

Eine vorläufige Untersuchung der besprochenen wässrigen Lösung ergab, dass sie alle drei Hexonbasen, und zwar Histidin, Arginin und Lysin, enthielt. Die zwei erstgenannten Basen wurden von der letzten durch Silbernitrat und Aetzbaryt und von einander durch Silbernitrat und Ammoniak, und zwar als Silberverbindungen, getrennt.

Die Basen wurden in krystallinischem Zustande, und zwar das Histidin als Dichlorhydrat, das Arginin als Argininkupfernitrat und das Lysin als Pikrat, dargestellt.

Ich werde demnächst an anderem Orte ausführlich über meine Versuche berichten und die relativen Quantitäten der erhaltenen Basen angeben.

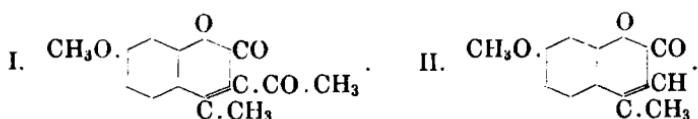
16. St. v. Kostanecki und A. Rózycki: Ueber eine Bildungsweise von Chromonderivaten.

(Eingegangen am 8. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Im Jahre 1892 haben Nagai¹⁾ und Tahara²⁾ über Condensationsprodukte berichtet, die aus Resacetophenonmonomethyläther (Paeonol) bezw. aus Resacetophenon durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid und entwässertem Natriumacetat entstehen.

Aus Paeonol hat Nagai zwei isomere Condensationsprodukte von der Formel C₁₃H₁₂O₄ erhalten, die er Dehydrodiacetylpaenol und Isodehydrodiacetylpaenol nennt.

Das Isodehydrodiacetylpaenol sprach Tahara als α -Acetyl- β -Methylumbelliferonmethyläther (I) an, da beim Stehen der alkoholischen Lösung dieser Verbindung mit Ammoniak unter Abspaltung der Acetylgruppe β -Methylumbelliferonmethyläther (II) entstand.

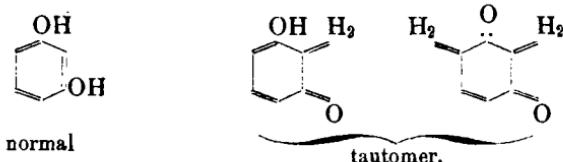


Entsprechend der Bildung des α -Acetyl- β -Methylumbelliferon-methylesters aus Paeonol hat Tahara auch aus Resacetophenon eine geringe Menge von Acetyl- β -Methylumbelliferon als Nebenproduct erhalten, aus welchem durch Verseifung β -Methylumbelliferon selbst gewonnen wurde. Um diese Perkin'sche Reaction zu erzielen, muss man aber das Gemenge von Resacetophenon, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat längere Zeit stark kochen. Bei nur etwa dreistündigem Erhitzen resultirt dagegen fast ausschliesslich das Acetyldehydrodiacetyl-

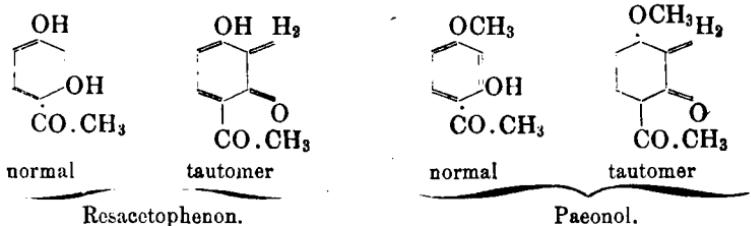
¹⁾ Diese Berichte 25, 1284 [1892]. ²⁾ Diese Berichte 25, 1292 [1892].

resacetophenon, welches dem aus dem Paeonol entstehenden Dehydrodiacetylpaenol entspricht.

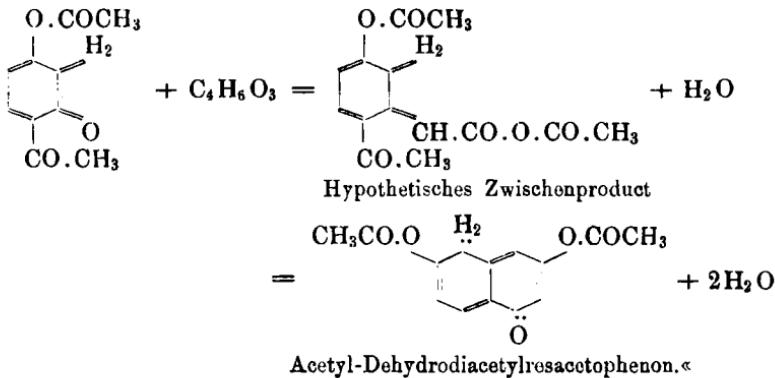
Dem Dehydrodiacetylpaenol und dem Acetyldehydrodiacetylresacetophenon widmeten Nagai und Tahara sehr sorgfältige Untersuchungen. Da jedoch beim damaligen Stande der Wissenschaft die Interpretation der beobachteten Vorgänge schwierig war, so nahm Tahara seine Zuflucht zur Tautomerie. »Nach den schönen Arbeiten von Herzig und Zeisel¹⁾«, sagt er, »tritt Resorcin bekanntlich, ausser in seiner normalen Form, in verschiedenen tautomeren Formen auf:



Danach könnte man auch nachstehende je zwei Formen bei Paeonol, resp. Resacetophenon annehmen, welche ja mit Resorcin in nahem Zusammenhange stehen.



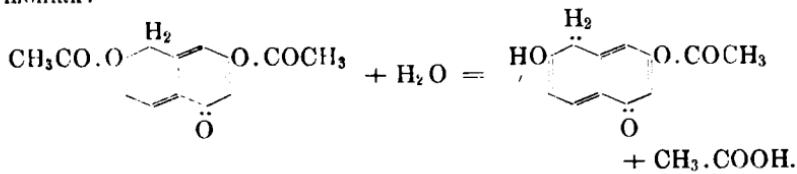
Wirkt nun auf die tautomeren Formen von Resacetophenon resp. Paeonol Essigsäureanhydrid in Gegenwart von wasserfreiem Natrium-acetat ein, so vollzieht sich die Reaction im Sinne folgender Gleichung:



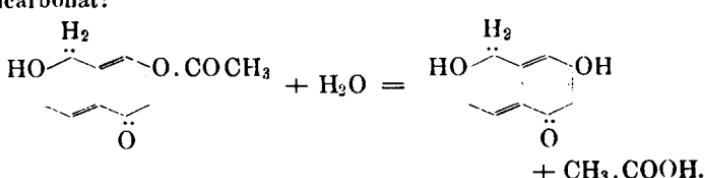
¹⁾ Wiener Monatshefte für Chem. 11, 291.

Entsprechend dieser Ansicht, formulirte Tahara die Umwandlungsprodukte des Acetyldehydriodiacetylresacetophenons als Naphtalinderivate und zwar folgendermaßen:

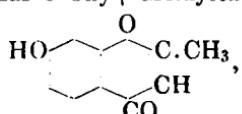
1. Abspaltung einer Acetylgruppe durch Stehenlassen mit Ammoniak:



2. Abspaltung einer zweiten Acetylgruppe durch Kochen mit Natriumcarbonat:



Unsere Aufmerksamkeit wurde dadurch auf diese Condensationsprodukte gelenkt, dass das 3-Oxy- β -Methylchromon,



von Bloch und Kostanecki¹⁾ genau die Eigenschaften besass, die Tahara für das Dehydroacetylresacetophenon angab.

Wir haben deshalb das Dehydroacetylresacetophenon nach den Angaben Tahara's dargestellt und können seine experimentellen Resultate bestätigen; es löste sich in concentrirter Schwefelsäure genau ebenso wie das 3-Oxy- β -Methylchromon mit blauvioletter Fluorescenz.

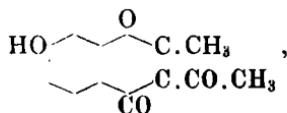
Um die Identität beider Verbindungen noch sicherer zu beweisen, haben wir zusammen mit Hrn. P. Liebermann das Dehydroacetylresacetophenon von Tahara äthylirt und einen Aethyläther erhalten, der sich als identisch mit dem 3-Aethoxy- β -Methylchromon von Bloch und Kostanecki erwies. Andererseits haben wir das 3-Oxy- β -Methylchromon methylirt und das erhaltene Product mit dem Dehydroacetyl-paeonol von Nagai verglichen, wobei sich abermals die völlige Identität beider Körper ergab. Demnach ist kein Zweifel darüber möglich, dass das Dehydroacetylresacetophenon von Tahara als 3-Oxy- β -Methylchromon aufzufassen ist.

Diese Erkenntniss gestattet nun, die Natur auch der anderen, von Nagai und Tahara isolirten Condensationsprodukte zu erkennen.

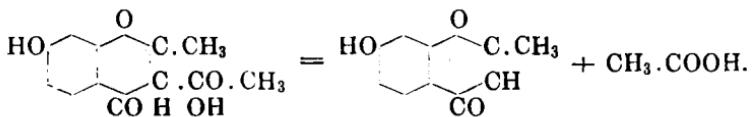
¹⁾ Diese Berichte 33, 571 [1900].

Das Dehydrodiacetylresacetophenon enthält eine Acetylgruppe mehr als das 3-Oxy- β -Methylchromon. Es kann keine Acetoxyverbindung des 3-Oxy- β -Methylchromons sein, denn es enthält noch ein freies Hydroxyl. Es lässt sich nämlich acetyliren, wobei das Acetyl-Dehydrodiacetylresacetophenon entsteht, und beim Methyliiren liefert es das Dehydrodiacetylpaenol von Nagai. Ausserdem ist es, wie der directe Vergleich mit dem 3-Acetoxy- β -Methylchromon uns gezeigt hat, von demselben ganz verschieden. In dem Dehydrodiacetylresacetophenon kann somit die Acetylgruppe nur an einem Kohlenstoffatom stehen, und zwar 1) ein Wasserstoffatom des Benzolkernes oder 2) ein Wasserstoffatom der Methylgruppe oder 3) das α -Wasserstoffatom des γ -Pyronringes ersetzen.

Die beiden ersten Annahmen sind nach unseren bisherigen Kenntnissen unwahrscheinlich, da die Acetylgruppe schon durch Kochen mit Natriumcarbonatlösung abspaltbar ist; hingegen würde die Auffassung der in Rede stehenden Verbindung als 3-Oxy- α -Acetyl- β -Methylchromon,

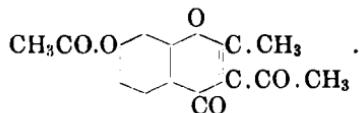


die leichte Abspaltbarkeit der Acetylgruppe in einleuchtender Weise erklären. In letzterer Verbindung ist nämlich die Acetylgruppe in ähnlicher Weise wie im Acetessigester gebunden und man wird es begreiflich finden, dass eine so constituirte Verbindung unter Abspaltung der Essigsäure in 3-Oxy- β -Methylchromon übergeht, indem der Acetessigsäurerest eine Säurespaltung erleidet:



Den directen Beweis für die Richtigkeit letzterer Ansicht können wir heute noch nicht erbringen, hoffen indessen, dass uns dies durch weiteres Studium des Dehydrodiacetylresacetophenons und des Dehydrodiacetylpaenols gelingen wird.

3-Acetoxy-(α ?)-Acetyl- β -Methylchromon,



(Acetyl-Dehydrodiacetylresacetophenon von Tahara.)

Entsprechend den Angaben Tahara's, werden 10 g Resacetophenon mit dem gleichen Gewicht wasserfreiem Natriumacetat und

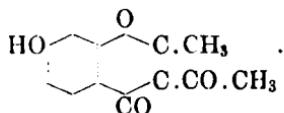
dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid während drei Stunden gelinde gekocht. Man trägt alsdann den Kolbeninhalt in Wasser ein, röhrt häufig um, um das Essigsäureanhydrid möglichst vollständig zu zersetzen, und bringt die schmierige, braune, krystallinische Masse auf poröses Porcellan. Zur Reinigung wird die Substanz so lange aus Alkohol umkrystallisiert, bis die erhaltenen weissen Nadeln den constanten Schmelzpunkt 127° aufweisen.

$C_{14}H_{12}O_5$. Ber. C 64.61, H 4.62.
Gef. » 64.64, » 4.86.

Leichter erhält man diese Verbindung in vollständiger Reinheit, wenn man das 2—3-mal aus Alkohol umkrystallisierte Reactionsproduct durch Schütteln mit Ammoniak verseift, das erhaltene 3-Oxy- α -Acetyl- β -Methylchromon durch Umkrystallisiren aus Benzol reinigt und dasselbe durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat acetyliert.

$C_{14}H_{12}O_5$. Ber. C 64.61, H 4.62.
Gef. » 64.64, » 4.70.

3-Oxy- α -Acetyl- β -Methylchromon,

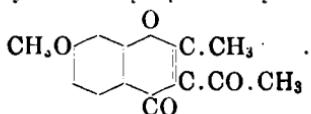


(Dehydrodiacetylresacetophenon von Tahara.)

Schüttelt man das 3-Acetoxy- α -Acetyl- β -Methylchromon mit wässrigem Ammoniak, so löst es sich darin ziemlich rasch unter Abspaltung der Acetylgruppe auf. Beim Ansäuern dieser Lösung fällt ein voluminöser Niederschlag aus, der mehrmals mit ziemlich viel Benzol ausgekocht wird. In dem ungelöst gebliebenen Rückstand ist hauptsächlich 3-Oxy- β -Methylchromon vorhanden, dessen Menge sehr wechselnd ist, je nach der Reinheit des für die Verseifung benutzten Materials.

Das 3-Oxy- α -Acetyl- β -Methylchromon fällt beim Erkalten der Benzollösung fast vollständig aus. Aus Alkohol umkrystallisiert, stellt es breite, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 182—184° dar, die ein Molekül Krystallwasser enthalten, welches sie langsam im Exsiccator, schnell beim Erhitzen auf 100° verlieren.

$C_{12}H_{10}O_4 + H_2O$. Ber. C 61.01, H 5.08.
Gef. » 61.25, 61.18, » 5.16, 5.31.
 $C_{12}H_{10}O_4 + H_2O$. Ber. H_2O 7.62. Gef. H_2O 7.73.
 $C_{12}H_{10}O_4$. Ber. C 66.06, H 4.59.
Gef. » 65.82, » 4.73.

3-Methoxy- α -Acetyl- β -Methylchromon,

(Dehydrodiacetyl paeonol von Nagai.)

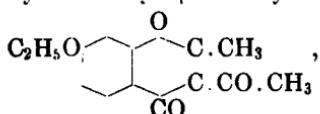
Das 3-Oxy- α -Acetyl- β -Methylchromon lässt sich, wie bereits Tahara gefunden hat, leicht methyliren und liefert einen aus Alkohol in gelblichen Krystallblättchen vom Schmp. 160° krystallisirenden Methyläther.

 $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4$. Ber. C 67.22, H 5.17.

Gef. » 67.17, » 5.31.

Dieser Methyläther ist identisch mit derjenigen Verbindung, die Nagai durch 16-stündiges Erhitzen von Paeonol mit Essigsäure-anhydrid und entwässertem Natriumacetat, neben dem α -Acetylbelli-feronmethyläther erhalten hat.

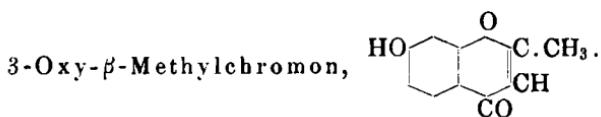
Das

3-Aethoxy- α -Acetyl- β -Methylchromon,

wurde dargestellt, indem eine alkoholische Lösung des 3-Oxy- α -Acetyl- β -Methylchromons mit Kalihydrat und Aethyljodid unter Rückfluss gekocht wurde. Es krystallisierte aus verdünntem Alkohol in lang-gestreckten, gelblich gefärbten Blättchen vom Schmp. 130° .

 $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Ber. C 68.29, H 5.69.

Gef. » 68.00, » 5.92.



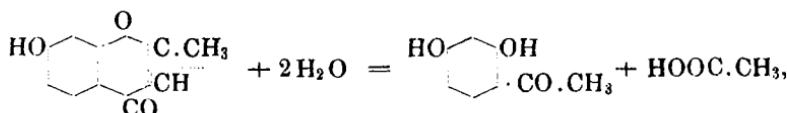
(Dehydroacetylresacetophenon von Tahara.)

Kocht man das 3-Oxy- α -Acetyl- β -Methylchromon, wie Tahara es angiebt, etwa 15 Minuten mit Natriumcarbonatlösung, so geht es unter Essigsäureabspaltung in das von Bloch und Kostanecki beschriebene 3-Oxy- β -Methylchromon über. Säuert man die Carbonatlösung an, so fällt das 3-Oxy- β -Methylchromon in Form eines Krystallpulvers aus.

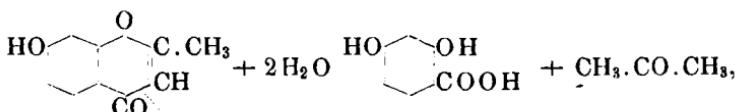
Aus Alkohol umkrystallisiert, stellt es weisse Krystallkrusten dar, die unter dem Mikroskop als kurze, dicke, gut ausgebildete Prismen erscheinen. Schmp. $249-250^{\circ}$. Sie sind selbst in heissem Wasser fast unlöslich. In heissem Alkohol und Eisessig lösen sie sich ziemlich leicht auf.

In Aether sind sie sehr schwer löslich, leicht löslich hingegen in Alkalien und Ammoniak. Ihre alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid, entgegen Tahara's Angabe, nicht gefärbt. Die Lösung der Krystalle in concentrirter Schwefelsäure ist farblos und besitzt blau-violette Fluorescenz.

Die Beobachtung Tahara's, dass diese Verbindung durch längeres Kochen mit Kalilauge eine Spaltung in Resacetophenon, Essigsäure und eine kleine Menge β -Resorcylsäure erfährt, stimmt mit der Auffassung dieser Verbindung als 3-Oxy- β -Methylchromon sehr gut überein. Offenbar verdankt die β -Resorcylsäure ihre Entstehung dem Umstände, dass ein Theil des 3-Oxy- β -Methylchromons nicht die Säurespaltung:



sondern die Ketonspaltung:



erlitten hat.



Kocht man das 3-Oxy- β -Methylchromon kurze Zeit mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat und setzt zu dem erkaltenen Kolbeninhalt Wasser, so fällt die entstandene Acetylverbindung, wenn man nicht zu viel Essigsäureanhydrid genommen hat, als Öl aus, das bei starkem Schütteln zu weissen Nadelchen erstarrt. Erfolgt die Ausscheidung nicht, so ist das Acetylproduct der Lösung durch Ausschütteln mit Aether zu entziehen. Nach dem Umkristallisiren der Verbindung aus verdünntem Alkohol erhält man weisse, kleine, dicke Krystallchen, die bei 94—95° erstarrten.

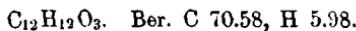
$C_{12}H_{10}O_4$. Ber. C 66.05, H 4.58.

Gef. » 66.01, » 4.74.



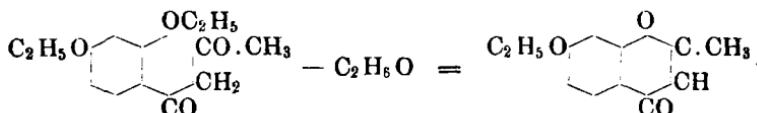
Das 3-Oxy- β -Methylchromon lässt sich sehr leicht durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Kalihydrat und Aethyljodid äthylieren.

Der entstandene Aethyläther krystallisierte aus verdünntem Alkohol in prachtvollen, seidenglänzenden, langen, breiten Spiessen vom Schmp. 123—124°.

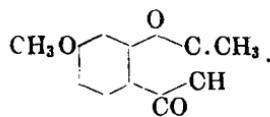


Gef. » 70.24, » 6.01.

Mit concentrirter Schwefelsäure lieferte er eine farblose Lösung, die eine schöne, violet-blau Fluorescenz besass. Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass diese Verbindung identisch ist mit dem 3-Aethoxy- β -Methylchromon, welches Bloch und Kostanecki durch Kochen des 2,4-Diäthoxy-Acetylacetophenons mit Jodwasserstoffsäure erhalten haben.



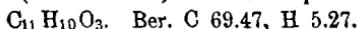
3-Methoxy- β -Methylchromone,



(Dehydroacetyl paeonol von Nagai).

Das 3-Methoxy- β -Methylchromon erhielten wir: 1. der Angabe von Nagai folgend, durch Kochen des 3-Methoxy- α -Acetyl- β -Methylchromons mit Natriumcarbonatlösung; 2. durch Methylierung des nach der Methode von Bloch und Kostanecki dargestellten 3-Oxy- β -Methylchromons.

Weisse Nadeln (aus Wasser) vom Schmp. 113°.



Gef. » 69,36, » 5,49.

Beim Eintragen der Krystalle in concentrirte Schwefelsäure erhält man eine farblose Lösung, die eine schöne, violettblaue Fluorescenz besitzt.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Bern, Universitätslaboratorium.

17. St. v. Kostanecki und J. Steuermann: Ueber das
1,8,3'-Trioxyflavon.

(Eingeg. am 8. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Von keinem Chromogen leitet sich eine so grosse Zahl von natürlichen Farbstoffen ab, wie vom Flavon. Die meisten der bekannten gelben Pflanzenfarbstoffe, die aus Pflanzen ganz verschiedener Familien isolirt wurden, sind als mehrfach hydroxylire Flavone oder deren Aether erkannt worden. Da nun in fast allen Pflanzen gelbe Pigmente sich in grösserer oder geringerer Menge vorfinden, so