

WERNER HEIMANN und ANGELOS N. SAGREDOS

Über Borkomplexe von β -Diketonen und Carbonsäuren*).

Ein Beitrag zur borsäurekatalysierten Pyronbildung aus Fettsäuren

Aus dem Institut für Lebensmittelchemie der Technischen Hochschule Karlsruhe
(Eingegangen am 21. Dezember 1964)

Borsäure bzw. Bortrioxid bildet mit Carbonsäureanhydriden bzw. Carbonsäuren gemischte Anhydride, die mit β -Diketonen über deren Enolform zu Borkomplexen reagieren. Diese sind eine wichtige Zwischenstufe bei der durch Borsäure katalysierten Synthese von α - und γ -Pyronen aus Fettsäuren oder Fettsäureanhydriden. Der Mechanismus dieser Reaktion wird diskutiert.

Aromatische Hydroxyoxoverbindungen reagieren mit dem DIMROTHSchen Reagenz Pyroboracetat¹⁾ oder mit Borsäure und Citronen- bzw. Oxalsäure^{2,3)} unter Farbverliefung, wobei in einigen Fällen kristalline Borkomplexe isoliert werden konnten^{4,5)}. Die Hydroxyoxoverbindung reagiert hier als Lewis-Base mit den gemischten Borsäure-Carbonsäure-Anhydriden unter Auffüllung der Elektronenlücke am Bor⁵⁾.

Analog sollten auch aliphatische β -Diketone in ihrer Enolform mit gemischten Anhydriden von Borsäure und Carbonsäuren Komplexe bilden. Wir vermuteten, daß diese bei der durch Borsäure katalysierten Kondensation von Fettsäuren oder Fettsäureanhydriden zu α - und γ -Pyronen⁶⁾ eine wichtige Rolle spielen, da im Laufe dieser Kondensation β -Diketone als Zwischenprodukte auftreten⁷⁾. Diese reagieren mit Carbonsäuren in Gegenwart von Borsäure ebenfalls zu α - und γ -Pyronen⁶⁾.

Bei der Reaktion von 4-Methyl-heptandion-(3,5)⁸⁾ (I) mit Pyroboracetat (II) erhielten wir einen gut kristallisierenden Komplex (III) mit der Struktur eines Esters aus β -Diketon und gemischem Anhydrid von Borsäure und Essigsäure.

Aus Pyroborpropionat (IV) und I wurde der entsprechende Komplex V erhalten, der beständiger ist als III. V ließ sich auch durch direkte Umsetzung von I mit Propionsäureanhydrid und Bortrioxid darstellen.

*¹⁾ Aus der Dissertation. A. SAGREDOS, Techn. Hochschule Karlsruhe 1963.

¹⁾ O. DIMROTH, Liebigs Ann. Chem. **446**, 97 [1926].

²⁾ C. W. WILSON, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2303 [1939].

³⁾ K. TAUBÖCK, Naturwissenschaften **30**, 439 [1942].

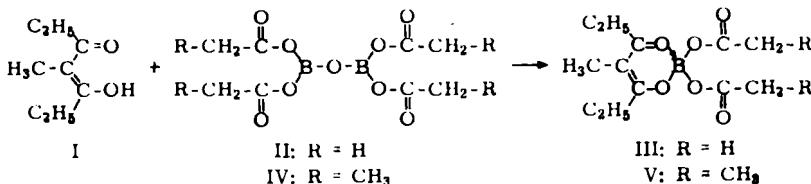
⁴⁾ O. DIMROTH und TH. FAUST, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 3020 [1921].

⁵⁾ L. HÖRHAMMER, R. HÄNSEL und F. STRASSER, Arch. Pharmaz. **285**, 288 [1932]; L. HÖRHAMMER und R. HÄNSEL, ebenda **286**, 447 [1953]; **288**, 315 [1955].

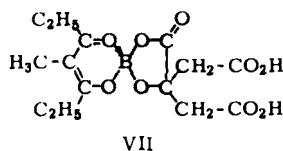
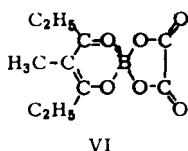
⁶⁾ J. D. v. MIKUSCH, Seifen-Oele-Fette-Wachse **86**, 611 [1960].

⁷⁾ UNILEVER N. V., ROTTERDAM (Erf. J. D. v. MIKUSCH-BUCHBERG), D. A. S. 1119840; C. 1963, 17495; C. A. **56**, 14085e [1962].

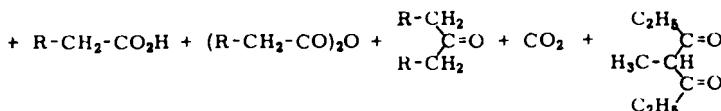
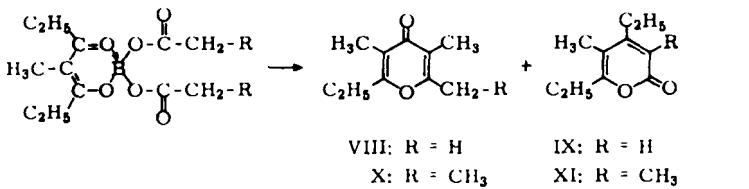
⁸⁾ J. T. ADAMS und C. R. HAUSER, J. Amer. chem. Soc. **67**, 284 [1945].



Umsetzen von I mit Oxalsäure bzw. Citronensäure in Anwesenheit von Borsäure in Xylool führte zu den Komplexen VI bzw. VII. Die Citronensäure dürfte hier als α -Hydroxysäure unter Bildung eines 5-Ringes reagiert haben⁹⁾. Im Gegensatz zu III und V sind die Komplexe VI und VII gegenüber Luftfeuchtigkeit wenig empfindlich. Von Äthanol werden sie langsam, von Wasser schnell zerlegt. Alle vier Komplexe zeigen im UV-Bereich eine bathochrome Verschiebung der Maxima gegenüber dem freien β -Diketon I.



Die thermische Spaltung der Komplexe III, V und VI führte, wie erwartet, zu einer Mischung von α - und γ -Pyronen. Wir erhielten neben anderen Spaltprodukten (vgl. Schema 1) aus III: 5-Methyl-4,6-diäthyl- α -pyron (IX) sowie eine kleinere Menge 2,3,5-Trimethyl-6-äthyl- γ -pyron (VIII), und aus V analog das 3,5-Dimethyl-2,6-diäthyl- γ -pyron (X) und als Hauptmenge das 3,5-Dimethyl-4,6-diäthyl- α -pyron (XI).



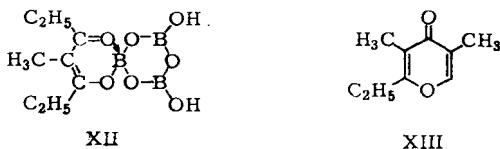
Schema 1

Zugabe von Propionsäureanhydrid bei der Pyrolyse von V änderte an der Zusammensetzung der Endprodukte nichts. Bei Zusatz von Acetanhydrid zu V entstanden nebeneinander die Pyrone VIII, IX, X und XI. Die Pyrongemische lassen sich durch fraktionierte Kristallisation trennen. Die γ -Pyrone können außerdem leicht nach alkalischer Verseifung der α -Pyrone zur entsprechenden Ketosäure aus der Salzlösung extrahiert werden.

⁹⁾ P. H. HERMANS, Z. anorg. allg. Chem. 142, 83 [1925].

Bei der direkten Pyrolyse eines Gemisches von Propionsäureanhydrid und Bortri-oxid entstehen die gleichen Pyrone X und XI⁶⁾. Das erstmals dargestellte α -Pyron XI bildet mit Maleinsäureanhydrid zwei isomere Addukte.

Der rotbraune Rückstand der Pyrolyse der Komplexe III und V bestand aus Metaborsäure (2 Teile) und einem Metaborsäureester des Diketons I (1 Teil), dem wir die Struktur XII zuwiesen. Dieser Komplex dürfte mit der von v. MIKUSCH⁶⁾ isolierten



β -Diketon-Borsäureverbindung identisch sein. Bei Zugabe von Propionsäureanhydrid zu XII wird der Komplex V zurückgebildet.

Weiterhin konnten aus dem Rückstand der Pyrolyse von III bzw. V zwei in Nadeln sublimierende Verbindungen vom Schmp. 158–159° bzw. Schmp. 199–200° isoliert werden, die offenbar auch als Metaborsäureester vorlagen, deren Struktur aber noch nicht genau bekannt ist.

Die Pyrolyse von Komplex VI führte nur zu einem 3,5-Dimethyl-6-äthyl- γ -pyron (XIII), da wegen des Fehlens einer zur Carboxylgruppe α -ständigen CH_2 -Gruppe kein α -Pyron gebildet werden kann. Der statt dessen zu erwartende Oxal-enol- β -diketon-ester konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Da schon von DIMROTH^{1,4)} gezeigt wurde, daß aromatische Hydroxyoxoverbindungen mit gemischten Anhydriden von Carbonsäuren und Borsäure Komplexe bilden, sollten bei Pyrolyse solcher Komplexe analog Pyrone auftreten.

α - und γ -Pyrone aus β -Diketon-borcarbonsäurekomplexen

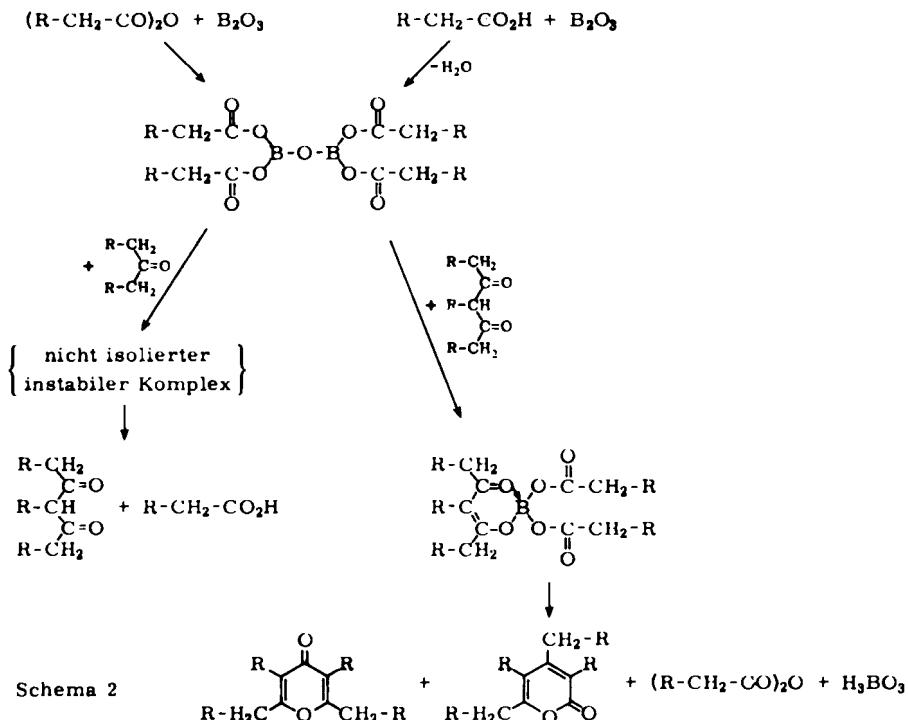
| Borkomplex | -pyron | Schmp. °C | $n_{D1}^{\circ}\text{C}$ | $d_4^{\circ}\text{C}$ | MR | Exalta-tion | $\lambda_{\text{max}} \text{m}\mu$ (log ϵ) in Äthanol |
|-------------------------------|--------------------------------------|-------------|--------------------------|-----------------------|--------|-------------|--|
| V $\xrightarrow{\text{--}}$ | 3,5-Dimethyl-2,6-diäthyl- γ - | 37–38 | 1.4941/50 | 0.9887/50 | 53.079 | 1.561 | 259 (4.09) |
| | 3,5-Dimethyl-4,6-diäthyl- α - | –4 bis –2.8 | 1.5240/25 | 1.0314/25 | 53.464 | 1.946 | 304 (3.86) |
| III $\xrightarrow{\text{--}}$ | 2,3,5-Trimethyl-6-äthyl- γ - | 14–16 | – | – | – | – | 259 (4.07) |
| | 5-Methyl-4,6-diäthyl- α - | 17–18.4 | 1.5238/25 | 1.0398/25 | 48.89 | 1.990 | 303–305 (3.82) |
| VI | 3,5-Dimethyl-6-äthyl- γ - | 35–36 | 1.5008/50 | 1.0216/50 | 43.682 | 1.400 | 260 (4.07) |

Wir haben ein Gemisch von Propionylresorcin¹⁰⁾, Acetanhydrid und Bortrioxid pyrolysiert und erwartungsgemäß eine Mischung von 7-Hydroxy-2,3-dimethyl-chromon und 7-Acetoxy-4-äthyl-cumarin in mäßiger Ausbeute erhalten. Es konnte nicht festgestellt werden, ob die Veresterung des Cumarsins vor oder nach der Bildung der Substanz stattfand.

Mit diesen Versuchen war gezeigt worden, daß Borkomplexe mit β -Diketon und Carbonsäuren eine Zwischenstufe bei der Pyronsynthese darstellen. Die bekannte Reaktion von Essigsäure oder Acetanhydrid mit Bortrioxid^{1,4)} zum Pyroboracetat legt nahe, daß der erste Reaktionsschritt bei der Pyronbildung über homologe Pyro-

¹⁰⁾ A. GOLDZWEIG und A. KAISER, J. prakt. Chem. [2] 43, 86 [1891].

boracylate läuft. Wir stellten daher Pyroborpropionat (IV), eine sehr hydrolyseempfindliche Substanz, dar. Bei deren Pyrolyse entstanden im Gegensatz zum Pyroboracetat, das nur Acetanhydrid und Metaborsäure liefert¹¹⁾, die gleichen Produkte, wie sie in Schema 1 aufgeführt wurden. Es gelang uns darüber hinaus, nach vorsichtigem Erhitzen von Propionsäureanhydrid und Bortrioxid, aus einem Ansatz nebeneinander die Verbindungen IV und V zu isolieren. Damit war auch der erste Schritt der Reaktion gesichert. Als Zwischenstufe war noch ein weiterer Komplex aus Dialkylketon und Pyroboracylat zu erwarten. Es gelang uns jedoch nicht, solche Komplexe aus unseren Reaktionsansätzen zu isolieren. Der Verlauf der Reaktion kann danach gemäß Schema 2 dargestellt werden.



BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Borkomplex III: 71.0 g (1/2 Mol) 4-Methyl-heptandion-(3,5), 102 g (1 Mol) Acetanhydrid und 17.4 g (1/4 Mol) B_2O_3 wurden im Sandbad unter schwachem Rückfluß und öfterem Schütteln 3 1/2 Stdn. auf 140° erhitzt. Von dem dunkelrot gefärbten Reaktionsprodukt wurde bei 2 Torr der bis zu einer Badtemperatur von 65° destillierende Anteil abgetrennt, der feste Rückstand mit Hexan extrahiert und mehrmals aus Hexan umkristallisiert; Schmp. 77–81° (Zers.). λ_{max} 310 mμ. Ausb. 61.5 g (41% d. Th.).

$C_{12}H_{18}BO_6$ (270.1) Ber. B 4.0 Säurezahl 427.0

Gef. B 3.6. 3.91 Säurezahl 427.0

Mol.-Gew. 271.4 (kryoskop. in Bromoform)

¹¹⁾ O. DIMROTH und R. SCHWEIZER, Liebigs Ann. Chem. 446, 108 [1926].

Pyroborpropionat (IV): 195 g (1 1/2 Mol) *Propionsäureanhydrid* und 26.1 g (3/8 Mol) B_2O_3 wurden auf dem Sandbad bei ca. 160° 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Aus dem filtrierten Reaktionsprodukt kristallisierten bei 20° 93 g *IV* in langen Nadeln aus.

Zur Analyse der leicht hydrolysierbaren Verbindung wurde eine kleine Menge 3 mal aus *Propionsäureanhydrid* umkristallisiert, mit Petroläther gewaschen und im Exsikkator unter Vakuum getrocknet. 100–200 mg der Substanz wurden unter N_2 in einem Erlenmeyer-Kolben so schnell wie möglich eingewogen, in Äthanol gelöst und gespalten. Man titrierte die *Propionsäure* mit $n/10$ NaOH gegen Phenolphthalein und dann die Borsäure nach Mannit-Zusatz bis zum Endpunkt^{4).}

| | | |
|------------------------------|---------------------------------|-----------------|
| $C_{12}H_{20}B_2O_9$ (329.9) | Ber. B 6.56 | Säurezahl 680.3 |
| | Gef. B 6.51, 6.46 ^{*)} | Säurezahl 680.9 |

Die Verbindung ist leicht löslich in *Propionsäureanhydrid*, unlöslich in Äther, Petroläther und Chloroform.

Borkomplex V

a) 33.2 g *Pyroborpropionat (IV)* und 29.5 g *4-Methyl-heptandion-(3.5)* (I) wurden in 32.5 g *Propionsäureanhydrid* 1 Stde. auf dem Sandbad bei ca. 145° erhitzt. Über Nacht kristallisierten aus der dunkelroten Reaktionsmischung bei 4° 22.4 g des *Borkomplexes V* aus. Aus Hexan Schmp. 84–87° (Zers.); λ_{\max} 308 m μ .

| | | |
|----------------------------|--|-----------------|
| $C_{14}H_{23}BO_6$ (298.2) | Ber. C 56.39 H 7.78 B 3.63 | Säurezahl 376.3 |
| | Gef. C 57.29 H 7.80 B 3.62, 3.58 ^{*)} | Säurezahl 376.5 |
| | Mol.-Gew. 296.9 (kryoskop. in Bromoform) | |

b) 71 g I, 130 g (1 Mol) *Propionsäureanhydrid* und 17.41 g B_2O_3 wurden auf ca. 160° erhitzt. Aus dem filtrierten Reaktionsprodukt kristallisierten bei 4° 90 g *V* aus, Schmp. 82–88°. Aus der Mutterlauge konnten nach Einengen bei 65° und 2 Torr weitere 11.2 g *V* gewonnen werden.

Borkomplex VI: 94.6 g I, 41.2 g H_3BO_3 und 84 g *Oxalsäure* wurden in 500 ccm Xylool ca. 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei sich unter starkem Schäumen 60 ccm Wasser abspalteten. Aus der gelben, filtrierten und in 2 Schichten getrennten Reaktionsmischung fielen bei –23° 135.6 g *VI* aus. Aus Äther/Aceton wurden 101.6 g *VI* vom Schmp. 103–104° gewonnen; λ_{\max} 306 m μ .

| | | |
|----------------------------|---|-----------------|
| $C_{10}H_{13}BO_6$ (240.0) | Ber. C 50.5 H 5.46 B 4.51 | Säurezahl 467.6 |
| | Gef. C 50.4 H 5.72 B 4.45, 4.45 ^{*)} | Säurezahl 467.5 |
| | Mol.-Gew. 252.0 (kryoskop. in Bromoform) | |

Borkomplex VII: 94.6 g I, 41.2 g H_3BO_3 und 140 g *Citronensäure* wurden in 500 ccm Xylool 2 Stdn. erhitzt. Es spalteten sich 42 ccm Wasser ab. Aus der anfangs klaren Lösung schied sich mit fortschreitender Reaktion der *Borkomplex VII* aus. Nach Umkristallisieren aus siedendem Aceton wurden 136.5 g *VII* erhalten; Schmp. 203–204°, λ_{\max} 308 m μ .

| | | |
|----------------------------|---------------------------------|-----------------|
| $C_{14}H_{19}BO_9$ (342.1) | Ber. B 3.16 | Säurezahl 492.0 |
| | Gef. B 3.09, 3.15 ^{*)} | Säurezahl 480.3 |

Thermische Spaltung des Komplexes V

a) 298 g (1 Mol) *V* wurden in einem Kolben, versehen mit einem mit Raschig-Ringen gefüllten Claisenaufsaetz (10 cm Höhe, 1.2 cm Durchmesser), in 3 1/2 Stdn. von 209 auf 242° Innentemperatur erhitzt. Dabei spalteten sich 13.5 g CO_2 ab und destillierten 100 g einer Mischung von *Propionsäure*, *Diäthylketon* und *Propionsäureanhydrid* über: Verseifungszahl 617.9, Säurezahl 619.1, Carbonylzahl 105.2, Anhydridzahl 13.9 **). Aus dem Rückstand destillierten bei 140–160°/5 Torr 91.2 g α - und γ -Pyron als gelbliches Öl über.

*) Methylester-Methode.

**) Bestimmt nach DGF-Einheitsmethoden (Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft).

50 g dieser Mischung wurden erneut destilliert und die anfallenden Fraktionen aus Petroläther bei -23° bis -70° fraktioniert. Wir erhielten: 5.2 g γ -Pyron X, Sdp. 4 116–117°, Schmp. 37–38°, Misch-Schmp. mit gleichem Pyron aus Propionsäureanhydrid und Bortrioxid ohne Depression. 25.6 g α -Pyron XI, Sdp. 4 135–137°, Schmp. –4 bis -2.8° .

$C_{11}H_{16}O_2$ (180.2) Ber. C 73.32 H 8.95 Verseifungszahl 311.4

Gef. C 72.86 H 8.84 Verseifungszahl 309.6

Mol.-Gew. 182.2 (kryoskop. in Bromoform)

Weitere 13.2 g der Pyronmischung wurden mit $n/10$ Äthanol. KOH verseift und aus der Verseifungslösung 0.4 g Pyron X mit Petroläther extrahiert, Schmp. 37–38°. Aus der Salzlösung fielen nach Ansäuern 11.7 g der aus XI entstandenen Ketosäure, 5-Oxo-2,4-dimethyl-3-äthyl- Δ^3 -heptensäure⁶⁾, an, Schmp. 69–69.5°.

Der nach Abdestillieren der Pyronmischung verbliebene rotbraune Rückstand betrug 78.5 g und bestand hauptsächlich aus *Boroxolester* (XII), Schmp. aus Hexan 85–87°.

$C_8H_{15}B_3O_7$ (255.7) Ber. B 12.69 Carbonylzahl 219.4 Gef. B 11.2 Carbonylzahl 196.8

b) In einem 500-ccm-Dreihalsrundkolben wurden 149 g ($1/2$ Mol) V in 90 ccm Dekalin 41 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das dunkelbraune Reaktionsprodukt wurde mit Wasser borsäurefrei gekocht und anschließend destilliert. 38.1 g Pyronmischung gingen als eine Fraktion bei 119–139°/4 Torr über und wurden durch fraktionierte Kristallisation aus Petroläther getrennt.

Thermische Spaltung des Borkomplexes III: 222.9 g III, wie üblich pyrolytisch gespalten, ergaben 37.8 g einer Mischung von α - und γ -Pyron, die bei 137–149°/16 Torr überdestillierten. Die zuerst anfallenden 12 g wurden mit $n/10$ Äthanol. KOH verseift und aus der Salzlösung 1.6 g VIII mit Petroläther extrahiert und umkristallisiert, Schmp. 14–16°.

$C_{10}H_{14}O_2$ (166.2) Ber. C 72.27 H 8.49 Gef. C 70.05 H 8.55

Mol.-Gew. 170.3 (kryoskop. in Cyclohexan)

Von weiteren 27.8 g wurden bei -23° aus Äther/Petroläther 3.2 g des α -Pyrons IX kristallisiert erhalten.

$C_{10}H_{14}O_2$ (166.2) Ber. C 72.27 H 8.49 Verseifungszahl 337.6

Gef. C 70.62 H 8.38 Verseifungszahl 335.9

Mol.-Gew. 164.3 (kryoskop. in Bromoform)

Thermische Spaltung des Borkomplexes VI: 180 g ($3/4$ Mol) VI wurden in einem Dreihalsrundkolben, versehen mit Wasserabscheider, in 250 ccm Dekalin unter Rückfluß 10 Stdn. erhitzt. Während der Reaktion spalteten sich 31.5 g CO_2 und 9 g Wasser ab. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser gekocht, borsäurefrei gewaschen und anschließend destilliert. Bei 102–112°/4 Torr gingen 14.7 g 3,5-Dimethyl-6-äthyl- γ -pyron (XIII) über, Schmp. 35–36° (aus Petroläther).

$C_9H_{12}O_2$ (152.2) Ber. C 71.03 H 7.95 Gef. C 70.35 H 7.87

Mol.-Gew. 154.3 (kryoskop. in Cyclohexan)

Maleinsäureanhydridaddukt von Pyron XI: 6 g XI und 3 g *Maleinsäureanhydrid* wurden in 50 ccm Toluol 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Aus der Reaktionsmischung kristallisierten bei -23° 3.2 g und nach Einengen weitere 3.8 g eines Adduktes aus, das aus Aceton/Petroläther bei 145–146.5° schmolz.

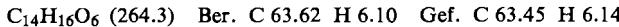
$C_{15}H_{18}O_5$ (278.3) Ber. C 64.74 H 6.52 Gef. C 64.64 H 6.45

In einer Wiederholung des Versuches wurde neben dem beschriebenen Addukt ein zweites, höherschmelzendes erhalten, das aus Methanol bei 237–238° schmolz.

Gef. C 64.54 H 6.41

Das höher schmelzende Addukt wurde auch erhalten, wenn das niedrig schmelzende 2 Stdn. über seinen Schmelzpunkt erhitzt wurde.

Maleinsäureaddukt aus Pyron IX: 8.5 g IX wurden mit 4.5 g *Maleinsäureanhydrid* in 75 ccm Toluol 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Bei Raumtemperatur kristallisierten aus Toluol 5.85 g. Aus Petroläther Schmp. 308°.



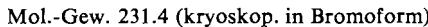
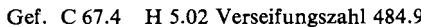
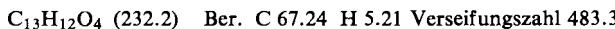
Pyroropropionat und Borkomplex V aus Propionsäureanhydrid und B₂O₃: 390 g (3 Mol) *Propionsäureanhydrid* und 69.64 g (1 Mol) B₂O₃ wurden 5 Stdn. bei ca. 160° auf dem Sandbad unter Rückfluß und öfterem Schütteln erhitzt, das dunkelrote Reaktionsprodukt filtriert und nach Auskristallieren des *Pyroropropionats* (IV) mehrmals mit wasserfreiem Äther bis zur Entfärbung extrahiert. Aus dem filtrierten und eingeengten Ätherextrakt schieden sich nach längerem Stehenlassen bei -23° 15.6 g des *Borkomplexes V* ab, aus Hexan Schmp. 81-88°.



Weitere 15.2 g V konnten aus den Mutterlaugen nach Einengen bei 65°/2 Torr und Extrahieren des Rückstandes mit Hexan gewonnen werden.

Thermische Spaltung des Pyroropropionats (IV): 280 g frisch bereitetes, mit Petroläther gewaschenes IV wurden in einem Kolben, versehen mit einer mit Raschig-Ringen gefüllten Destillierkolonne (20 cm Höhe, 3 cm Durchmesser), innerhalb von 6 Stdn. auf 190° Innen temperatur erhitzt. Dabei spalteten sich 17.2 g CO₂ ab und destillierten 96 g einer Mischung von *Diäthylketon*, *Propionsäure* und *Propionsäureanhydrid* mit folgenden Kennzahlen über: Säurezahl 656.3, Verseifungszahl 661.4, Carbonylzahl 89.9, Anhydridzahl 12.5. Aus dem festen Rückstand wurden 24.9 g einer Mischung aus α - und γ -Pyron bei 114-135°/4 Torr in 2 Fraktionen abdestilliert. Aus der ersten Fraktion (16 g) wurden durch Umkristallisieren aus Petroläther bei -23° 10.8 g γ -*Pyron X* gewonnen. Schmp. 37-38°, ohne Schmp.-Depression mit dem gleichen Pyron aus der thermischen Spaltung des Borkomplexes V. Ein Teil der zweiten Fraktion wurde verseift, und nach Ansäuern 5-Oxo-2,4-dimethyl-3-äthyl- Δ^3 -heptensäure gewonnen, aus Äther/Petroläther Schmp. 69-70°. Die Fraktion 2 ergab nach Umsetzen mit *Maleinsäureanhydrid* 2 isomere Addukte mit den Schmp. 144-146° und 237-238°.

7-Acetoxy-4-äthyl-cumarin und 7-Hydroxy-2,3-dimethyl-chromon: 33.2 g (1/5 Mol) *Propionyl-resorcin*, 40.8 g (2/5 Mol) *Acetanhydrid* und 3.49 g (1/20 Mol) B₂O₃ wurden in einem Kolben, versehen mit einer mit Raschig-Ringen gefüllten Fraktionierkolonne, 4 Stdn. bei 145-163° erhitzt. Aus dem anfangs dunkelroten Reaktionsprodukt destillierten 38.5 g flüssige Anteile ab. Der Rückstand wurde mehrmals mit heißem Wasser ausgezogen. Aus den intensiv blau fluoreszierenden wäßrigen Auszügen schieden sich über Nacht bei 3° 4.7 g der Benzopyron-mischung ab. Aus dieser Mischung wurde mit Hexan das *7-Acetoxy-4-äthyl-cumarin* extrahiert. Nadeln aus Aceton/Petroläther, Schmp. 147-148°. λ_{max} 275 und 312 m μ .



Die Substanz zeigte eine blaue Fluoreszenz in wäßriger oder alkalischer Lösung.

Das in Hexan unlösliche *7-Hydroxy-2,3-dimethyl-chromon* wurde mit Äther gereinigt und anschließend aus Methanol umkristallisiert, Schmp. 264-266° (ab 190° in Nadeln sublimierend), Misch-Schmp. mit authent. Chromon ohne Depression. Ausb. 1.0 g (2.5% d. Th.); λ_{max} 222, 244, 250 und 195 m μ .

