

6-Hydroxy-7-propionyl-3-methyl-5-äthyl-cumaron (VIk): Durch Decarboxylierung der Keto-cumarilsäure IVk. Gelbliches Pulver vom Schmp. 64--65°.

$C_{14}H_{16}O_3$ (232.3) Ber. C 72.41 H 6.94 Gef. C 72.10 H 6.5

6-Hydroxy-7-butyryl-3-methyl-5-äthyl-cumarilsäure (IVI): Durch Friessche Verschiebung aus 6-Butyryloxy-3-methyl-5-äthyl-cumarilsäure (III l). Gelbliche Nadeln vom Schmp. 223° (Zers.) (aus Eisessig).

$C_{16}H_{18}O_5$ (290.3) Äquiv.-Gew. (Silbersalzmethode) 288.3

6-Hydroxy-7-butyryl-3-methyl-5-äthyl-cumaron (VI l): Durch Decarboxylierung der Keto-cumarilsäure IV l. Gelbliche Nadeln vom Schmp. 57° (aus Äthanol).

$C_{15}H_{18}O_3$ (246.3) Ber. C 73.28 H 7.32 Gef. C 73.00 H 7.10

6-Hydroxy-7-benzoyl-3-methyl-5-äthyl-cumarilsäure (IVm): Durch Friessche Verschiebung aus 6-Benzoyloxy-3-methyl-5-äthyl-cumarilsäure (III m). Gelbe Nadeln vom Schmp. 246° (Zers.) (aus Eisessig).

$C_{19}H_{16}O_5$ (324.3) Äquiv.-Gew. (Silbersalzmethode) 322.4

6-Hydroxy-7-benzoyl-3-methyl-5-äthyl-cumaron (VI m): Durch Decarboxylierung der Keto-cumarilsäure IV m. Schmp. 60°.

$C_{18}H_{16}O_3$ (280.3) Ber. C 77.12 H 6.00 Gef. C 76.89 H 5.92

NARSINH MULJIBHAI SHAH und PARMANAND MAGANLAL SHAH

Synthese einiger Furano-chromone

Aus dem Department of Chemistry, St. Xavier's College, Ahmedabad-9, Indien

(Eingegangen am 13. Juli 1959)

Furano-chromone wurden durch Claisen-Kondensation von 7-Acetyl- und 7-Propionyl-6-hydroxy-3-methyl-cumaron sowie von 5-Chlor-6-hydroxy-7-acetyl-cumaron mit Essigester und anschließende Cyclisierung der Diketone synthetisiert.

Eine Durchsicht der Literatur zeigt, daß die Mehrzahl der Furano-cumarine oder -chromone aus geeigneten *o*-Hydroxy-acyl-cumarinen oder -chromonen hergestellt worden ist, da diese Ausgangsprodukte durch Friessche Verschiebung aus Acyloxy-cumarinen oder -chromonen leicht zugänglich sind. Eine Alternativmethode könnte ausgehen von *o*-Hydroxy-acyl-cumaronen und ihren Hydrierungsprodukten (Cumaranen) und den Pyronring durch eine Folgereaktion aufbauen. Die hierfür benötigten *o*-Hydroxy-acyl-cumarone sind neuerdings bequem erhältlich aus verschiedenen Acyloxy-3-methyl-cumarilsäuren¹⁾ sowie deren 5-substituierten Abkömmlingen²⁾ durch Friessche Verschiebung und anschließende Decarboxylierung der Umlagerungsprodukte. Die vorliegende Untersuchung hatte zum Ziel, Synthesemöglichkeiten für

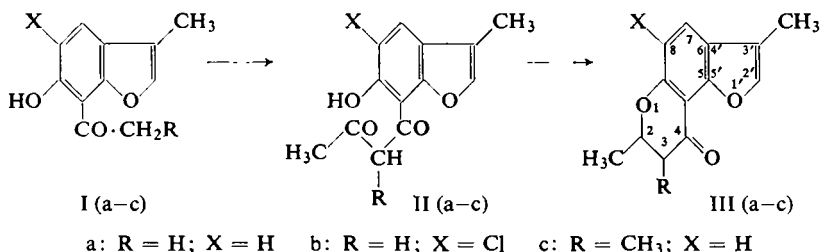
¹⁾ N. M. SHAH und P. M. SHAH, Chem. Ber. **92**, 2933 [1959].

²⁾ N. M. SHAH und P. M. SHAH, Chem. Ber. **93**, 18 [1960], vorstehend.

Furano-chromone zu finden, wobei die genannten *o*-Hydroxy-acyl-cumarone als Ausgangsprodukte dienen sollten.

Versuche zur Synthese der Furano-chromone durch Kostanecki-Robinson-Acetylierung, ausgehend von 6-Hydroxy-7-acetyl-3-methyl-cumaron (Ia), waren erfolglos geblieben und hatten nur zum Acetylderivat geführt.

Daher richteten wir unser Augenmerk auf die Claisen-Reaktion, eine andere Methode, die in den vergangenen Jahren ausgiebig zum Aufbau des γ -Pyronrings verwendet worden ist.



6-Hydroxy-7-acetyl-3-methyl-cumaron¹⁾ (Ia) ergab, in Gegenwart von metallischem Natrium mit Essigester unter Rückfluß erhitzt, das 7-Acetacetyl-cumaron IIa, das sich zu 2,3'-Dimethyl-[furano-5'.4':5.6-chromon] (IIIa) cyclisieren ließ.

Ähnlich erhielten wir aus 5-Chlor-6-hydroxy-7-acetyl-3-methyl-cumaron (Ib) das Diketon IIb und durch dessen Cyclisierung das 8-Chlor-furano-chromon IIIb.

6-Hydroxy-7-propionyl-3-methyl-cumaron (Ic) schließlich lieferte, analog mit Essigester kondensiert, das 7-[α -Methyl-acetacetyl]-cumaron IIc, das den Chromonring unter Bildung von IIIc schloß.

Versuche, den γ -Pyronring aus 6-Hydroxy-7-acetyl-3-methyl-cumarilsäure durch Kostanecki-Robinson-Acetylierung oder durch Claisen-Kondensation aufzubauen, verliefen negativ: die Cumarilsäure wurde unverändert zurückerhalten. Die Arbeit wird in dieser Richtung fortgesetzt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

6-Hydroxy-7-acetacetyl-3-methyl-cumaron (IIa): In einem mit Rückflußkühler ausgestatteten Kolben setzte man der Mischung von 1 g 6-Hydroxy-7-acetyl-3-methyl-cumaron (Ia) und 10 ccm Essigester 1 g metallisches Natrium in kleinen Stückchen zu. Die Reaktion setzte ein, und eine feste gelbe Masse schied sich ab, deren Farbe in Grünlichgelb überging. Man gab weitere 10 ccm Essigester zu und erhitzte 4 Stdn. auf dem Wasserbad. Nach dem Abkühlen fügte man 5 ccm Methanol zu, behandelte mit Eiswasser und säuerte mit Essigsäure an. Die abgeschiedene braune Masse filtrierte man ab und erhielt aus Petroläther (60–80°) gelbe Nadeln vom Schmp. 90–91°. Alkalilöslich mit gelber Farbe. Farbreaktion mit Eisen(III)-chloridlösung rot.

$C_{13}H_{12}O_4$ (232.2) Ber. C 67.23 H 5.17 Gef. C 67.20 H 5.05

2,3'-Dimethyl-[furano-5'.4':5.6-chromon] (IIIa): 1 g des Diketons IIa erhitzte man ungefähr 10 Min. mit 10 ccm Eisessig, der 5 Tropfen konz. Salzsäure enthält. Beim Abkühlen und Verdünnen mit Wasser schied sich eine Substanz ab, die aus Äthanol farblose Nadeln

vom Schmp. 195–196° lieferte. Unlöslich in Alkali, keine Eisen(III)-chloridreaktion. In konz. Schwefelsäure löslich mit blaßgrüner Farbe.

$C_{13}H_{10}O_3$ (214.2) Ber. C 72.90 H 4.67 Gef. C 72.63 H 4.41

6-Hydroxy-7-[α -methyl-acetacetyl]-3-methyl-cumaron (*IIC*): 1 g 6-Hydroxy-7-propionyl-3-methyl-cumaron (*Ic*), 10 ccm Essigester und 1 g Natrium erhitzte man wie oben 6 Stdn. unter Rückfluß und gelegentlichem Umrühren. Die Reaktion setzte träge ein, wurde in der Hitze jedoch heftig. Man arbeitete wie oben auf und erhielt aus verd. Essigsäure bräunliche Platten vom Schmp. 96°. Grüne Farbreaktion mit Eisen(III)-chloridlösung.

$C_{14}H_{14}O_4$ (246.2) Ber. C 68.27 H 5.69 Gef. C 68.12 H 5.32

2,3,3'-Trimethyl-[*furano-5',4':5,6-chromon*] (*IIIc*): 0.5 g des vorstehenden *Diketons IIC* wurde mittels wenige Tropfen konz. Salzsäure enthaltenden Eisessigs cyclisiert wie oben. Das Reaktionsprodukt kristallisierte aus verd. Essigsäure in gelben Nadeln vom Schmp. 216°. Unlöslich in Alkali, keine Eisen(III)-chloridreaktion.

$C_{14}H_{12}O_3$ (228.2) Ber. C 73.66 H 5.26 Gef. C 73.41 H 5.20

5-Chlor-6-hydroxy-7-acetacetyl-3-methyl-cumaron (*IIf*) wurde analog *Ila* hergestellt. Erst aus Petroläther, dann aus Äthanol umkristallisiert, bildete *IIf* gelbe Nadeln vom Schmp. 124°.

$C_{13}H_{11}ClO_4$ (266.7) Ber. Cl 13.32 Gef. Cl 13.12

8-Chlor-2,3'-dimethyl-[*furano-5',4':5,6-chromon*] (*IIIb*): Durch Cyclisierung von *IIf* wie oben erhielt man *IIIb* in gelblichen Nadeln vom Schmp. 228–230° (aus Äthanol).

$C_{13}H_9ClO_3$ (248.7) Ber. Cl 14.28 Gef. Cl 14.04

ALFRED DORNOW und ARNO MÜLLER

Über aliphatische Nitroverbindungen, XVIII¹⁾

Über die Reduktion einiger Bromnitroalkohole mit Zinn(II)-chlorid

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover
(Eingegangen am 24. Juli 1959)

2-Brom-2-nitro-alkohole werden durch Zinn(II)-chlorid zu Oximinoverbindungen reduziert. Dabei kann die OH-Gruppe entweder erhalten bleiben oder durch Wasserstoff bzw. Chlor ersetzt werden. Der Austausch der OH-Gruppe erfolgt wahrscheinlich über die Stufe eines Nitroolefins. α -Brom- α -nitro- β -hydroxy-propiofenon wurde in 2-Amino-1-phenyl-propandiol-(1,3), ein Zwischenprodukt zur Gewinnung des Chloramphenicols, übergeführt.

Vor einiger Zeit untersuchten wir verschiedene Umsetzungen des ω -Nitro-acetophenons²⁾. Die leichte Zugänglichkeit und bemerkenswerte Beständigkeit dieses Nitro-

¹⁾ XVII. Mitteil.: A. DORNOW und W. SASSENBERG, Liebigs Ann. Chem. 606, 61 [1957]; vgl. auch vorläufige Mitteil.: A. DORNOW und A. MÜLLER, Angew. Chem. 67, 303 [1955].

²⁾ A. DORNOW, A. MÜLLER und S. LÜPFERT, Liebigs Ann. Chem. 594, 191 [1955].