

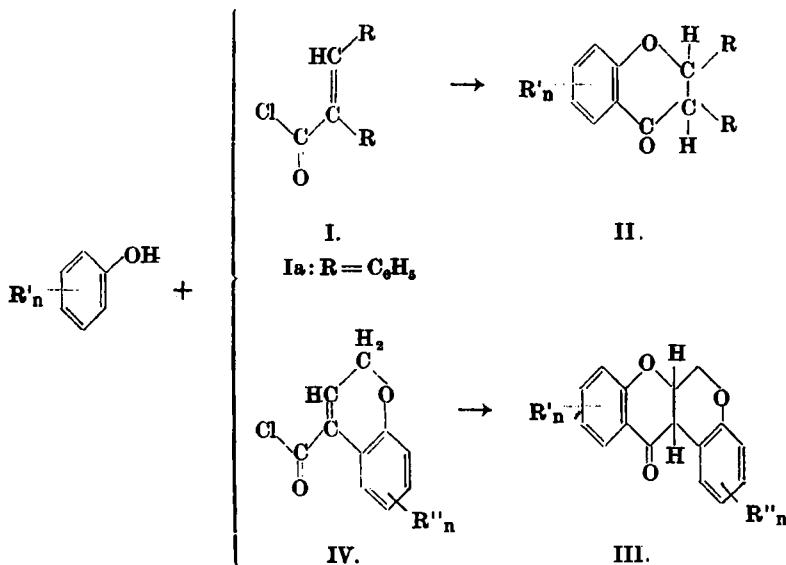
69. Hans A. Offe: Über das 7-Oxy-2,3-diphenyl-chromanon*).

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biochemie, Berlin-Dahlem, jetzt Tübingen.]

(Eingegangen bei der Redaktion der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 23. Februar 1945.)

Die Kondensation von α -Phenyl-zimtsäurechlorid mit Resorcin führte in Gegenwart von Aluminiumchlorid zu einer Reihe von Kondensationsprodukten — Estern, Chalkonen und einem Chromanon —, deren Konstitution ermittelt wurde. Aus den Ergebnissen wird gefolgert, daß sich α,β -disubstituierte Acrylsäuren mit Resorcin zu 2,3-disubstituierten Chromanonen kondensieren lassen.

Die Kondensation von Chloriden substituierter Acrylsäuren mit Phenolen und Phenol-Derivaten in Gegenwart von Friedel-Crafts-Katalysatoren führt bei geeigneter Wahl der Reaktionsbedingungen zu Chromanonen oder zu ihren Vorstufen, in denen der heterocyclische Ring nicht geschlossen ist, den Chalkonen. Je nachdem, ob die verwendete Acrylsäure in der β -Stellung einfach oder doppelt substituiert ist, gelangt man zu 2-mono- oder 2,2-disubstituierten Chromanonen¹⁾²⁾; bei Einhaltung bestimmter Bedingungen werden auch Cumaranone³⁾ und Dihydrocumarine³⁾ beobachtet. Die Leichtigkeit des Ringschlusses scheint von der Art der Substituenten abhängig zu sein. Es war nun von Interesse festzustellen, ob auch die Stellung der Substituenten



von Einfluß auf die Natur der entstehenden Stoffe ist; insbesondere sollte geprüft werden, ob sich aus α,β -disubstituierten Acrylsäuren (Typ I) die

*) Die Arbeit wurde am 1. Juli 1941 abgeschlossen.

¹⁾ K. W. und M. Rosenmund, Arch. Pharmaz. 1927, 308; B. 61, 2611 [1928].

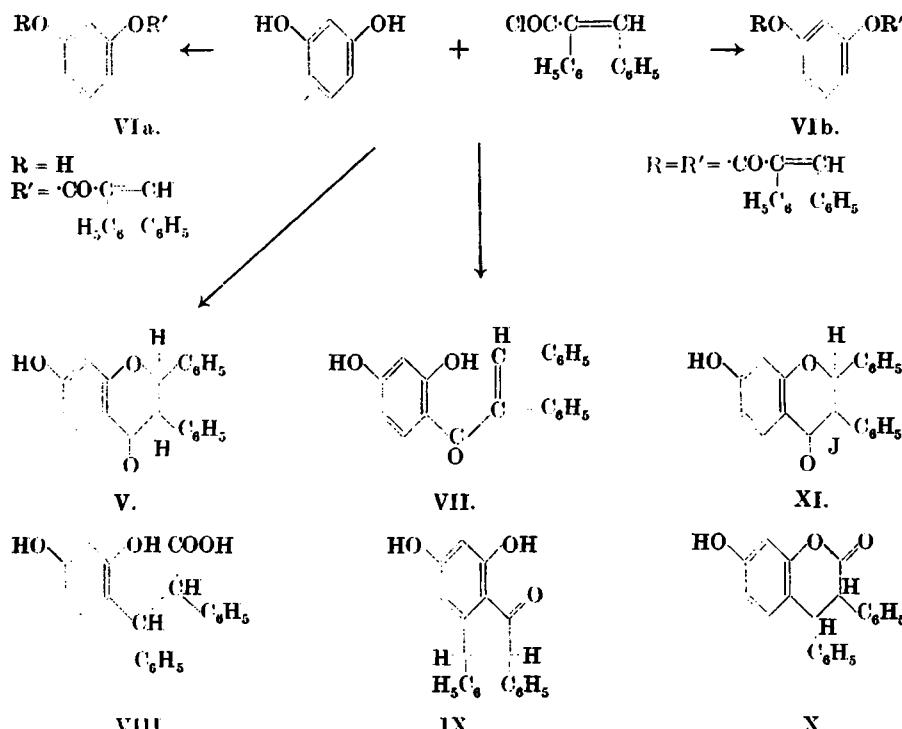
²⁾ W. John, P. Günther u. M. Schmeil, B. 71, 2637 [1938].

³⁾ K. von Auwers, A. 421, 1 [1920].

entsprechenden 2,3-disubstituierten Chromanone (II) gewinnen lassen. Die Lösung dieser Frage war deswegen von Bedeutung, weil sich gegebenenfalls so ein Weg zur Synthese des Chromano-chromanone-Gerüsts der ichthyotoxischen und insecticiden Rotenoide (III) aus Δ^3 -Chromen-carbonsäure-(4)-chloriden (IV) und Phenolen ergeben konnte, da ja die Chromencarbon-säuren des Typs IV ebenfalls als α,β -disubstituierte Acrylsäuren aufgefaßt werden können.

Zur Feststellung, ob α,β -disubstituierte Acrylsäurechloride (I) bei der Friedel-Crafts-Reaktion mit Phenolen Chromanone (II) liefern, wurde die leicht zugängliche α -Phenyl-zimtsäure (Typ Ia), vom Schmp. 172° als Modell einer α,β -disubstituierten Acrylsäure in Form ihres Chlorides mit Resorcin kondensiert.

Auf Grund der Angaben von Rosenmund¹⁾ wurde α -Phenyl-zimtsäure-chlorid (Ia) anfangs unter sehr milden Bedingungen (Temperatur nicht über 20°) mit Resorcin unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid umgesetzt. Bei diesem Versuch wurde als erstes Reaktionsprodukt nach längeren Stehenlassen der Lösung in sehr geringer Ausbeute ein Stoff der erwarteten Zusammensetzung $C_{21}H_{16}O_3$ vom Schmp. 220° isoliert, in dem tatsächlich das gesuchte 7-Oxy-2,3-diphenyl-chromanon (V) vorliegt.



Bei Versuchen, dieses Oxydiphenylchromanon in größerer Menge darzustellen, entstanden jedoch je nach Veränderung der Versuchsbedingungen vor-

nehmlich andere Produkte, vor allem zwei Stoffe vom gleichen Schmp. 161 bis 162°, von denen der eine sich als isomer mit dem Oxydiphenylchromanon $C_{21}H_{16}O_3$ erwies, während dem anderen die Formel $C_{38}H_{28}O_4$ zukommt. Als nun versucht werden sollte, die reichlichere Bildung des Oxydiphenylchromanons dadurch zu erzielen, daß Resorcin und α -Phenyl-zimtsäure mit Aluminiumchlorid in warmem Nitrobenzol zur Reaktion gebracht wurde, entstand bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Versuchsdauer ein dritter Stoff der erwarteten Zusammensetzung $C_{21}H_{16}O_3$ vom Schmp. 138°, der dadurch charakterisiert ist, daß er in mindestens zwei deutlich verschiedenen Modifikationen anfällt: In der Kälte kry stallisiert er in farblosen Nadeln, die sich bei längerem Stehen gelb färben; aus warmen Lösungen scheidet er sich in gelben Rhomben ab. Der Übergang einer Modifikation in die andere konnte auch unter dem Koflerschen Schmelz punkts-Mikroskop beobachtet werden, wo man im Gebiet zwischen 70° und 90° unter Trübung der Krystalle eine Gelbfärbung der Nadeln, oft von einem Ende durch den Krystall fortschreitend, wahrnimmt. Der Übergang von der farblosen in die gelbe Modifikation kann durch Umlösen rückgängig gemacht werden. Gelegentlich wurde auch bei reinen Krystallen ein Schmp. von 75° beobachtet.

Das gesuchte 7-Oxy-2,3-diphenyl-chromanon (V) vom Schmp. 220° wurde schließlich als Hauptprodukt der Reaktion in größeren Mengen erhalten, als Resorcin und α -Phenyl-zimtsäure mit Aluminiumchlorid in warmem Nitrobenzol bei längerer Reaktionsdauer umgesetzt wurden.

Die Konstitutionsermittlung der vier entstandenen Verbindungen wurde auf Grund folgender Überlegungen und Versuche getroffen:

Es bestanden die Möglichkeiten, daß sich Ester des Resorcins (VIa u.b), Chalkone (Typ VII), Chromanone (Typ V), Dioxyphenyl- α . β -diphenyl-propionsäuren (Typ VIII), Dioxy-diphenyl-indanone (Typ IX) und Diphenyl-dihydrocumarin-Derivate (Typ X) gebildet hatten. Für dergleichen Umsetzungen ungesättigter Säuren mit Aromaten sind Beispiele einfacherer Art aus der Literatur bekannt⁴⁾. Von vornherein waren aber alle Möglichkeiten auszuschließen, bei denen ein Substituent in den aromatischen Ring zwischen die beiden phenolischen OH-Gruppen tritt, denn wie aus den Bildungsweisen der sogen. γ -substituierten Resorcine bekannt ist, gelingt es im allgemeinen nicht, zwischen die beiden OH-Gruppen direkt (in γ -Stellung) Substituenten einzuführen. Sodann war es wenig wahrscheinlich, neben möglichen *cis*- auch *trans*-Isomere zu bekommen. Diese durch theoretische und Analogieschlüsse auszusondernden Fälle werden noch durch eine Reihe von Beobachtungen vermehrt, und dadurch wird der Kreis der in Betracht kommenden Möglichkeiten weiter eingeschränkt.

1) Der Stoff $C_{38}H_{28}O_4$ vom Schmp. 161–162° ist seiner Zusammensetzung nach aus 1 Mol. Resorcin und 2 Mol. Phenylzimtsäure unter Austritt von zwei Mol. Wasser entstanden. Seine Unlöslichkeit in wäßriger Natronlauge und das Ausbleiben einer Farbreaktion mit Eisenchlorid zeigt an, daß er keine freie phenolische Hydroxylgruppe mehr enthält; auch aus der Behandlung mit Essigsäureanhydrid in der Hitze geht er unverändert hervor. Da die Verbindung verseifbar ist und auch durch Umsetzung des Resorcins mit Phenylzimtsäure-

⁴⁾ R. Behn, Dtsch. Reichs-Pat., C 1898 I, 1223; J. Shinoda, C 1928 II, 1885; K. H. und M. Rosenmund, Arch. Pharmaz. 1927, 308; B. 61, 2611 [1928]; H. Simonis u. C. Lear, B. 59, 2908 [1926]; W. John, B. 71, 2637 [1938].

chlorid in Pyridin gewonnen werden kann, ist sichergestellt, daß es sich um den Resorcin-bis-[α -phenyl-zimtsäureester] (VIb) handelt.

2) Bei der Darstellung dieses Esters in Pyridin wurde folgende Beobachtung gemacht: Man erhält den Di-ester nur, wenn man das Reaktionsgemisch so aufarbeitet, daß man es in viel Wasser gießt, den sich bildenden Niederschlag absaugt und durch Umkristallisieren reinigt; entfernt man dagegen das Pyridin im Vakuum auf dem Wasserbad und kristallisiert den Rückstand um, so isoliert man einen Stoff vom gleichen Schmp. 161—162°, der sich mit dem einen der drei oben erwähnten, durch Kondensation von Resorcin mit α -Phenyl-zimtsäurechlorid unter der Einwirkung von Aluminiumchlorid erhaltenen Isomeren $C_{21}H_{16}O_3$ identisch erwies. Er hat schwach saure Eigenschaften und bildet bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid ein Monoacetat. Beim Verseifen liefert er α -Phenyl-zimtsäure zurück. Damit ist die Konstitution des Kondensationsproduktes $C_{21}H_{16}O_3$ vom Schmp. 161—162° als die eines Resorcin-mono-[α -phenyl-zimtsäureesters] (VIA) erwiesen.

Es hat den Anschein, daß zunächst der Di-ester sich bildet, der nur bei schonender Aufarbeitung gefaßt, aber schon durch Pyridin oder Pyridinhydrochlorid wieder zum Mono-ester verloren wird. Dies ist umso erstaunlicher, als der Di-ester bei 3-stdg. Kochen mit währ.-methanol. Natronlauge nur zum geringen Teil in Resorcin und α -Phenyl-zimtsäure gespalten wird, vollständig erst bei 1-stdg. Kochen mit methanol. Kalilauge.

Es interessierte, ob die gleichen Eigenschaften auch anderen Phenolestern der α -Zimtsäure zukommen. Hydrochinon wurde ebenfalls mit Phenylzimtsäurechlorid in Pyridin behandelt und der Versuch einmal durch Eingießen in Wasser, das andere Mal durch Abdestillieren des Pyridins im Vakuum auf dem Dampfbad aufgearbeitet. Ganz entsprechend wie bei den Resorcin-Derivaten entstand im ersten Falle der Hydrochinon-bis-[α -phenyl-zimtsäureester] $C_{38}H_{26}O_4$ (Schmp. 235°), beim Abdestillieren des Pyridins dagegen der Hydrochinon-mono-[α -phenyl-zimtsäureester] $C_{21}H_{16}O_3$ (Schmp. 183°).

3) Das Verhalten des in zwei Modifikationen krystallisierenden Kondensationsproduktes $C_{21}H_{16}O_4$ vom Schmp. 138° bzw. 75° legte es nahe, in ihm das dem 7-Oxy-2,3-diphenyl-chromanon entsprechende Chalkon VII zu vermuten. In währ. Natronlauge ist der Stoff mit starker Farbvertiefung nach orangegelb löslich, und mit Eisenchlorid liefert er eine intensive braunrote Farbreaktion. Sein Auftreten in zwei Modifikationen erinnert an das Verhalten des Benzal-desoxybenzoins; auch von diesem kennt man zwei Formen, die sich durch Farbe, Krystallform und Schmelzpunkt unterscheiden und die als Modifikationen oder *cis*- und *trans*-Formen, das Benzal-desoxy- und das Iso-benzal-desoxybenzoin, aufgefaßt werden⁵⁾. In Übereinstimmung mit der Konstitution als Chalkon steht vor allem der Befund, daß die Verbindung mit 1-proz. alkohol. Salzsäure in das oben als Hauptprodukt der Reaktion angestrebte Kondensationsprodukt $C_{21}H_{16}O_4$ vom Schmp. 220° übergeht, für das im folgenden die Konstitution des Oxydiphenylchromanons V bewiesen wird.

4) Nachdem für das Hauptprodukt der Kondensation $C_{21}H_{16}O_4$ vom Schmp. 220° die Konstitution als Ester ausgeschlossen ist und die einer substituierten Triphenylpropionsäure wegen der Unlöslichkeit in Hydrogencarbonat-Lösung

⁵⁾ H. Stobbe u. K. Niedenzu, B. 34, 3897, 3900 [1901]; A. Klages u. F. Tetzner, B. 35, 3965 [1902]; J. Thiele u. P. Ruggli, A. 393, 71 [1912].

nicht in Frage kommt, blieb zwischen einem Chromanon- (V), Indanon- (IX) und Dihydrocumarin-Derivat (X) zu entscheiden. Die Entstehung eines Indanons wäre schwer verständlich und wird durch den Befund ausgeschlossen, daß das Kondensationsprodukt bei der Behandlung mit heißem Essigsäureanhydrid-Natriumacetat nur ein Monoacetat bildet. Gegen das Vorliegen einer Dihydrocumarin-Struktur aber spricht seine Bildung aus dem Chalkon (VII) ohne Wasserverlust. Von weiteren Eigenschaften sei erwähnt, daß es sich in währ. Natronlauge unter Gelbfärbung löst, nicht dagegen in warmer Hydrogencarbonat-Lösung; mit Diazomethan liefert es einen Monomethyläther. Aus viel Petroläther krystallisiert es in körnigen Krystallen, aus Alkohol in stark lichtbrechenden, wohlausgebildeten Krystallen von der Gestalt kleiner Pyritkörner mit rhombischen Begrenzungsfächen.

Die Chromano-chromanoine der Rotenoidgruppe (III), denen das 7-Oxy-2,3-diphenyl-chromanon in der Substitution an C²—C³ des Chromanons entspricht und für die es als Modell dienen sollte, zeigen ein typisches Verhalten gegen Jod. Rotenon liefert z. B. mit Jod und Natriumacetat über ein Monojod-Substitutionsprodukt das Dehydrorotenon⁶⁾. Als wir unter den gleichen Bedingungen Jod auf unser Chromanon einwirken ließen, entstand ebenfalls ein in wohl ausgebildeten Würfeln krystallisierendes farbloses Monojod-Derivat, das sich jedoch nicht mit Zink und Essigsäure oder durch Kochen mit Pyridin in ein entsprechendes Chromon überführen ließ. Aus Analogiegründen glauben wir, diesem Stoff die Konstitution eines 7-Oxy-2,3-diphenyl-3-jod-chromanons (XI) zuschreiben zu dürfen, wenn auch weitere Beweise für diese Formulierung nicht gesucht wurden.

Nachdem somit festgestellt war, daß bei gelinder Einwirkung von Aluminiumchlorid auf das Gemisch von Resorcin und Phenylzimtsäurechlorid die beiden Resorcinatester, bei etwas stärkerer das Chalkon, unter energischen Bedingungen das Chromanon entstehen, schien es reizvoll, diese Reihenfolge auch von den Zwischenstufen aus zu verfolgen. So ist zu erwarten, daß der Resorcin-mono-[α-phenyl-zimtsäureester] (VIa) unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid eine Friesche Verschiebung erleidet und in das Chalkon VII bzw. das Chromanon V übergeht. Das ist in der Tat der Fall; so wurde durch Erhitzen des Mono-esters mit Nitrobenzol und Aluminiumchlorid neben Phenylzimtsäure aus dem Neutralteil das Chromanon V isoliert. Der Übergang des Chalkons VII als weitere Zwischenstufe in das Chromanon V ist schon beschrieben worden.

Aus diesen Versuchen und Beobachtungen geht hervor, daß auch α,β-substituierte Acrylsäuren als Chloride mit Phenolen unter Bildung von Chalkonen und Chromanonen reagieren können.

Hrn. Prof. A. Butenandt danke ich für die Förderung dieser Untersuchungen.

Beschreibung der Versuche.

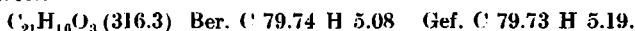
α-Phenyl-zimtsäure wurde nach R. Stoermer und G. Voht⁷⁾ durch 8-stdg. Erwärmen auf 160° von phenylessigsaurer Natrium (10 g) mit Benzaldehyd (6.2 g) und

⁶⁾ A. Butenandt, A. 464, 253 [1928].

⁷⁾ A. 409, 37 [1915].

Essigsäureanhydrid (23 g) erhalten. Nach Fällung mit Wasser, Trocknen und Umkristallisieren aus Petroläther im Soxhlet-Apparat war der Schmp. 172°. Aus dem wäßr. Filtrat schied sich beim Ansäuern mit Salzsäure die Allo-Säure vom Schmp. 141° ab.

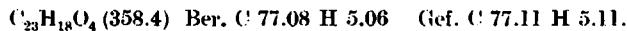
Resorcin-mono-[α -phenyl-zimtsäureester] (VIa): a) 1.9 g Aluminiumchlorid werden in 10 ccm Nitrobenzol gelöst und mit einer Lösung von 1 g Resorcin in 10 ccm Nitrobenzol gemischt. Gleichzeitig wird aus α -Phenyl-zimtsäure (2 g) mit Phosphorpentachlorid in Äther das Säurechlorid bereitet und dieses nach dem Abdestillieren des Äthers in Nitrobenzol (10 ccm) gelöst. Beide Lösungen werden vereinigt, gut verschlossen 2 Tage aufbewahrt, auf Eis-Salzsäure gegossen, ausgeäthert, das Äther-Nitrobenzol-Gemisch mit Wasser gewaschen, der Äther abdestilliert und das Nitrobenzol mit Wasserdampf abgeblasen. Der Rückstand wird in Äther aufgenommen, die äther. Lösung mit Natriumcarbonat gewaschen, getrocknet und eingedampft. Aus der Natriumcarbonat-Lösung wird Phenylzimtsäure zurückgewonnen. Der Neutralteil wird in wenig Benzol aufgenommen und mit Petroläther versetzt; es krystallisieren feine Nadelchen, die, aus Benzol + Petroläther oder Benzol umgelöst, den Schmp. 162° zeigen. Misch-Schmp. mit dem Bis- α -phenyl-zimtsäureester des Resorcins 140°. Leichtlöslich in Benzol und Aceton, schwerer in Äther, schwer in Petroläther, leichtlöslich in Natronlauge und heißer Natriumcarbonat-Lösung, unlöslich in kalter Natriumcarbonat- und heißer Hydrogencarbonat-Lösung; keine Eisenchlorid-Reaktion. Aus der 1 Stde. erhitzten Lösung in 10-proz. Natronlauge wird beim Ansäuern reichlich Phenylzimtsäure vom Schmp. und Misch-Schmp. 172° zurückgewonnen.



b) Phenylzimtsäurechlorid (aus 2 g Phenylzimtsäure mit Thionylchlorid dargestellt) und Resorcin (1 g) werden in trockenem Pyridin gelöst. Unter gelinder Erwärmung färbt sich die Flüssigkeit rot. Nach 12-stdg. Stehenlassen wird das Pyridin auf dem Dampfbad i. Vak. entfernt, der Rückstand mit Äther + wäßr. Salzsäure aufgenommen, die Ätherlösung mit Wasser und Hydrogencarbonat gewaschen, getrocknet und eingedunstet. Nach dem Umlösen des Rückstandes aus Benzol wird der Mono-ester vom Schmp. 161 — 162° erhalten; der Misch-Schmp. mit dem Bis- α -phenyl-zimtsäureester vom Schmp. 161° liegt bei 140°; Ausb. 53% (1.5 g), weitere Mengen aus den Mutterlaugen.

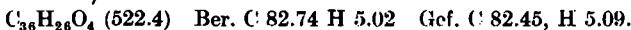
Der Ester wird beim $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen in Nitrobenzol in Ggw. von gleichen Gewichtsmengen Aluminiumchlorid tiefbraun. Nach 1-tätig. Stehenlassen und Aufarbeiten kann neben Phenylzimtsäure 7-Oxy-2,3-diphenyl-chromanon (s.u.) gewonnen werden.

Monoacetat des Esters: Bei Behandlung des Resorcin-mono-phenyl-zimtsäureesters mit überschüss. Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad entsteht das Monoacetat, das nach dem Fällen mit Wasser, Abstumpfen der Essigsäure mit Natriumcarbonat und Filtrieren aus Alkohol in Blättchen oder Nadeln vom Schmp. 113° krystallisiert. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer löslich in kaltem Alkohol und Methanol.



Resorcin-bis-[α -phenyl-zimtsäureester] (VIb): a) 2 g Phenylzimtsäure werden in 150 ccm Äther gelöst und mit 1.9 g Phosphorpentachlorid versetzt; nach beendeter Reaktion wird der Äther abdestilliert. Der Rückstand wird in 10 ccm Nitrobenzol aufgenommen und mit einer Mischung

aus 1 g Resorcin und 1.9 g Aluminiumchlorid (in je 10 ccm Nitrobenzol gelöst) vereinigt. Es tritt geringe Erwärmung ein, die Mischung bleibt 48 Stdn. verschlossen stehen, wird sodann auf Eis-Salzsäure gegossen und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Eindampfen der äther. Lösung wird das Nitrobenzol mit Wasserdampf abgeblasen, der Rückstand erneut in Äther aufgenommen und nach dem Entfernen des Äthers mit Benzol ausgekocht. Die in Benzol löslichen Anteile krystallisieren beim Versetzen mit Alkohol als Nadelchen. Schwer löslich in Alkohol und Petroläther, unlöslich in Natronlauge; keine Eisenchloridreaktion. Nach dem Umlösen aus Alkohol oder Benzol + Petroläther Schmp. des Di-esters 161—162°; Misch-Schmp. mit dem Mono-ester (Schmp. 161—162°) bei 140°.



b) Phenylzimtsäurechlorid aus 2 g Phenylzimtsäure wird in 10 ccm trocknem Pyridin gelöst und die Lösung langsam unter Vermeidung einer Erwärmung über 20° zu einer Lösung von 2 g Resorcin in 5 ccm Pyridin gegeben. Nach 2 Stdn. wird das Gemisch langsam in 100 ccm Wasser gegossen. Die Lösung wird von der entstandenen Fällung dekantiert, der halbfeste Rückstand mit Wasser gewaschen, im Luftstrom getrocknet, mit kaltem Aceton digeriert und filtriert. Nach dem Auswaschen mit Äther auf der Nutsche farblose Krystalle vom Schmp. 155°; Misch-Schmp. mit dem Di-ester 155—160°, mit dem Mono-ester 135—140°. Nach dem Umlösen aus Alkohol Schmp. 161°.

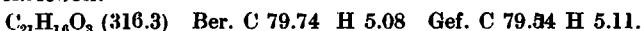
Beim Erhitzen des Di-esters (101 mg) mit 5 ccm 5-proz. methanol. Kalilaufe auf dem Wasserbad (2 Stdn.) tritt unter anfänglicher Grün-, dann Rotfärbung Lösung ein. Nach dem Verdünnen mit währ. Salzsäure, Filtrieren des ausgeschiedenen Niederschlags und Waschen mit 100 ccm warmem Wasser hinterbleiben 64 mg (74% d. Th.) Phenylzimtsäure vom Schmp. 165°. Bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid wird der Ester weder in Äther (6 Stdn., 20°) noch in Petroläther (1 Stde., 80°) verändert.

Benzal-2,4-dioxy-desoxybenzoin (VII): Das Chlorid aus 2 g Phenylzimtsäure wird in 30 ccm Nitrobenzol gelöst und mit einer Lösung von 1 g Resorcin in 20 ccm Nitrobenzol vernischt. Diese Mischung wird auf dem siedenden Wasserbade mechanisch gerührt und langsam mit 1.2 g Aluminiumchlorid versetzt. Nach ½-stdg. weiterem Rühren auf dem Wasserbade und 3-stdg. Abkühlen wird die Lösung in Eis-Salzsäure gegossen und eingedampft. Die hinterbliebene Nitrobenzollösung wird mit Wasserdampf vom Nitrobenzol befreit, der Rückstand wieder in Äther aufgenommen, mit Wasser und Hydrogencarbonat gewaschen und getrocknet. Der orangerote Rückstand der äther. Lösung wird mit Petroläther ausgekocht. Aus den Extrakten kristallisiert bei langsamem Verdunsten das Benzal-2,4-dioxy-desoxybenzoin rosettenförmig in langen, rechteckig begrenzten, farblosen Nadeln, die, aus Benzol umgelöst, den Schmp. 143° zeigen. Gelegentlich wird auch ein Schmelzen bei 75° beobachtet. Beim Erhitzen über 80° wird der Stoff gelb, oft ohne zu schmelzen (Kofler-Mikroskop). Die gelbe Modifikation fällt gelegentlich auch aus der Lösung an; sie kristallisiert in kleinen Rhomben. Schmp. 139° (korrig., Kofler-Mikroskop). Der Stoff gibt mit Eisenchlorid eine rotbraune Farbreaktion, löst sich dunkelgelb in währ. Natronlauge und Natriumcarbonat-, nicht in Natriumhydrogencarbonat-Lösung, ist schwerlöslich in Petroläther, umlösbar aus Benzol und leichtlöslich in Äther.

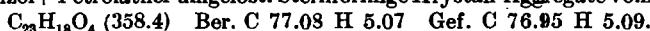
7-Oxy-2,3-diphenyl-chromanon (V): a) 2 g Phenylzimtsäure werden in 50 ccm Äther mit 1.9 g Phosphorpentachlorid versetzt. Der Äther

wird nach gutem Schütteln nach 1 Stde. von wenig Ungelöstem dekantiert und mit 10 ccm Nitrobenzol versetzt. Sodann werden der Lösung 2 g (1.67 Mol.) frisch sublimiertes Aluminiumchlorid und eine Lösung von 1 g Resorcin in 7 ccm Nitrobenzol zugefügt. Nach 48-stdg. Stehenlassen wird auf Eis-Salzsäure gegossen, ausgeäthert, die äther. Lösung mit Wasser gewaschen und eingedampft. Das Nitrobenzol wird mit Wasserdampf abgeblasen, das Wasser dekantiert und der getrocknete Rückstand gut mit Petroläther ausgekocht. Aus dem Petroläther krystallisiert nach dem Konzentrieren das 7-Oxy-2,3-diphenyl-chromanon; aus Alkohol fällt es in stark lichtbrechenden Körnern mit rhombischen Begrenzungsfächen, aus Aceton + Wasser in breiten Nadeln vom Schmp. 218—220° an. Es ist in der Kälte schwerlöslich in Alkohol, Äther, Petroläther, Benzol, Chloroform, Essigester, leichtlöslich in Aceton und kalter verd. Natronlauge (Gelbfärbung), unlöslich in Natriumhydrogencarbonat-Lösung und gibt keine Farbreaktion mit währ. oder alkohol. Eisenchlorid-Lösung.

b) Das aus 5 g Phenylzimtsäure bereitete Säurechlorid wird in 50 ccm Nitrobenzol gelöst und mit einer Lösung von 2.5 g Resorcin in 50 ccm Nitrobenzol gemischt. Dazu kommen unter mechanischem Rühren und Erwärmen auf dem Dampfbad nach und nach 3 g Aluminiumchlorid und weitere 50 ccm Nitrobenzol. Das Reaktionsgut wird 3 Std. in der Hitze gehürt, nach dem Abkühlen auf Eis + Salzsäure gegossen und die währ. Salzsäure von der Nitrobenzolphase abgetrennt, die nach dem Verdünnen mit Äther und 3-maligem Waschen mit Wasser mit verd. Natronlauge gründlich ausgezogen wird. Die alkal. Lösung wird angesäuert und ausgeäthert, die ätherische Lösung mit verd. Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und eingedampft. Es hinterbleibt 7-Oxy-2,3-diphenyl-chromanon vom Schmp. 220°. Seine vorteilhafte Darstellung mit Flußsäure wird in der nachfolgenden Mitteilung⁸⁾ beschrieben.



Acetat: 98 mg Oxydiphenylchromanon werden mit 5 ccm Essigsäureanhydrid 1 Stde. auf dem Dampfbad erhitzt. Nach dem Eingießen in Wasser wird die entstandene krümelige Massa abgesaugt und aus Aceton + Wasser, Aceton + Petroläther und aus Benzol + Petroläther umgelöst. Sternförmige Krystall-Aggregate vom Schmp. 170°



Methyläther: a) Das mit Thionylchlorid aus 1.9 g Phenylzimtsäure hergestellte Säurechlorid wird in Nitrobenzol gelöst und zu einer Lösung von 1.8 g Resorcin-monomethyläther und 2 g Aluminiumchlorid in Nitrobenzol unter Eiskühlung gegeben. Nach 14-stdg. Stehenlassen wird in Eis + Salzsäure gegossen und das Nitrobenzol mit Wasserdampf abgeblasen. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wird in Alkohol aufgenommen und die mit Wasser verd. Lösung ausgeäthert. Der stark eingeengte Ätherextrakt wird mit Petroläther ausgekocht. Aus dem Rückstand der Petroläther-Lösung destilliert bei 120°/15 Torr Resorcin-monomethyläther, bei 250—275°/15 Torr ein Öl, das beim Verreiben mit Äther krystallisiert. Durch Umlösen aus Alkohol erhält man quadratische Tafelchen vom Schmp. 175—176° und dem Misch-Schmp. mit Phenylzimtsäure 148°. Der Stoff ist unlöslich in Petroläther, Natronlauge und Natriumcarbonat-Lösung, sehr schwer löslich in Äther, schlecht löslich in Alkohol und Methanol. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit anfangs gelber, später verblassender Farbe. Unter dem

⁸⁾ H. A. Offe u. W. Barkow, B. 80, 458 [1947].

Schmelzpunktsmikroskop werden die Schmelzpunkte 171°, 176°, 185°, 195° sowie zwei Krystallformen, rechteckige und rhombische Plättchen, beobachtet.



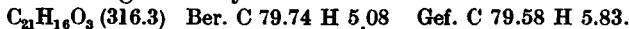
b) Die äther. Lösung von 40 mg Oxydiphenylchromanon wird mit äther. Diazo-methan-Lösung versetzt und nach anfänglichem Erwärmen 2 Tage verschlossen stehen gelassen. Nach Entfernen des Äthers und Umlösen erhält man den Methyläther vom Schmp. 170—172° bzw. 175—177°.



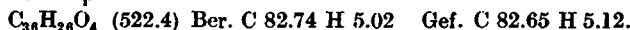
7-Oxy-2,3-diphenyl-3(?) -jod-chromanon-(4): 0.7 g Natriumacetat in 35 ccm Alkohol werden mit 0.5 g Oxydiphenylchromanon auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt und innerhalb 10 Min. mit einer Lösung von 0.4 g Jod in 15 ccm Alkohol versetzt. Die Jodfarbe verschwindet anfangs rasch; am Ende bleibt, auch nach längerem Kochen ($\frac{1}{2}$ Stde.), eine blaßgelbe Färbung bestehen. Der Alkohol wird zur Hälfte abdestilliert, sodann die Lösung heiß tropfenweise mit Wasser versetzt. Das jodierte Chromanon kristallisiert nach dem Umlösen aus Methanol oder Aceton+Wasser in Würfeln vom Schmp. 208° (corr., Kofler-Mikroskop). Schwerlöslich in Benzol, Aceton, Methanol, leichter in Essigester; Ausb. 391 mg.



Hydrochinon-mono-[α -phenyl-zimtsäureester]: Phenylzimtsäurechlorid (aus 2 g Phenylzimtsäure mit Thionylchlorid) in 5 ccm Pyridin gelöst, werden langsam unter Vermeidung einer Erwärmung über 20° in eine Lösung von 2 g Hydrochinon in 5 ccm Pyridin gegossen. Nach 1-tätig. Stehenlassen wird das Pyridin im Vak. abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Nach dem Waschen mit Salzsäure, Natriumcarbonat und Wasser sowie dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt der Ester, der zunächst aus viel Benzol, dann aus Aceton + Wasser umgelöst wird. Schmp. 183°; schwer löslich in kalter 10-proz. Natronlauge. Liefert beim Erwärmen mit währ. Natronlauge Phenylzimtsäure.



Hydrochinon - bis-[α -phenyl - zimtsäurester]: Phenylzimtsäurechlorid wird wie im vorstehenden Beispiel mit Hydrochinon zur Reaktion gebracht. Nach dem Eingießen in Wasser wird der halbfeste Niederschlag mit Aceton + Wasser (1 : 1) verrührt, filtriert und aus Benzol, dann Aceton + Wasser umgelöst: 1.77 g Di-ester vom Schmp. 235°, aus dem Filtrat 1.1 g Mono-ester vom Schmp. 183°.



^{a)} Die Unstimmigkeit zwischen dem ber. und gef. Jodwert kann z. Zt. infolge des durch die Kriegsergebnisse eingetretenen Verlusts der Substanz und der Analysenunterlagen nicht aufgeklärt werden.