *Bromierung* des 2,6-Dimethylchromanons wurde in derselben Weise durchgeführt wie beim isomeren 3,6-Derivat.

Das 3-Brom-2,6-dimethylchromanon krystallisiert aus niedrigsiedendem Petroläther in glasglänzenden, farblosen Prismen vom Schmelzp. 104—105°. In den meisten organischen Mitteln löst sich die Substanz schon in der Kälte leicht, in Petroläther jedoch erst in der Wärme.

0,1520 g gaben 0,1129 g AgBr.

	Ber. für $C_{11}H_{11}O_2Br$	Gef.
Br	31,4	31,6

Zur Abspaltung von Bromwasserstoff kochte man das Bromderivat (8 g) mit Dimethylanilin, (40 g) $\frac{1}{2}$ Stunde am Steigrohr und ließ dann erkalten. Beim Ansäuern schied sich das 2,6-Dimethylchromon in Krystallen ab, die nach dem Waschen mit Schwefelsäure und Wasser aus niedrig siedendem Petroläther umkrystallisiert wurden.

Der Körper bildet glasglänzende, derbe Nadeln, schmilzt bei 102—103° und besitzt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie das Bromderivat.

0,17735 g gaben 0,4927 CO_2 und 0,09355 H_2O .

	Ber. für $C_{11}H_{10}O$	Gef.
C	75,8	75,8
H	5,8	5,9

4. Aufbau des 2,6-Dimethylchromanons aus o-Aceto-p-kresol.

Aus 5,5 g o-Aceto-p-kresolmethyläther (1 Molgew.), 7,4 g Essigsäureäthylester ($2\frac{1}{2}$ Molgew.) und 0,8 g granuliertem Natrium (1 Atomgew.) erhielt man in Befolgung der Vorschrift, die Bloch und v. Kostanecki¹⁾ für die Synthese des β -Methyl-3-oxychromons gegeben haben, ein zähflüssiges Öl, das zur Reinigung im Vakuum destilliert wurde. Unter 15 mm Druck ging das 5-Methyl-2-methoxybenzoylacetone,

ohne Vor- oder Nachlauf bei 182—183° als klares, gelbes Öl über.

0,2112 g gaben 0,5411 CO₂ und 0,1295 H₂O.

Ber. für C₁₁H₁₄O₃

Gef.

C 69,9

69,9

H 6,8

6,9

$d_4^{17,0} = 1,1196$. — $d_4^{20} = 1,118$. — $n_D^{17,0} = 1,57582$, $n_D^{20} = 1,58562$.

$n_D^{20} = 1,61562$ bei 17,9°. — $n_D^{20} = 1,5847$.

		M_a	M_D	$M_p - M_a$
Ber. für	$\{C_{11}H_{14}O_3\}''_{\frac{1}{2}}$ (206,11)	55,32	55,68	1,16
	$\{C_{11}H_{14}O_3O''\}_{\frac{1}{2}}$ (206,11)	56,34	56,72	1,24
	Gef.	60,90	61,75	3,40
E M für Diketon		+5,58	+6,07	+2,24
„ „ Ketoenol		+4,56	+5,03	+2,16
E Σ „ Diketon		+2,71	+2,95	+193 %
„ „ Ketoenol		+2,21	+2,44	+174 %

Die hohen Exaltationen beweisen, daß die Substanz zum größten Teil aus dem Ketoenol,

besteht; jedoch enthält sie daneben auch Diketon, wie ein Vergleich mit den spektrochemischen Konstanten

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 33, 472 (1900).

des Benzoylacetons und seiner Derivate erkennen läßt. Näheres soll darüber in anderem Zusammenhang mitgeteilt werden.

Um den Ringschluß herbeizuführen, kochte man die Verbindung 3 Stunden mit starker Jodwasserstoffsäure, trug darauf den Kolbeninhalt in eine Lösung von Natriumsulfit ein und behandelte das ausgeschiedene feste Produkt mit sehr verdünntem heißen Alkohol, wobei ein unlöslicher Rückstand blieb. Aus dem Filtrat fielen beim Erkalten Krystalle aus, die man mit warmer verdünnter Natronlauge und Wasser wusch und nach dem Trocknen aus niedrigsiedendem Petroläther umkrystallisierte. Durch ihren Schmelzpunkt, 102—103°, sowie durch die Mischprobe erwies sich die Substanz als identisch mit dem auf dem ersten Weg dargestellten 2,6-Dimethylchromon.

IV. o-Isobutenyl-p-kresylketon, 2,2,4-Trimethylchromanon und 3,3,4-Trimethyl-7-oxyhydrindon.

1. Synthese aus p-Kresolmethyläther und β,β -Dimethylacrylsäurechlorid.

Die erforderliche β,β -Dimethylacrylsäure wurde nach Barbier und Léser¹⁾ aus Mesityloxyd und Natriumhypochlorit gewonnen. Das Chlorid stellten wir, wie das Crotonylchlorid, durch Erwärmen von 3 Molgew. Säure mit 2 Molgew. Phosphortrichlorid auf dem Wasserbade und nachfolgende Rektifikation unter gewöhnlichem Druck dar. Die Ausbeute betrug 12 g aus 15 g Säure. Die Siedepunkte der einzelnen Präparate wichen etwas voneinander ab; beispielsweise siedete das eine bei 142° bis 146°, ein anderes bei 144—148°. Staudinger und Ott²⁾, die das Chlorid aus der Säure und Thionylchlorid bereiteten, geben 145—150° als Siedepunkt an.

Von den verschiedenen Kondensationsversuchen führen wir die folgenden drei als Beispiele an.

¹⁾ Bull. soc. chim. [3] **33**, 815 (1915).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1636 (1911).

1. Zu einer Lösung von 10,8 g p-Kresolmethyläther (1 Molgew.) in etwa dem 4fachen Volumen Schwefelkohlenstoff fügte man 10,5 g Dimethylacrylsäurechlorid (1 Molgew.) hinzu und darauf allmählich unter Umschütteln 11,8 g Aluminiumchlorid (1 Molgew.). Zuerst wirkte dieses nicht sichtbar ein, dann aber rief jeder Zusatz stürmisches Aufsieden hervor. Man erwärmte alsdann auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Gasentwicklung, destillierte den Schwefelkohlenstoff ab und erhitzte den Rückstand 1 Stunde auf dem Wasserbad. Um das harte Reaktionsprodukt mit Wasser und Salzsäure zersetzen zu können, mußte man gelinde erwärmen. Dann nahm man das entstandene Öl in Äther auf, schüttelte die Lösung mehrfach mit verdünnter Natronlauge durch, wusch mit Wasser nach und trocknete über Natriumsulfat. Nach dem Abdampfen des Äthers ging das hinterbliebene Öl unter 17 mm Druck bei 164—169° über; bei einer zweiten Destillation unter 15 mm Druck bei 160—165°, davon der größte Teil bei 163—165°. Die Ausbeute betrug 7 g.

Zur weiteren Verarbeitung setzte man das erhaltene gelbe Öl mit je 2 Molgew. Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung an. Über Nacht hatte sich nichts ausgeschieden; als man aber verdünnte Natronlauge zutropfen ließ, fiel ein krystallinischer Niederschlag aus, der zunächst auf Ton abgepreßt und dann aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Der Körper erwies sich als das *Semicarbazon* des 2,2,6-*Trimethylchromanons*.

0,20925 g gaben 30,75 ccm Stickgas bei 14° u. 761 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{17}O_2N_3$	Gef.
N	17,0	17,2

Die Substanz bildet feine, sternförmig verwachsene, weiße Nadelchen und schmilzt, wenn man mäßig rasch erhitzt, bei 199—200°. Bei raschem Erhitzen wird der Schmelzpunkt ein paar Grade höher gefunden.

Das alkalische Filtrat von diesem Semicarbazon

stumpfte man annähernd mit Salzsäure ab und säuerte es dann unter Eiskühlung und Umrühren allmählich mit verdünnter Essigsäure an. Es schied sich ein anfangs öliges Produkt aus, das bald erstarrte und nach dem Abpressen auf Ton erst aus Methylalkohol und dann aus Essigester umkrystallisiert wurde. So erhielt man den Körper in Form von seidenglänzenden Nadelchen, die bei 148—149° schmolzen.

Die Verbindung, die sich auch in Säuren löst, ist das durch Anlagerung von 1 Molekül Semicarbazid an das Isobutenylkresylketon entstandene β -Semicarbazido-*o*-isovalero-*p*-kresol. Die Daten der Analysen dieses Körpers werden an anderer Stelle mitgeteilt werden.

2. 12 g *p*-Kresolmethyläther (1 Molgew.) und 11,7 g β , β -Dimethylacrylsäurechlorid (1 Molgew.) wurden zuerst mit 13,15 g Aluminiumchlorid (1 Molgew.) und nach beendeter Hauptreaktion nochmals mit derselben Menge Chlorid versetzt. Der diesmal schließlich erhaltene Rückstand zersetzte sich im Gegensatz zu dem des ersten Versuchs mit Eis und Salzsäure stürmisch. Die ätherische Lösung des Reaktionsprodukts wurde nicht mit Natronlauge durchgeschüttelt, sondern nur über Natriumsulfat getrocknet und dann eingedampft. Nach kurzer Zeit begann das zurückgebliebene dunkelbraune Öl zu erstarren und verwandelte sich in eine Krystallmasse, der nur geringe Mengen von Öl anhafteten. Man verrieb die Substanz mit wenig eiskaltem Methylalkohol und krystallisierte sie dann aus niedrigsiedendem Petroläther um. Der Körper stellte sich bei der näheren Untersuchung (siehe unten) als das *o*-Isobutenyl-*p*-kresylketon heraus.

3. Verarbeitet wurden 32,9 g *p*-Kresolmethyläther, 32 g Dimethylacrylsäurechlorid und 72 g Aluminiumchlorid. Die Zersetzung der entstandenen Aluminiumdoppelverbindung mit Eis und Wasser verlief wie beim zweiten Versuch stürmisch. Das Rohprodukt der Reaktion, das mit Alkali nicht in Berührung gekommen war,

erstarrte wieder zum größten Teil, doch nicht so vollständig wie beim zweiten Versuch.

Um festzustellen, ob etwa neben dem monocyclischen ungesättigten Keton trotz der Abwesenheit von Alkali Trimethylchromanon entstanden sei, setzte man 2 g des ölig gebliebenen Teils des Rohprodukts mit der doppelt molekularen Menge Semicarbazid in der gebräuchlichen Weise an und ließ das Gemisch mehrere Tage bei gelinder Wärme stehen. Auf Zusatz von Natronlauge und Wasser schied sich ein klebriger Niederschlag ab, der nach dem Waschen mit Alkohol zwischen 250° und 260° schmolz und wahrscheinlich unreines Hydrazodicarbonamid war. Das alkalische Filtrat ließ bei starkem Verdünnen mit Wasser ein schmieriges Produkt ausfallen, das auf Zusatz von Lauge sich bis auf wenige Flocken wieder löste, also vermutlich der Hauptsache nach aus dem Anlagerungsprodukt des Isobutenyl-p-kresylketons bestand. Das Semicarbazon des Trimethylchromanons konnte nicht nachgewiesen werden; das bicyclische Keton hatte sich also offenbar nicht gebildet.

Um die Natur des ölig gebliebenen Anteils vom Rohprodukt der Reaktion festzustellen, destillierte man dessen Hauptmenge zunächst im Vakuum, wobei unter 13 mm Druck ein Vorlauf von 75—150° überging, dem der Hauptlauf von 152—155° folgte. Beide Fraktionen waren stark rot gefärbt. Im Siedekolben hinterblieb ein dunkles, übelriechendes Harz, das stark schäumte, aber auch bei höherer Temperatur nicht überging.

Man schüttelte nun den Vor- und Hauptlauf des Destillats vereint ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde mit 30 prozentiger Natronlauge durch, um etwa entstandene alkalilösliche Nebenprodukte auszuziehen. Gleichzeitig wurde dadurch alles noch in dem Öl enthaltene ungesättigte Keton in Trimethylchromanon übergeführt. Auf Zusatz von Äther schied sich eine feste weiße Masse ab, die abfiltriert und für sich untersucht wurde. Die ätherische Schicht wurde mehrfach mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt,

dann getrocknet, eingedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Unter 15 mm Druck ging ein Vorlauf von 100—145° über; die Hauptmenge destillierte bei 146—149°. Da beide Fraktionen noch stark gelb gefärbt waren, reinigte man sie über das Semicarbazon. Nach 3 tägigem Stehen schien die Umsetzung vollendet zu sein. Aus beiden Fraktionen wurde das bei 199° bis 200° schmelzende Semicarbazon des Trimethylchromanons sofort in reinem Zustand erhalten.

Halbstündiges Kochen mit mäßig konzentrierter Salzsäure (1:1) setzte aus dem Semicarbazon das Keton in Freiheit, das in ätherischer Lösung über Chlorcalcium getrocknet und dann im Vakuum rektifiziert wurde. Ohne Vor- und Nachlauf ging das nunmehr völlig reine 2,2,6-Trimethylchromanon unter 28—29 mm Druck bei 161—162° über.

0,1370 g gaben 0,3712 CO₂ und 0,0936 H₂O.

	Ber. für C ₁₁ H ₁₄ O ₂	Gef.
C	75,8	75,6
H	7,4	7,6

Der Körper ist ein ganz schwach gelblich gefärbtes Öl von angenehmem Geruch. Unter 20 mm Druck siedet er bei 152—153°. Seine sonstigen physikalischen Konstanten sind bereits in anderem Zusammenhang mitgeteilt worden.¹⁾

Die oben erwähnte in Äther unlösliche Substanz war ein Natriumsalz. Man löste es in warmem Wasser auf und fügte Salzsäure hinzu: es entstand eine milchige Emulsion, die sich rasch in glänzende Kryställchen verwandelte. Aus niedrigsiedendem Petroläther wurde der Körper in kleinen, derben, weißen Prismen gewonnen. Die Ausbeute war sehr gering.

Der Körper, der bei 67—68° schmilzt, gibt beim Verreiben mit 8 prozentiger Natronlauge einen Brei des schwer löslichen Salzes, das sich beim Verdünnen mit Wasser mit grünstichig gelber Farbe auflöst. Die wäß-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 52, 128 (1919).

rige oder alkoholische Lösung der Verbindung wird durch Eisenchlorid rein blau gefärbt. Das sind Eigenschaften, wie man sie auch bei anderen o-Oxyhydrindonen findet; es unterliegt daher keinem Zweifel, daß die Substanz das 3,3,4-Trimethyl-7-oxyhydrindon darstellt.

20,910 mg gaben 58,025 CO₂ und 14,180 H₂O.

	Ber. für C ₁₂ H ₁₄ O ₂	Gef.
C	75,8	75,7
H	7,4	7,6

Das *Semicarbazon* des Körpers scheidet sich im Laufe einiger Stunden aus der alkoholisch-wäßrigen Lösung der Komponenten aus und ist ohne weiteres rein. Aus Alkohol krystallisiert es in winzigen, haarfeinen Nadelchen. Langsam erhitzt schmilzt es bei 201—202° zu einer gelben Schmelze zusammen; gegen 200° färbt es sich bereits deutlich gelb. Auch beim Liegen am Licht nimmt es bald eine licht grünstichig gelbe Färbung an. In Eisessig ist die Substanz schon in der Kälte löslich, von Methyl- und Äthylalkohol wird sie erst in der Hitze reichlich aufgenommen.

0,1404 g gaben 12,6 ccm Stickgas bei 21° u. 746 mm Druck.

	Ber. für C ₁₈ H ₁₇ O ₂ N ₃	Gef.
N	17,0	17,1

2. Isobutenyl-p-kresylketon und Derivate.

Das *Isobutenyl-p-kresylketon* krystallisiert in glänzenden, schwefelgelben Prismen und langen Nadeln und läßt sich am besten aus niedrig siedendem Petroläther oder verdünntem Methylalkohol umkrystallisieren. In den übrigen gebräuchlichen organischen Mitteln ist es zu leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 50—50,5°; der Siedepunkt unter 15 mm Druck bei 159—160°

0,1742 g gaben 0,4830 CO₂ und 0,1181 H₂O.

	Ber. für C ₁₂ H ₁₄ O ₂	Gef.
C	75,8	75,6
H	7,4	7,6

Da es interessant war, die spektrochemischen Konstanten einer derartigen Verbindung kennen zu lernen,

wurde sie auch nach dieser Richtung hin untersucht, doch mußte auf die Bestimmung der Dispersion verzichtet werden, da die orangegelbe Farbe der Schmelze die Messung der H_β - und H_γ -Linie unmöglich machte.

$d_4^{20} = 1,0376$. — $n_D = 1,56280$, $n_D = 1,57187$ bei $53,8^\circ$.

	M_a	M_D
Ber. für $C_{12}H_{14}O'O''F_4$ (190,11)	54,70	55,08
Gef.	59,49	60,27
EM	+4,79	+5,19
$E\Sigma$	+2,52	+2,73

Die sehr hohe Exaltation des Brechungsvermögens stimmt gut zu der Konstitution des Körpers. Schon die hydroxylfreien ungesättigten Ketone vom Typus $C_6H_5-CO-CH=CH-R$ haben nämlich ein stark erhöhtes Brechungs- und Zerstreuungsvermögen, das durch den Zutritt der Hydroxylgruppe nach bekannten Regelmäßigkeiten eine weitere kräftige Steigerung erfahren muß.

Umlagerung. Verreibt man das ungesättigte Keton mit verdünnter *Natronlauge*, so geht es mit tiefgelber Farbe in die Lauge hinein, doch pflegt die Färbung schon vor vollständiger Lösung zu verblassen und nach kurzer Zeit ist alles in ein farbloses, alkaliumlösliches Öl, das 2,2,6-*Trimethylchromanon*, verwandelt. Ähnlich kann man den Verlauf der Umlagerung in Lösungen, die mit *Alkalien* versetzt sind, an dem Verblassen der ursprünglichen Farbe verfolgen und auf diese Weise feststellen, daß die einzelnen Basen je nach ihrer Stärke verschieden kräftig umlagernd wirken. Die Identität des Umlagerungsproduktes wurde bei all diesen und den weiter zu besprechenden Umlagerungsversuchen durch Überführung in dessen bei $199-200^\circ$ schmelzendes Semi-carbazon bewiesen. Dabei ist zu beachten, daß die Abscheidung dieses Produktes aus den in der gebräuchlichen Weise angesetzten Reaktionsgemischen erst nach etwa 8 Stunden zu beginnen pflegt, dann aber rasch zunimmt.

Als man 2 g Keton in 10 ccm einer Lösung von 3 g *Natrium* in 50 ccm *Methylalkohol* auflöste, behielt die

Flüssigkeit bei mehrtägigem Stehen ihre tief gelbrote Farbe bei. Trotzdem war wiederum Umlagerung eingetreten, denn das beim Eingießen in überschüssige verdünnte Essigsäure abgeschiedene Öl erwies sich als Trimethylchromanon.

Eine Lösung von 1 g Keton in 10 ccm absoluten Alkohol, die mit 4 Tropfen konz. *Salzsäure* versetzt worden war, ließ man einige Stunden unter Rückfluß sieden. Bei der Aufarbeitung ergab sich, daß alles in das Chromanon verwandelt worden war. Dagegen war eine Probe des Ketons, die in einer Mischung von Alkohol und verdünnter *Schwefelsäure* einige Wochen bei Zimmertemperatur gestanden hatte, unverändert geblieben, lagerte sich aber gleichfalls rasch um, als man die Lösung kochte.

Erhitzt man das Isobutenyl-p-kresylketon zum *Sieden*, so geht bei 277—278° ein Öl über, das sich schon durch seine blaß gelbliche Farbe deutlich von dem ursprünglichen, in geschmolzenem Zustand orangefarbigem Körper unterscheidet und reines Trimethylchromanon darstellt.

Dieses bicyclische Keton wurde auch erhalten, als man das ungesättigte Isomere mehrere Stunden mit *Diäthylanilin* kochte und darauf das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf überdestillierte. Als dagegen das ungesättigte Keton etwa 10 Stunden mit *Pyridin* gekocht worden war, wurde es unverändert zurückgewonnen.

Reduktion. In eine methyllalkoholische Lösung von 0,5 g Isobutenylkresylketon, die mit 0,1 g kolloidalem Palladium versetzt war, leitete man unter dauerndem Schütteln Wasserstoff ein. Schon nach kurzer Zeit war die Reaktion beendet. Man filtrierte nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure vom Palladium ab, dunstete das Filtrat ein und setzte das hinterbliebene farblose Öl mit Semicarbazid an. Über Nacht schieden sich kleine, drusenförmig verwachsene Krystalle aus, die ohne weitere Reinigung bei 204° schmolzen und auch in allen übrigen Eigenschaften mit dem Semicarbazon des *o-Isovalero-p-*

kresols übereinstimmten. Unmittelbarer Vergleich und Mischprobe bestätigten die Identität.

o-[β -Chlorisovalero]-*p*-*kresol*. Unter guter Kühlung leitete man in eine Lösung von 2 g des ungesättigten Ketons in 10 ccm Eisessig bis zur Sättigung Chlorwasserstoff ein und ließ das Gemisch darauf verschlossen 24 Stunden an einem kühlen Ort stehen. Auf Zusatz von Eis schied sich ein schwach gefärbter fester Körper ab, der aus Methylalkohol in rein weißen, derben Prismen krystallisierte.

Das β -Chlorisovalero-*p*-*kresol* schmilzt bei 53—55° und ist in den gebräuchlichen organischen Mitteln im allgemeinen leicht löslich:

0,1543 g gaben 0,0977 AgCl.		
Ber. für $C_{11}H_{16}O_2Cl$		Gef.
Cl	15,7	15,7

Als eine Probe dieses Körpers mit Natronlauge verrieben wurde, ging die Substanz zunächst mit tief gelber Farbe in Lösung, doch schied sich alsbald ein farbloses Öl ab, das mit Hilfe seines Semicarbazons als 2,2,6-Trimethylchromanon erkannt wurde.

o-[α,β -Dibromisovalero]-*p*-*kresol*. Zu einer Lösung des Isobutenyl-*p*-kresylketons in trockenem Schwefelkohlenstoff ließ man unter guter Kühlung das äquimolekulare Gewicht Brom im gleichen Mittel zutropfen. Die berechnete Menge wurde sofort ohne eine Spur von Bromwasserstoffentwicklung aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs blieb eine Krystallmasse zurück, die man erst mit Methylalkohol verrieb und dann aus niedrigsiedendem Petroläther umkrystallisierte.

Das *Dibromid* bildet feine, schwach gelbliche Nadelchen vom Schmelzp. 70—71° und ist in den meisten organischen Mitteln in der Kälte leicht löslich.

0,1891 g gaben 0,2036 AgBr.		
Ber. für $C_{11}H_{14}O_2Br_2$		Gef.
Br	45,7	45,8

Beim Verreiben mit verdünnter Natronlauge ging die Substanz, wie das oben beschriebene Monochlorderivat, für einen Augenblick mit gelber Farbe in Lösung; fast gleichzeitig schied sich aber ein Öl ab, das bald zum größten Teil erstarrte. Einen schmierig bleibenden Rückstand verrieb man mit Methylalkohol, fügte etwas Alkali hinzu und ließ einige Zeit stehen. Dabei erstarrte auch dieser Teil und konnte zusammen mit dem ersten Produkt zunächst aus Petroläther, darauf aus Methylalkohol umkrystallisiert werden. Der Schmelzp. $75-76^{\circ}$ und die Mischprobe zeigten an, daß der Körper identisch mit dem durch Bromierung des 2,2,6-Trimethylchromanons gewonnenen 3-Bromderivat (vgl. unten) war.

V. Chromanone, Chromone, Chromanole und Chromene.

1. Derivate des 6-Methylchromanons.

Eine Anzahl charakteristischer Verbindungen dieses Ketons ist bereits früher¹⁾ beschrieben worden. Nachzutragen ist das 3,3-Dibromderivat. Zu seiner Darstellung läßt man eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff — im Raumverhältnis 1:4 — langsam zu dem Keton, das im gleichen Mittel gelöst ist, zutropfen. Bis zu dem Augenblick, wo ein Molgewicht Brom zugefügt ist, kann man bei jedem Tropfen gut das Entstehen und Wiederverschwinden des Enolbromids beobachten; von da an ist keine primäre Krystallbildung mehr zu sehen, sondern das Brom wird lediglich unter Gasentwicklung aufgenommen. Sobald die doppelt-molekulare Menge Brom zugetropft ist, bleibt die Farbe des Broms dauernd bestehen. Nach dem Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs erstarrt der Rückstand schnell und kann aus hochsiedendem Petroläther umkrystallisiert werden.

Kleine, derbe, glasglänzende Prismen vom Schmelzp. $119-120^{\circ}$. Leicht löslich in Benzol, mäßig in kaltem Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol, schwer in Petroläther.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 47, 2585 (1914).

0,1644 g gaben 0,1937 AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_8O_3Br$,	Gef.
Br	50,0	50,1

Oxaminooxim des 6-Methylchromons. Eine Lösung von 1 g des Chromons in 9 ccm Alkohol wurde mit 6 ccm Wasser versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Über Nacht schied sich eine kleine Menge sehr gut ausgebildeter Prismen ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig oberhalb 270° schmolzen. Die Substanz wurde nicht weiter untersucht.

Auf vorsichtigen Zusatz von Säure fiel das Hauptprodukt der Reaktion aus, das von überschüssiger Mineralsäure wieder aufgenommen wurde und durch Ammoniak aus dieser Lösung abermals gefällt werden konnte. Der Körper besitzt somit basischen und sauren Charakter. Aus den meisten Lösungsmitteln scheidet sich dieses *Oxaminooxim* gallertartig ab, doch kann man es in Form von winzigen Prismen erhalten, wenn man es erst aus siedendem verdünntem und dann aus reinem Methylalkohol umkrystallisiert.

0,08155 g gaben 9,35 ccm Stickgas bei 17° und 763 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{12}O_3N_2$	Gef.
N	13,5	13,3

Bei $143\text{--}144^{\circ}$ schmilzt die Verbindung unter lebhaftem Aufschäumen und wird dann sofort wieder fest. Ob in dem so entstandenen Produkt etwa das normale Oxim des 6-Methylchromons vorliegt, haben wir nicht untersucht.

2. Derivate des 3,6-Dimethylchromanons.

Oxim. Eine wäßrig-alkoholische Lösung von 1,2 g des Chromanons, 1,5 g salzsaurem Hydroxylamin und ungefähr 2 g Ätznatron blieb einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Nach dem Verdünnen mit Wasser schied sich beim Ansäuern das Oxim in fester Form ab und wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert.

Weiß, glasglänzende, flache Nadeln und Prismen vom Schmelzp. $129\text{--}130^{\circ}$. In Benzol, hochsiedendem

Petroläther und Methylalkohol in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich.

0,1973 g gaben 12,9 ccm Stickgas bei 19° und 753 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{13}O_3N$	Gef.
N	7,3	7,4

p-Nitrophenylhydrazon. Eine alkoholische Lösung des Ketons wurde mehrere Stunden mit der dreifach molekularen Menge salzsauren *p*-Nitrophenylhydrazins gekocht. Nach dem Erkalten schieden sich bei längerem Stehen orangerote Krystalle ab, die man aus siedendem Methylalkohol unter Zusatz von etwas Wasser umkrystallisierte.

Kleine orangerote Kryställchen vom Schmelzp. 179°. Leicht löslich in kaltem Eisessig, in Benzol und Äther etwas schwerer. Wenig löslich in kaltem Methyl- und Äthylalkohol, leicht in der Hitze; unlöslich in Petroläther.

0,2562 g gaben 30,0 ccm Stickgas bei 11° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{17}O_3N_3$	Gef.
N	13,5	13,7

Oxim des 3,6-Dimethylchromons. Eine Mischung von 1,5 g Dimethylchromon, 1,35 g Hydroxylaminchlorhydrat und 3 g Ätzkali in 15 ccm Alkohol und 9 ccm Wasser kochte man auf dem Wasserbade und nahm alle 2 Stunden Proben heraus. Die Oximierung ging sehr langsam vor sich, denn nach 8 Stunden war noch bei weitem der größte Teil des Ketons unverändert. Die geringe Menge des entstandenen Oxims wurde aus dem alkalischen Filtrat durch Ansäuern gewonnen und aus Benzol umkrystallisiert.

Glänzende Prismen vom Schmelzp. 131—132°. Leicht löslich in kaltem Methyl- und Äthylalkohol; schwer in kaltem Eisessig, Äther und Benzol; unlöslich in Petroläther.

0,1092 g gaben 7,3 ccm Stickgas bei 17° und 751 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{11}O_4N$	Gef.
N	7,4	7,6

Der Körper ist in verdünnten Laugen und in starker Salzsäure löslich. Von verdünnten Mineralsäuren wird er nicht aufgenommen. Seine Lösung in gewöhnlicher verdünnter Natronlauge trübt sich beim Stehen bald und erstarrt zu einem Brei des schwerlöslichen Natriumsalzes.

3,4,6-Trimethylchromanol-(4). Zu einer aus 1,14 g Magnesium und 7,5 g Jodmethyl bereiteten absolut ätherischen Lösung von Magnesiumjodmethyl ließ man 8 g Dimethylchromanon in absolutem Äther tropfenweise fließen, wobei schwache Erwärmung eintrat. Das Reaktionsprodukt wurde mit eiskalter konzentrierter Salmiaklösung zersetzt, das Carbinol in ätherischer Lösung mit Natriumthiosulfat und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers erstarrte der Rückstand zu gut ausgebildeten Krystallen, die man mit niedrigsiedendem Petroläther verrieb und dann aus Benzol umkrystallisierte.

Derbe, glasglänzende, flache Prismen, die bei 123° bis 124° schmelzen. In den meisten gebräuchlichen organischen Mitteln schon in der Kälte leichtlöslich, in Petroläther und Benzol jedoch erst in der Hitze.

0,0804 g gaben 0,2218 CO_2 und 0,0612 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$	Gef.
C	75,0	75,2
H	8,4	8,5

3,4,6-Trimethyl- α -chromen. 3 g des eben beschriebenen Chromanols wurden zusammen mit der gleichen Gewichtsmenge Phosphorpentoxyd so lange — etwa 1 Stunde — auf dem Wasserbad erwärmt, bis sich über der glasigen Metaphosphorsäure eine durchsichtige flüssige Schicht gebildet hatte. Das Öl wurde abgegossen und im Vakuum destilliert, wobei es unter 13 mm Druck bei 137 — 138° überging. Bei einer nochmaligen Rektifikation lag der Siedepunkt des wasserhellen, dünnflüssigen Öls bei 135° bis 136° .

Ein anderes Präparat siedete unter 11,5 mm bei 133 — 135° .

- I. 0,2212 g gaben 0,6616 CO_2 und 0,1640 H_2O .
 II. 0,1572 g „ 0,4700 CO_2 „ 0,1168 H_2O .
 III. 0,2058 g „ 0,6152 CO_2 „ 0,1514 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$	I	II	III
C	82,7	81,6	81,5	81,5
H	8,1	8,3	8,3	8,2

Daß der Kohlenstoff regelmäßig zu niedrig gefunden worden ist, hat vermutlich seinen Grund in der leichten Oxydierbarkeit des Körpers, der sich schon bei kurzem Stehen in eine dicke, gallertartige Masse verwandelte. Auch im zugeschmolzenen Rohr trübte sich die Flüssigkeit bereits im Laufe von 24 Stunden.

3. Derivate des 2,6-Dimethylchromanons.

Oxim. Eine alkoholisch-wäßrige Lösung gleicher Gewichtsteile Dimethylchromanon und Hydroxylaminchlorhydrat wurde mit überschüssiger Natronlauge versetzt und bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wobei die anfangs gelbe Farbe in wenigen Minuten verblaßte. Als nach 2 Stunden mit Wasser verdünnt wurde, schieden sich glänzende Nadeln in reichlicher Menge ab; der Rest der Substanz wurde aus dem Filtrat durch Salzsäure gefällt.

Derselbe Körper entstand, als gleiche Mengen von Keton und salzsaurem Hydroxylamin ohne Alkali in alkoholischer Lösung gekocht wurden, doch verlief die Umsetzung viel langsamer, denn sie war bei Verarbeitung von 0,8 g Keton nach 7stündigem Kochen noch nicht beendet.

Das *Oxim* ist in Methyl- und Äthylalkohol leicht löslich, schwer in Benzol und Petroläther. Zum Umkrystallisieren eignet sich verdünnter Methylalkohol. Der Körper bildet derbe, glasglänzende, farblose Nadeln und schmilzt bei 135° .

0,1741 g gaben 11,3 ccm Stickgas bei 18° und 754 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$	Gef.
N	7,3	7,4

Phenylhydrazon. Versetzt man das Keton mit der äquimolekularen Menge frisch destilliertem Phenylhydrazin, einigen Tropfen Alkohol und dem eigenen Volumen Eisessig und läßt das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so erfolgt schon nach kurzer Zeit eine reichliche Krystallabscheidung. Kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade führt die Reaktion zu Ende; man kann auch von vornherein das Gemisch erwärmen. Zur Reinigung krystallisiert man den Körper aus Alkohol um.

Das **Phenylhydrazon** stellt im frischen Zustand fast weiße, derbe, glasglänzende Prismen dar, färbt sich aber bald gelb und weiter braun. Es schmilzt unter vorhergehendem Erweichen bei 133° . In Benzol ist es schon in der Kälte leicht löslich, in Methyl- und Äthylalkohol sowie Eisessig erst in der Hitze.

I. 0,1914 g gaben 0,5382 CO_2 und 0,1201 H_2O .

II. 0,1667 g „ 15,8 ccm Stickgas bei 22° u. 746 mm Druck.

	Ber. für	Gef.	
	$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{ON}_2$	I	II
C	76,6	76,7	—
H	6,8	7,0	—
N	10,5	—	10,5

Als die Verbindung dargestellt wurde, war die Natur der Stammsubstanz noch nicht mit Sicherheit erkannt; es mußte daher mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß die Substanz kein Hydrazon, sondern ein Pyrazolin sei, das aus einem ungesättigten Keton entstanden war. Reichliche Bildung von *Anilin* bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkoholisch-essigsaurer Lösung bewies, daß ein Phenylhydrazon vorlag.

p-Nitrophenylhydrazon. Dieser Körper entsteht rasch, sowohl in der Kälte wie in der Hitze, wenn man äquimolekulare Mengen von Keton und salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin in alkoholischer Lösung aufeinander einwirken läßt. Aus siedendem Benzol läßt sich die Substanz gut umkrystallisieren.

Orangerote, glänzende Nadelchen vom Schmelzp. 229° bis 230° . Unlöslich in Äther und Petroläther, schwer

löslich in Methyl- und Äthylalkohol, leicht in heißem Eisessig und Benzol.

0,1302 g gaben 15,6 ccm Stickgas bei 19° und 749 mm Druck.

Ber. für $C_{17}H_{17}O_3N_3$		Gef.
N	13,5	13,5

3, 3-Dibrom-2, 6-dimethylchromanon. Die Bromierung des Ketons wurde in der mehrfach beschriebenen Weise durchgeführt und lieferte nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs ein krystallinisches Produkt, das man mit niedrigsiedendem Petroläther erst verrieb und dann daraus umkrystallisierte.

Derbe, glasglänzende, weiße Prismen vom Schmelzpt. 100—101°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich, in Petroläther jedoch erst in der Wärme.

0,1994 g gaben 0,2259 AgBr.

Ber. für $C_{11}H_{10}O_2Br_2$		Gef.
Br	47,9	48,2

Oxim des 2, 6-Dimethylchromons. Der Versuch wurde in derselben Weise angesetzt wie der mit dem isomeren 3, 6-Derivat. Während aber bei jenem nach vielstündigem Kochen das Keton zum größten Teil unverändert zurückgewonnen wurde, blieb hier nach 24stündigem Stehen in der Kälte die Lösung beim Verdünnen mit Wasser klar, ein Zeichen dafür, daß alles Keton umgesetzt war. Man dunstete darauf die Hauptmenge des Alkohols ab, fällte das Oxim mit Salzsäure aus und krystallisierte es nach dem Trocknen aus Benzol um.

Feine, weiße, glasglänzende Nadelchen. Schmelzpt. 151—152°. Leicht löslich in Methyl-, Äthylalkohol, Äther und Eisessig schon in der Kälte, in Benzol erst beim Erhitzen, unlöslich in Petroläther.

0,0963 g gaben 6,35 ccm Stickgas bei 14° und 745 mm Druck.

Ber. für $C_{11}H_{11}O_2N$		Gef.
N	7,4	7,6

Im Gegensatz zum Oxim des 3, 6-Dimethylchromanons ist das Natriumsalz der Verbindung in verdünnter Natronlauge leicht löslich.

2,4,6-Trimethylchromanol-(4). Die Darstellung dieses Körpers verlief in derselben Weise wie die des isomeren 3,4,6-Derivates; nur war die Ausbeute besser.

Kleine weiße Prismen aus hochsiedendem Petroläther. Schmelzp. 89—90,5°. Leicht löslich in Äther Methyl-, Äthylalkohol und Eisessig, mäßig in Benzol, schwerer in Petroläther.

0,2011 g gaben 0,5522 CO₂ und 0,1525 H₂O.

	Ber. für C ₁₂ H ₁₆ O ₂	Gef.
C	75,0	74,9
H	8,4	8,5

2,4,6-Trimethyl- α -chromen. Die Substanz wurde wie das Isomere durch einstündiges Erwärmen gleicher Gewichtsteile von Trimethylchromanol und Phosphorpentoxyd auf dem Wasserbad gewonnen. Das Rohprodukt siedete unter 16 mm bei 128—129,5°. Es wurde darauf mit etwas Sodalösung geschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und nochmals rektifiziert.

Wasserhelles, leicht bewegliches Öl, das unter 25 mm Druck bei 138,5—139,5° siedet.

0,1752 g gaben 0,5307 CO₂ und 0,1234 H₂O.

	Ber. für C ₁₂ H ₁₄ O	Gef.
C	82,7	82,6
H	8,1	7,9

Die Verbindung ist wesentlich beständiger als das Isomere: daher wurden auch stimmende Werte bei der Verbrennung erhalten.

4. Derivate des 2,2,6-Trimethylchromanons.

Oxim. 1,4 g Keton, 1,5 g salzsaures Hydroxylamin und etwa 2 g Atznatron ließ man in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur stehen. Nach 15 Minuten war die gelbe Farbe der Lösung verschwunden, und als man nach 2 Stunden mit Wasser verdünnte, blieb die Flüssigkeit klar. Auf Zusatz von Salzsäure bildete sich eine milchige Emulsion, die rasch zu einem feinen, weißen Krystallpulver erstarrte. Das Rohprodukt wurde einmal aus Methylalkohol umkrystallisiert.

Gut ausgebildete, derbe, flache, glasglänzende Prismen, die bei 130—131° schmelzen. In Äther, Alkohol, Eisessig und Benzol schon in der Kälte leicht löslich, in Methylalkohol und Petroläther erst beim Erhitzen.

0,2098 g gaben 12,8 ccm Stickgas bei 18° und 752 mm Druck.

Ber. für $C_{12}H_{15}O_4N$

Gef.

N

6,8

6,9

p-Nitrophenylhydrazon. Wurde durch kurzes Kochen der Komponenten in verdünnter alkoholischer Lösung gewonnen.

Leuchtend orangerote, seidenglänzende Nadelchen aus siedendem Alkohol. Schmelzp. 202°. Leicht löslich in Eisessig, sowie in heißem Methyl-, Äthylalkohol und Benzol, schwer in Äther und Petroläther.

0,1390 g gaben 16,1 ccm Stickgas bei 19° und 751 mm Druck.

Ber. für $C_{18}H_{19}O_5N_3$

Gef.

N

12,9

13,1

3-Bromderivat. Trotz kräftigen Schüttelns wurde das Brom, das man zu einer Lösung des Ketons in Schwefelkohlenstoff tropfen ließ, anfangs nicht aufgenommen. Als man aber nach Zusatz der äquimolekularen Menge das Gemisch sich selber überließ, trat plötzlich eine stürmische Entwicklung von Bromwasserstoff ein und die Lösung wurde farblos. Den Verdunstungsrückstand krystallisierte man aus niedrigsiedendem Petroläther um.

0,1647 g gaben 0,1157 AgBr.

Ber. für $C_{11}H_{11}O_4Br$

Gef.

Br

29,7

29,9

3,3-Dibromderivat. Wurde in der gleichen Weise unter Anwendung der doppelten Menge Brom gewonnen.

Feine, sternförmig verwachsene, farblose Nadelchen aus niedrigsiedendem Petroläther. Schmelzp. 85°. Löslichkeitsverhältnisse ähnlich denen des Monobromderivates.

0,1747 g gaben 0,1874 AgBr.

Ber. für $C_{12}H_{12}O_4Br_2$

Gef.

Br

46,0

45,8