

Lösung auf Zusatz von starker Natronlauge fast vollständig aus. Dieses Verhalten des 3'-Oxyflavons gegenüber Natronlauge haben wir übrigens erwartet. Harpe und Kostanecki¹⁾ haben nämlich durch partielle Entalkylierung des 3,3'-Diäthoxyflavons einen 3,3'-Dioxyflavon-monomethyläther erhalten, der seiner Entstehung nach entweder das 3-Aethoxy-3'-Oxyflavon oder das 3-Oxy-3'-Aethoxyflavon sein konnte. Da der Monomethyläther mit dem 3-Oxyflavon wenig Analogie zeigte und sich von der letzteren Verbindung besonders dadurch unterschied, dass er ein in Natronlauge schwer lösliches, gelbes Natriumsalz lieferte, so wurde er als das 3-Aethoxy-3'-Oxyflavon beschrieben. Durch die Darstellung des 3'-Oxyflavons, welches mit dem in Rede stehenden Methyläther vollständige Analogie besitzt, erhält die damalige Ermittelung von Harpe und Kostanecki eine gewichtige Stütze.

^{3'}
3'-Acetoxyflavon, $C_{15}H_{10}O_2(O.CO.CH_3)$.

Weisse Nadeln oder Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt 97°.

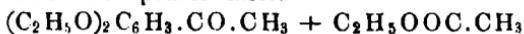
$C_{17}H_{12}O_4$. Ber. C 72.85, H 4.28.
Gef. » 72.68, » 4.66.

Bern, Universitätslaboratorium.

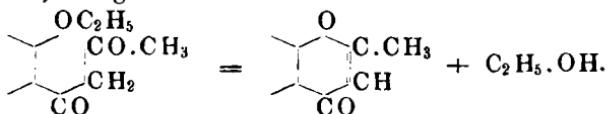
**261. St. v. Kostanecki und J. Tambor:
Synthesen in der Chromongruppe.**

(Eingegangen am 20. Mai 1901.)

Durch die Mittheilungen von Bloch und Kostanecki²⁾, sowie von Crivelli und Kostanecki³⁾ ist gezeigt worden, dass sich Essigsäureäthylester bei Gegenwart von metallischem Natrium sowohl mit Resacetophenondiäthyläther als auch mit Chinacetophenondiäthyläther zu β -Diketonen paaren lässt:



welch' letztere Verbindungen beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure in Chromonderivate (das 3-Oxy- β -Methylchromon, resp. das 2-Oxy- β -Methylchromon) übergehen:



¹⁾ Diese Berichte 33, 322 [1900].

²⁾ Diese Berichte 33, 571 [1900].

³⁾ Diese Berichte 33, 2512 [1900].

Um die Allgemeinheit der aufgefundenen Methode zur Darstellung von Chromonderivaten zu prüfen, haben wir bei den erwähnten Reactionen den Essigsäureäthylester durch Propionsäureäthylester ersetzt und die entsprechenden Chromonderivate ohne Schwierigkeiten erhalten.

Einwirkung des Propionsäureäthylesters auf Chinaceto-phenon diäthyläther.

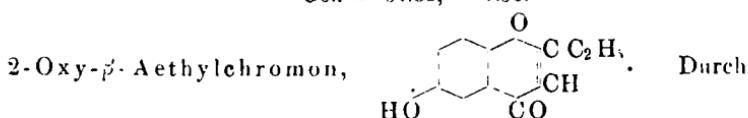
(Bearbeitet zusammen mit Hrn. W. Orth.)

Zu einem Gemisch von 2 g Chinacetophenondiäthyläther und 4.5 g Propionsäureäthylester werden 0.5 g granulirtes metallisches Natrium zugegeben. Nach kurzen Schütteln tritt unter Erwärmung die Reaction ein, die man zweckmässig durch schwaches Erwärmen unterstützt. Die entstandene, feste Masse lässt man erkalten und trägt sie alsdann in verdünnte Essigsäure ein. Man schüttelt nun das Ganze mit Aether aus, entzieht der ätherischen Schicht das gebildete 2.5-Diäthoxy-Propionylacetophenon, $(C_2H_5O)_2C_6H_3.CO.CH_2.CO.C_2H_5$, durch Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge und fällt es durch Einleiten von Kohlensäure aus.

Nach dem Umkristallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man farblose Täfelchen, die bei 49° schmelzen und deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid roth gefärbt wird.

$C_{15}H_{20}O_4$. Ber. C 68.18, H 7.57.

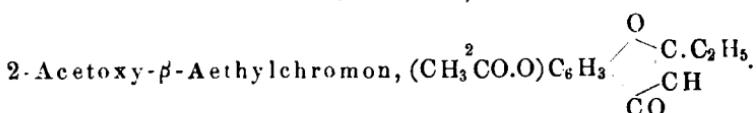
Gef. » 67.82, » 7.50.



circa zweistündiges Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (1.96) liess sich das eben beschriebene β -Diketon unter Ringschliessung und vollständiger Entalkylierung in das 2-Oxy- β -Aethylchromon überführen. Das Reactionsproduct löste sich in verdünnter Natronlauge mit sehr schwach grünlich gelber Farbe vollständig auf. Nach dem Ausfällen mit Salzsäure wurde es behufs Reinigung zunächst aus ziemlich viel Benzol, dann aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Prachtvolle, lange Spiesse (aus verdünntem Alkohol), die bei 165° schmelzen und von concentrirter Schwefelsäure mit grünlich blauer Fluorescenz aufgenommen werden.

$C_{11}H_{10}O_3$. Ber. C 69.47, H 5.17.

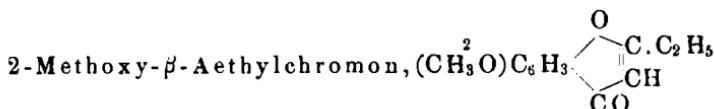
Gef. » 69.41, » 5.40.



Weisse Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmp. $92 - 93^{\circ}$.

$C_{13}H_{12}O_4$. Ber. C 67.22, H 5.17.

Gef. » 67.45, » 5.35.



Das 2-Oxy- β -Methylchromon lässt sich sehr leicht durch Erwärmen seiner methylalkoholischen Lösung mit Kalihydrat und Methyljodid methyliren. Der erhaltene Methyläther krystallisiert aus verdünntem Alkohol in rhombischen Täfelchen vom Schmp. 87 — 88°. Beim Eintragen der Krystallchen in concentrirte Schwefelsäure erhält man eine farblose Lösung, die eine schöne, grünlich blaue Fluorescenz besitzt.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3$. Ber. C 70.58, H 5.98.
Gef. » 70.39, » 5.18.



Darstellung durch Aethylierung des 2-Oxy- β -Aethylchromons unter den bei der Gewinnung des Methyläthers angegebenen Bedingungen. Das 2-Aethoxy- β -Aethylchromon krystallisiert aus Ligroin in weissen Säulen, die bei 65 — 66° schmelzen und sich gegen concentrirte Schwefelsäure genau ebenso verhalten, wie das 2-Methoxy- β -Aethylchromon.

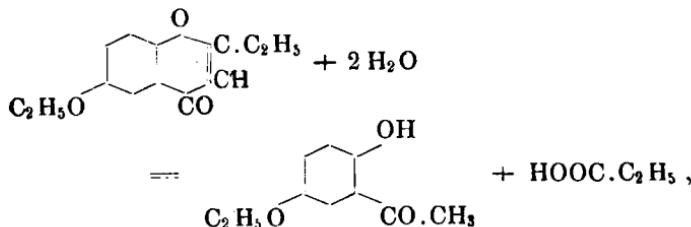
$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Ber. C 71.56, H 6.42.
Gef. » 71.57, » 6.32.

Spaltung des 2-Aethoxy- β -Aethylchromons durch Natriumalkoholat.

1½ g 2-Aethoxy- β -Aethylchromon wurden mit einer alkoholischen Lösung von 3 g metallischem Natrium einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Durch Einleiten von Wasserdampf wurde alsdann der Alkohol vertrieben, die Flüssigkeit angesäuert und wiederum Wasserdampf eingeleitet.

Es ging Chinacetophenonmonoäthyläther über, neben einer flüchtigen Fettsäure, die an dem charakteristischen Geruch bei der Zersetzung ihres Baryumsalzes mit Schwefelsäure als Propionsäure erkannt wurde.

Das 2-Aethoxy- β -Aethylchromon erlitt somit durch Natriumalkoholat eine Spaltung nach folgender Gleichung:



lieferte also diejenigen Producte, welche bei einer Säurespaltung des 2-Aethoxy- β -Aethylchromons zu erwarten waren.

Einwirkung des Propionsäureäthylesters auf Resacetophenondiäthyläther.

(Bearbeitet zusammen mit Hrn. L. Paul.)

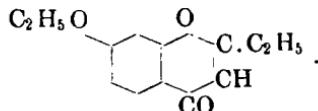
Genau unter denselben Bedingungen, wie sie oben bei der Paarung des Propionsäureäthylesters mit Chinacetophenondiäthyläther angegeben wurden, lässt sich dieser Ester auch mit Resacetophenondiäthyläther zu einem β -Diketon paaren.

Das erhaltene, 2.4-Diäthoxy-Propionylacetophenon,
²⁴
 $(C_2H_5O)_2C_6H_3(1)CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_2H_5$, krystallisierte aus verdünntem Alkohol in Prismen, die bei $74 - 75^\circ$ schmolzen und deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid roth gefärbt wurde.

$C_{15}H_{20}O_4$. Ber. C 68.18, H 7.57.

Gef. » 67.88, » 7.51.

3-Aethoxy- β -Aethylchromon,



Das oben beschriebene β -Diketon wurde etwa 2 Stdn. mit starker Jodwasserstoffsäure gekocht. Nach dem Eintragen des Kolbeninhalts in Natriumbisulfatlösung schied sich ein krystallinischer Niederschlag ab, der mit verdünnter Natronlauge ausgezogen wurde. Der grösste Theil des Reactionsproductes blieb in der Regel hierbei ungelöst und erwies sich als das 3-Aethoxy- β -Aethylchromon. In der alkalischen Lösung befand sich durch einen rothen Farbstoff verunreinigtes 3-Oxy- β -Aethylchromon, welches je nach der Dauer des Erhitzen in grösserer oder geringerer Menge durch vollständige Eutalkylierung seines Aethers entstanden war.

Das 3-Aethoxy- β -Aethylchromon krystallisiert aus verdünntem Alkohol in prachtvollen, zu Büscheln gruppierten Nadeln, die 1 Molekül Krystallwasser enthalten, das sie im Exsiccator fast vollständig verlieren.

$C_{13}H_{14}O_3 + H_2O$. Ber. C 66.10, H 6.77, H_2O 7.62.

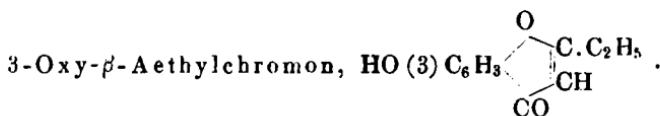
Gef. » 66.47, » 6.82, » 7.07.

$C_{13}H_{14}O_3$. Ber. C 71.56, H 6.42.

Gef. » 71.52, » 6.36.

Schmp. 83—84°. Beim Eintragen der Krystallchen in concentrirte Schwefelsäure erhält man eine farblose Lösung, die eine bläuliche (mit einem Stich ins Violette) Fluorescenz besitzt.

Durch Kochen mit Natriumalkoholat wird das 3-Aethoxy- β -Aethylchromon in Resacetophenonmonoaethyläther und Propionsäure gespalten.

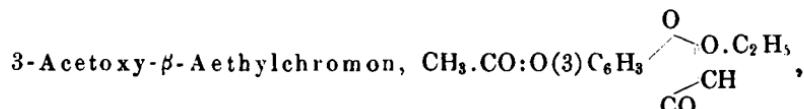


Durch längeres Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure lässt sich das 3-Aethoxy- β -Aethylchromon entalkyliren. Das 3-Oxy- β -Aethylchromon krystallisiert aus verdünntem Alkohol in kurzen Prismen vom Schmp. 186°, die sich gegenüber concentrirter Schwefelsäure ähnlich verhalten, wie das 3-Aethoxy- β -Aethylchromon.

C₁₁H₁₀O₃. Ber. C 69.47, H 5.27.

Gef. » 69.70, » 5.43.

Das



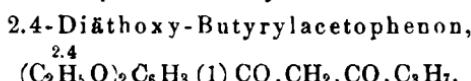
scheidet sich beim Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol zunächst milchig aus und erstarrt alsdann zu weissen Säulen vom Schmp. 67—68°.

C₁₃H₁₂O₄. Ber. C 67.22, H 5.17.

Gef. » 67.10, » 5.26.

Wir haben noch gemeinsam mit Hrn. W. Winter den normalen Buttersäureäthylester auf Resacetophenondiäthyläther einwirken lassen und auch hier ein β -Diketon erhalten, das sich durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure in das 3-Oxy- β -Propylchromon überführen liess.

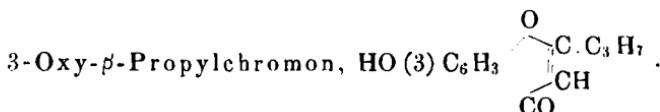
Einwirkung des Buttersäureäthylesters auf Resaceto-phenondiäthyläther.



Dicke, weisse Nadeln (aus verdünntem Alkohol), die bei 60—61° schmelzen und deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid roth gefärbt wird.

C₁₆H₂₂O₄. Ber. C 69.06, H 7.91.

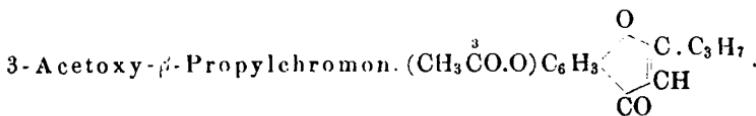
Gef. » 68.88, » 7.98.



Nach 2—3-stündigem Kochen des β -Diketons mit starker Jodwasserstoffsäure erhielten wir ein Product, das in Natronlauge vollständig löslich war. Die alkalische Lösung war ziemlich intensiv roth gefärbt in Folge der Anwesenheit eines rothen Farbstoffs, der als Nebenproduct sich gebildet hat. Durch mehrmaliges Umkristallisiren aus Benzol und dann aus Alkohol lässt sich der rothe Farbstoff entfernen, indessen besassen die Krystallchen des 3-Oxy- β -Propylchromons immer noch eine rothstichige Färbung. Ganz reines 3-Oxy- β -Propylchromon erhielten wir, als wir das Präparat acetylierten, die Acetylverbindung durch Krystallisation reinigten und sie dann durch kurzes Kochen mit Jodwasserstoffsäure verseiften.

Das 3-Oxy β -Propylchromon krystallisiert in farblosen, dicken Nadeln vom Schmp. 148°. In Natronlauge löst es sich farblos auf; die Lösung besitzt eine blauviolette Fluorescenz. Beim Eintragen der Krystallchen in concentrirte Schwefelsäure erhält man eine farblose Lösung, die eine schöne, bläuliche Fluorescenz zeigt.

C₁₂H₁₂O₃. Ber. C 70.58, H 5.98.
Gef. » 70.23, » 6.19.



Weisse Blättchen (aus verdünntem Alkohol), die bei 64—65° schmelzen.

C₁₄H₁₄O₄. Ber. C 68.29, H 5.69.
Gef. » 68.02, » 5.65.

Bern, Universitätslaboratorium.