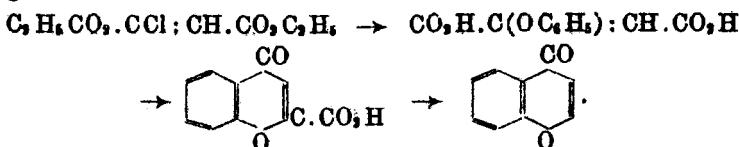


26. S. Ruhemann: Über die Bildung der Chromone.

(Eingegangen am 12. Januar 1920.)

Nachdem ich gefunden hatte¹⁾, daß die aus der Phenyl-propiolsäure entstehende β -Phenoxy-zimtsäure sowohl wie die in analoger Weise erhältlichen Homologen dieser Säure bequem in die Flavone übergeführt werden können, und daß auch andere aromatische Säuren der Acetylen-Reihe, wie die [4-Methoxy-1-naphthyl]-propiolsäure²⁾, sich in gleichem Sinne kondensieren lassen, lag es nahe, dasselbe Verfahren zur Synthese der Chromone zu verwerten. Der Stammkörper dieser Klasse von Verbindungen und einige seiner, im Benzolkern substituierten Homologen sind bereits früher³⁾, allerdings in schlechter Ausbeute, durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure erhalten worden. Diese Bildungsweise findet ihren Ausdruck durch folgendes Schema:



Inzwischen haben Simonis und Rennert⁴⁾ eine einfachere Methode zur Gewinnung der Chromone beschrieben, die auf der durch Phosphorpentoxid bewirkten Kondensation eines Gemenges von Phenolen und den Natrium-Verbindungen der Ester vom Typus des Acetessigesters beruht. Sie hat jedoch den Nachteil, daß die Ausbeute recht gering ist, und daß z. B. bei Anwendung von 50 g Phenol und 20 g Natrium-acetessigester nur 1.5 g 2-Methyl-chromon erhalten wurde.

Es wurde daher versucht, ausgehend vom β -Chlor-croton-säureester, die Chromone in ähnlicher Weise aufzubauen, wie die Flavone aus den aromatischen Säuren der Acetylen-Reihe. Das gelingt in der Tat, allein auch nach diesem Verfahren ist die Ausbeute sehr unbefriedigend.



Wie früher⁵⁾ gezeigt wurde, entsteht durch Einwirkung von Natrium-phenolat auf die stereomeren, aus Acetessigester erhältlichen

¹⁾ B. 46, 2188 [1913].²⁾ siehe voranstehende Mitteilung.³⁾ Soc. 77, 1184 [1900]; 79, 470, 918, 1185 [1901]; 81, 419 [1902].⁴⁾ B. 47, 2282 [1914].⁵⁾ Ruhemann und Wragg, Soc. 79, 1189 [1901]; siehe auch Authenrieth, A. 254, 240 [1889].

β -Chlor-crotonsäureester der Äthylester der β -Phenoxy-croton-säure, $\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{OC}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, der durch Alkali zu der Säure hydrolysiert wird. Auf Zusatz von Phosphorpentachlorid (6 g) zu der in trocknem Benzol suspendierten β -Phenoxy-croton-säure (5 g) tritt bei schwachem Erwärmen unter Salzsäure-Entwicklung Reaktion ein, und es entsteht eine gelbliche Lösung. Unter äußerer Kühlung mit Eis fügt man alsdann in kleinen Portionen Aluminiumchlorid (15 g); die Flüssigkeit, die sich tiefbraun färbt, wird nach ca. 20 Minuten auf Eis gegossen, dabei schlägt die Farbe in Gelb um. Man extrahiert darauf mit Äther, schüttelt die ätherisch-benzolische Schicht mit Natriumcarbonat und entfernt nach dem Trocknen mit Chlorcalcium Äther und Benzol durch Destillation. Das in geringer Menge zurückbleibende Öl erstarrt nach kurzer Zeit zu einer festen Masse, die aus Petroläther in farblosen, bei 72—73° schmelzenden Nadeln krystallisiert. Die Verbindung ist identisch mit dem zuerst von Bloch und v. Kostanecki¹⁾ erhaltenen 2-Methyl-chromon.

In derselben Weise lässt sich das 2,6-Dimethyl-chromon gewinnen. Den für diesen Zweck erforderlichen

β -*p*-Kresoxy-crotonsäureester,
 $\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$,

erhält man in derselben Weise wie den β -Phenoxy-crotonsäureester in der Form eines unter 14 mm Druck bei 152—153° siedenden, farblosen Öls.

0.2020 g Sbtr.: 0.5250 g CO_2 , 0.1330 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Ber. C 70.91, H 7.27.

Gef. • 70.88, • 7.31.

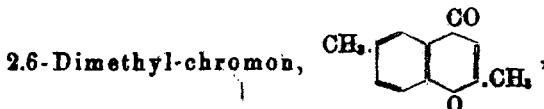
Bei der Verseifung des Esters mittels alkoholischen Kalis erleidet er eine teilweise Zersetzung unter Abscheidung von *p*-Kresol.

β -*p*-Kresoxy-crotonsäure. Nach erfolgter Hydrolyse wird der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und die trübe Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Äther geklärt. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure wird die organische Säure gefällt; sie wird kaum von Wasser aufgenommen, reichlich jedoch von Benzol und siedendem Alkohol und krystallisiert aus der alkoholischen Lösung in farblosen Nadeln. Beim Erhitzen zersetzt sie sich allmählich unter Gasentbindung; dabei tritt Erweichen ein, das ungefähr bei 145° beginnt; völlige Schmelzung erfolgt jedoch erst bei 159—160°.

¹⁾ B. 33, 1998 (1900).

0.2005 g Sbst.: 0.5060 g CO₂, 0.1130 g H₂O.
 C₁₁H₁₀O₂. Ber. C 68.75, H 6.25.
 Gef. > 68.82, > 6.26.

Das aus der Säure unter den oben für die Bildung des 2-Methyl-chromons angegebenen Bedingungen entstehende.



krystallisiert aus Petroläther (Sdp. 40–60°) in farblosen, bei 103–104° schmelzenden Prismen.

0.2080 g Sbst.: 0.5640 g CO₂, 0.1060 g H₂O.
 C₁₁H₁₀O₂. Ber. C 75.86, H 5.75.
 Gef. > 75.77, > 5.80.

Seine Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos und zeigt eine blaue Fluorescenz. Wie die anderen Chromone¹⁾, so wird auch das 2.6-Dimethyl-chromon von Salzsäure aufgenommen, und diese Lösung liefert auf Zusatz von Platinchlorid ein in orange-farbenen Prismen krystallisierendes Platinsalz, das beim Erhitzen dunkelt und bei 185° unter Zersetzung schmilzt.

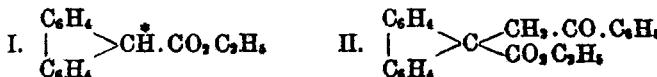
Für die Analyse wurde es mit konz. Salzsäure, alsdann mit Äther gewaschen und bei 100° getrocknet.

0.2400 g Sbst.: 0.0610 g Pt.
 (C₁₁H₁₀O₂)₂H₂PtCl₆. Ber. Pt 25.67. Gef. Pt 25.42.

37. S. Ruhemann: Über den Diphenylen-essigester.

(Eingegangen am 12. Januar 1920.)

Vor einigen Jahren haben W. Wislicenus und Mocker²⁾ gefunden, daß im Fluoren-9-carbonsäureester, der in der Formel I. angedeutete Wasserstoff durch Alkalimetalle vertretbar ist unter Bildung



von Metall-Derivaten, die sich mit organischen Halogenverbindungen leicht umsetzen lassen. Die so erhaltenen Ester werden bei der Hydrolyse in die entsprechenden Säuren umgewandelt, die ihrerseits beim Erhitzen Kohlensäure abspalten. Diese Zersetzung erfolgt teilweise schon beim Verseifen, in manchen Fällen, wie bei der Einwirkung

¹⁾ Ruhemann, Soc. 81, 419 (1902).

²⁾ B. 46, 2772 (1913).