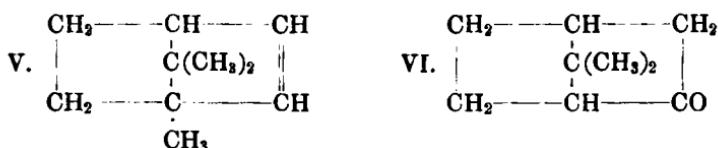


Ich will hier noch bemerken, dass ich später die Apocamphersäure auch direct aus der Dioxysäure durch Erhitzen mit Jodwasserstoff unter ganz bestimmten Bedingungen erhalten habe; obgleich in geringerer Ausbeute. Die oben angeführten Reactionen verlaufen dagegen alle ziemlich glatt.

Durch diese Synthese ist nun die Constitution nicht nur für die Camphopyrsäure (auch Pyrocamphensäure genannt) resp. Apocamphersäure, sondern auch für andere wichtige Verbindungen der Campher- und Terpen-Chemie endgültig bewiesen worden, wie z. B. für das Camphen V und für das Fenchocamphoron (das »wahre niedere Homologe des Camphers«¹⁾) VI.



Die geistreichen theoretischen Entwickelungen von Bredt über die Camphergruppe überhaupt haben hierdurch die beweiskräftigste Stütze erhalten.

Die hier vorläufig mitgetheilten Versuche werden weitergeführt und demnächst ausführlicher beschrieben.

Ebenso werde ich versuchen, auf analoge Weise zur gewöhnlichen Camphersäure zu gelangen.

Meinem Privatassistenten, Hrn. Mag. Phil. A. Karvonen, sage ich für seine eifrige und geschickte Hilfe auch an dieser Stelle meinen besten Dank.

Helsingfors (Finland), im Juni, Laborat. des Polytechnicums.

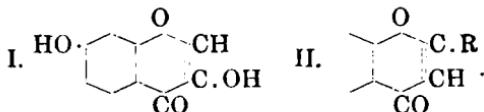
384. St. v. Kostanecki, L. Paul und J. Tambor:
Synthese des 3-Oxychromons.

(Eingegangen am 10. Juli 1901.)

Die Erkenntniss des von Schall und Dralle erhaltenen Oxydationsproductes des Brasilins als 3-Oxychromonol (I) liess es erwünscht erscheinen, die Chromongruppe systematisch auszubauen, um eine künftige Synthese des Brasilins und des Hämatoxylins anzubahnen.

¹⁾ Wallach, Ann. d. Chem. 300, 318 [1898].

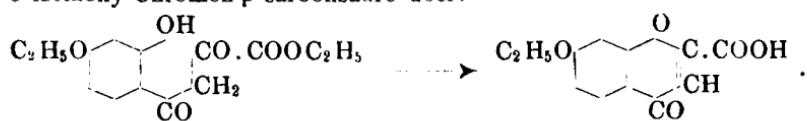
Ueber Synthesen in der Chromongruppe haben wir bereits mehrmals berichtet¹⁾). Die von uns bisher dargestellten Chromonderivate besaßen aber alle im γ -Pyronkerne an der Stelle β Alkylgruppen, leiteten sich somit von β -Alkylchromonen (II) ab, während das Oxydationsproduct des Brasilins ein Derivat des Chromons selbst ist.



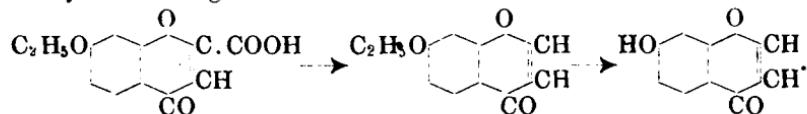
Da uns aber gerade diejenigen Chromonderivate interessirten, die dem Brasilinoxydationsproducte möglichst nahe stehen würden, so haben wir nach einem Wege gesucht, um auch die in der β -Stellung nicht substituirten Chromonderivate zugänglich zu machen.

Von den negativen Ergebnissen möchten wir hier angeben, dass der Oxalsäurediäthylester sich zwar mit Resacetophenondiäthyläther, mit Chinacetophenondiäthyläther und mit Phloracetophenontrimethyläther zu β -Diketonen paaren lässt, indessen gelingt es nicht, dieselben mit derselben Leichtigkeit wie andere *o*-Aethoxy- β -Diketone durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure in Chromonderivate überzuführen. Wir erhielten stets roth gefärbte Producte, die schwer zu reinigen waren.

Erst die Beobachtung, dass auch Resacetophenon monoäthyläther sich bei Gegenwart von metallischem Natrium mit Oxalsäurediäthylester zu einem β -Diketon paaren lässt, ermöglichte uns, das 3-Oxychromon in glatter Weise darzustellen. Das aus Resacetophenonmonoäthyläther und Oxalsäureester gewonnene β -Diketon geht nämlich beim Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Salzsäure leicht in die 3-Aethoxy-Chromon- β -carbonsäure über:



Die 3-Aethoxy-Chromon- β -carbonsäure verliert beim Schmelzen Kohlendioxyd und liefert das 3-Aethoxychromon, welch' Letzteres sich durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure entalkyliren lässt und das 3-Oxychromon ergibt:



¹⁾ Bloch und Kostanecki, diese Berichte 33, 471 [1900] und 33, 1998 [1900]; Crivelli und Kostanecki, diese Berichte 33, 2512 [1900]; Kostanecki und Rózycki, diese Berichte 34, 102 [1901]; Kostanecki und Tambor, diese Berichte 34, 1693 [1901].

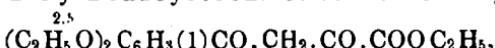
2.4-Diäthoxy-Benzoylbrenztraubensäureäthylester,

Zu einer lauwarmen Lösung von 2 g Resacetophenondiäthyläther in 5 g Oxalsäureester setzt man 0.5 g granulirtes Natrium hinzu. Die Reaction tritt sofort ziemlich heftig ein. Nach dem Erkalten erhält man eine gelbe Masse, die in mit Essigsäure angesäuertes Wasser eingetragen wird. Der abgeschiedene Körper ist schwer löslich in Alkohol und krystallisiert aus diesem Lösungsmittel in gelb gefärbten Nadeln, die bei 152° schmelzen und deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid dunkelroth gefärbt wird.

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_6$. Ber. C 62.33, H 6.49.

Gef. » 62.25, » 6.60.

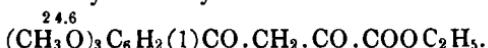
Der

2.5-Diäthoxy-Benzoylbrenztraubensäureäthylester,

wurde aus Chinacetophenondiäthyläther und Oxalsäureester in derselben Weise, wie das eben beschriebene β -Diketon, dargestellt. Es ist leicht löslich in warmem Alkohol und krystallisiert beim Erkalten der alkoholischen Lösung in gelben Prismen, die bei 90° schmelzen. Die hier ziemlich intensive gelbe Farbe wird wohl der ganz reinen Verbindung nicht zukommen; wir konnten sie jedoch selbst durch mehrfaches Umkrystallisiren nicht entfernen.

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_6$. Ber. C 62.33, H 6.49.

Gef. » 61.99, » 6.54.

2.4.6-Trimethoxy-Benzoylbrenztraubensäureäthylester,

Schwach gelbliche Nadeln (aus verdünntem Alkohol), die bei 80° schmelzen und deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid roth gefärbt wird.

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_7$. Ber. C 58.06, H 5.80.

Gef. » 58.11, » 5.93.

Einwirkung des Oxalsäurediäthylesters auf Resacetophenonmonoäthyläther.

4-Aethoxy-2-Oxy-Benzoylbrenztraubensäureäthylester,

Beim Zusatz von 0.5 g granulirtem Natrium zu einer lauwarmen Lösung von 2 g Resacetophenondiäthyläther in 5 g Oxalsäurediäthylester tritt sofort eine Reaction ein, und man erhält nach dem Erkalten eine gelblich gefärbte Masse, die in verdünnte Essigsäure eingetragen

wird. Der abgeschiedene Niederschlag krystallisiert aus Alkohol in weissen, gut ausgebildeten Prismen, die bei 99—100° schmelzen und deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid schmutzig roth gefärbt wird.

$C_{14}H_{16}O_6$. Ber. C 60.00, H 5.71.

Gef. » 59.67, » 5.87.



Wird eine alkoholische Lösung des 4-Aethoxy-2-Oxy-Benzoyl-brenztraubensäureäthylesters mit Salzsäure (1.19) versetzt und am Rückflusskühler gekocht, so beginnt nach einiger Zeit ein voluminöser Niederschlag sich abzuscheiden, dessen Menge rasch zunimmt. Der abfiltrirte Körper krystallisiert aus Alkohol in zu Rosetten gruppirten, prismatischen Nadeln, die bei 234° unter Kohlensäureentwicklung schmelzen.

$C_{19}H_{10}O_5$. Ber. C 61.54, H 4.27.

Gef. » 61.84, 61.50, » 4.56, 4.48.

Die 3-Aethoxychromon- β -carbonsäure löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe ohne Fluorescenz. Sie löst sich in warmer Sodalösung und liefert ein aus Wasser in weissen, langen, büschelförmig gruppirten Nadeln krystallisirendes Natriumsalz, durch welches sich die Säure sehr gut reinigen lässt (Analyse II).

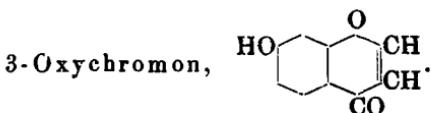
$C_{12}H_9NaO_5$. Ber. Na 8.98. Gef. Na 8.60.



Erhitzt man die 3-Aethoxychromon- β -carbonsäure über freier Flamme zum Schmelzen, so findet stürmische Kohlensäureentwicklung statt, und es entsteht das 3-Aethoxychromon. Dasselbe krystallisiert aus verdünntem Alkohol in sehr langen Nadeln vom Schmp. 120—121°. Beim Eintragen der Krystalle in concentrirte Schwefelsäure erhält man eine farblose Lösung, die eine schöne violettblaue Fluorescenz besitzt.

$C_{11}H_{10}O_3$. Ber. C 69.47, H 5.27.

Gef. » 69.21, • 5.50.



Das 3-Aethoxychromon lässt sich durch längeres Kochen mit Jodwasserstoffsäure (1.9) entmethyliren und liefert das 3-Oxychromon, welches aus Wasser in weissen, zu Büscheln vereinigten Nadelchen vom Schmp. 218° krystallisiert.

In Natronlauge ist es leicht löslich; die Lösung ist farblos und fluorescirt nicht. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält es sich wie sein Aethyläther.

$C_9H_6O_3$. Ber. C 66.66, H 3.70.

Gef. » 66.42, » 3.86.

Die Untersuchung des 4-Aethoxy-2-Oxy-Benzoylbrenztraubensäureäthylesters wird fortgesetzt.

Bern, Universitätslaboratorium.

385. W. Manchot und O. Wilhelms: Ueber Superoxyde des Eisens und die katalytische Wirkung der Eisensalze.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 9. Juli 1901; mitgeth. in der Sitzg. von Hrn. A. Rosenheim.)

Eine vor Kurzem von J. Brode¹⁾ veröffentlichte Abhandlung nöthigt mich, leider schon jetzt von einer Untersuchung Mittheilung zu machen, die ich lieber zuvor auf eine viel breitere experimentelle Basis gestellt hätte.

Vor Kurzem habe ich gezeigt²⁾, dass bei der Oxydation von Ferrooverbindungen durch freien Sauerstoff auf 1 Atom Eisen 1 Atom Sauerstoff verbraucht wird, was am einfachsten durch die Annahme eines primär entstehenden Superoxydes FeO_2 zu erklären ist³⁾.

Lässt man diese Erklärung zu, so folgt daraus fast mit Nothwendigkeit, dass auch bei der Einwirkung anderer Oxydationsmittel auf Ferrooverbindungen ein Superoxyd entstehen muss, und es liegt sehr nahe, in dessen intermediärem Auftreten die Ursache der beschleunigenden Wirkung von Eisensalzen zu suchen, welche bei Oxydationsprozessen so häufig beobachtet worden ist.

¹⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 37, 257.

²⁾ Zeitschr. für anorg. Chem. 27, 420.

³⁾ Hier und im Folgenden soll die Formel nur die Oxydationsstufe bezeichnen, nicht etwa eine Verbindung von dieser Zusammensetzung.