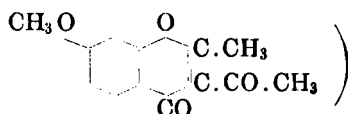


449. St. v. Kostanecki und L. Lloyd: Studien in der Chromongruppe.

(Eingegangen am 13. August 1901).

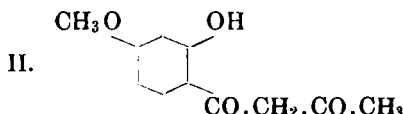
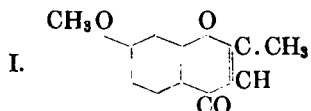
Vor Kurzem haben Kostanecki und Różycki¹⁾ mitgetheilt, dass die von Nagai und Tahara durch Kochen des Päonols resp. Resacetophenons mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat erhaltenen Condensationsproducte als Chromonderivate zu betrachten sind.

Wenn nun durch diese Mittheilung die von Nagai und Tahara isolirten Hauptproducte vollständig aufgeklärt worden sind, so liessen wir noch einige secundäre Producte unerwähnt, um die sich für dieselben aus der Arbeit von Kostanecki und Różycki ergebende Constitution einer Controlle zu unterwerfen. Unsere heutige Mittheilung gilt zwei Verbindungen, die Nagai aus seinem Dehydrodiacetyl-päonol (nach Kostanecki und Różycki dem 3-Methoxy- α -Acetyl- β -Methylchromon,



erhalten hat: dem Hydroxyacetyl-päonol und dem Dehydro-methylacetyl-päonol.

Nagai²⁾ zeigte, dass im 3-Methoxy- α -Acetyl- β -Methylchromon bei gelinder Einwirkung von alkoholischem Kali die Acetylgruppe durch ein Atom Wasserstoff ersetzt und ausserdem noch ein Molekül Wasser aufgenommen wird. Es entsteht eine Kaliumverbindung $C_{11}H_{11}KO_4$, aus der durch vorsichtige Behandlung mit Mineralsäuren das Hydroxyacetyl-päonol, $C_{11}H_{12}O_4$, gewonnen werden kann. Da nun das Hydroxyacetyl-päonol beim Kochen mit verdünnter Salzsäure ein Molekül Wasser verliert, indem es in das 3-Methoxy- β -Methylchromon (I) übergeht, so ist es als 4-Methoxy-Benzoylaceton (II) zu betrachten, dessen Entstehung aus dem 3-Methoxy- α -Acetyl- β -Methylchromon folgendermaassen zu erklären ist.

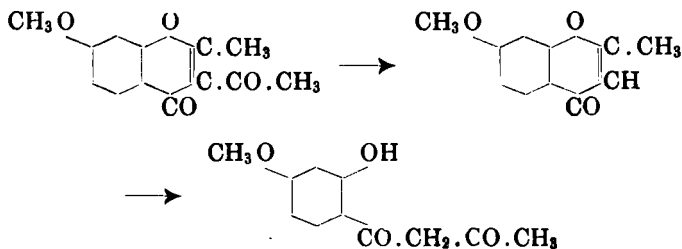


Im 3-Methoxy- α -Acetyl- β -Methylchromon ist, wie Kostanecki und Różycki bereits hervorgehoben haben, die Acetylgruppe in ähn-

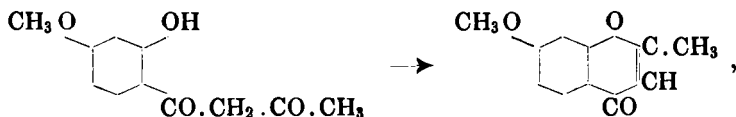
¹⁾ Diese Berichte 34, 102 [1901].

²⁾ Diese Berichte 25, 1284 [1892].

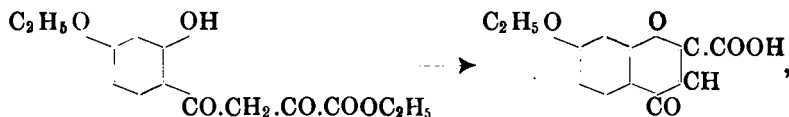
licher Weise gebunden wie im Acetessigester. Sie wird durch Alkalien leicht abgespalten, indem der Acetessigsäurerest eine Säurespaltung erleidet. Gleichzeitig wird aber durch den Einfluss des alkoholischen Kalis der γ -Pyronring geöffnet und unter Wasseraufnahme ein β -Diketon, das 4-Methoxy-2-Oxy-Benzoylaceton, gebildet:



Die Eigenschaften des Hydroxyacetylpyonols stimmen mit dieser Auffassung gut überein. Es geht beim Kochen mit Salzsäure ebenso leicht in ein Chromonderivat über:

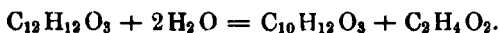


wie der 4-Aethoxy-2-Oxy-Benzoylbrenztraubensäureäthylester¹⁾:



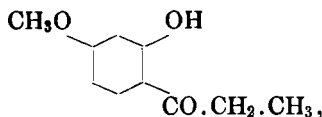
welche Verbindung ebenfalls ein α -Oxy- β -Diketon ist.

Sehr interessant ist das Verhalten des Hydroxyacetylpyonols beim Methyliren. Wie Nagai gefunden hat, liefert das Hydroxyacetylpyonolkalium bei der Einwirkung von Methyljodid das Dehydromethylacetylpyonol, $C_{12}H_{12}O_3$, indem ein Wasserstoffatom durch eine Methylgruppe ersetzt und gleichzeitig ein Molekül Wasser abgespalten wird. Das Dehydromethylacetylpyonol wird durch kochende Alkalien glatt in einen phenolartigen Körper, das Iso-methylpyonol, und Essigsäure nach folgender Gleichung gespalten:

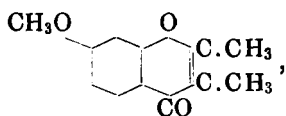


¹⁾ S. die Mittheilung von Kostanecki, Paul und Tambor in diesem Hefte der Berichte (S. 2475).

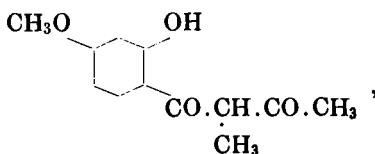
Das Isomethylpäonol hat Tahara¹⁾ näher untersucht und durch die Synthese desselben bewiesen, dass es Propionylresorcinmonomethyläther,



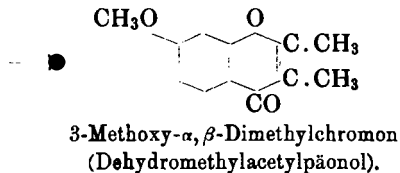
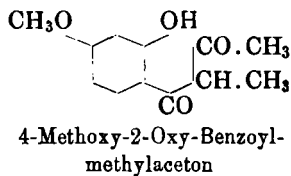
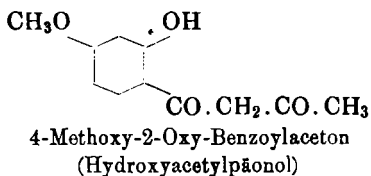
ist. Hiernach würde das Dehydromethylacetylpäonol als 3-Methoxy- α,β -Dimethylchromon,



aufzufassen sein, dessen Entstehung aus dem Hydroxyacetylpäonol folgendermaassen erklärt werden kann: Das Hydroxyacetylpäonol liefert beim Methyliren eine α -Methylverbindung, indem ein Wasserstoffatom der zwischen zwei Carbonylen befindlichen Methylengruppe durch eine Methylgruppe ersetzt wird. Es entsteht ein β -Diketon von der Formel:

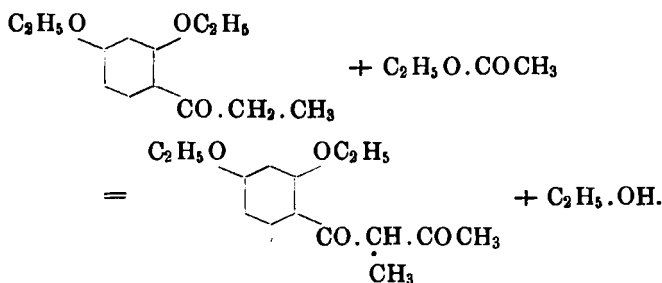


welches unter Wasserabspaltung in das 3-Methoxy- α,β -Dimethylchromon übergeht.

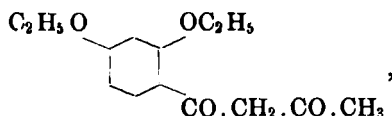


¹⁾ Diese Berichte 25, 1292 [1892].

Die aus der Arbeit von Kostanecki und Różycki gezogenen Schlussfolgerungen über die Natur des Hydroxyacetylphäonols mussten nun noch kontrolliert werden. Es erschien uns aber überflüssig, alle Versuche von Nagai und Tahara zu wiederholen, da sich die experimentellen Angaben dieser beiden Forscher bisher durchwegs als richtig erwiesen haben. Wir zogen vor, das 3-Methoxy- α,β -Dimethylchromon zu synthetisieren und es mit dem Dehydromethylacetylphäonol zu vergleichen. Zu diesem Zwecke gingen wir vom Propionylresorcindiäthyläther aus und liessen auf denselben Essigsäureester bei Gegenwart von metallischem Natrium einwirken. Es resultierte das 2.4-Diäthoxy-Benzoyl-Methylaceton:

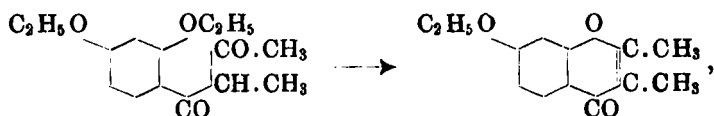


Dasselbe β -Diketon erhielten wir auch durch Methylierung des 2.4-Diäthoxy-Benzoylacetons¹⁾



wodurch bewiesen ist, dass dieses β -Diketon bei der Alkylierung eine C-Alkylverbindung ergibt.

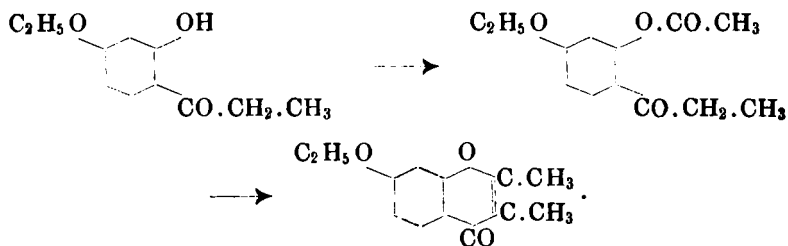
Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure ging das auf diesen beiden Wegen dargestellte 2.4-Diäthoxy-Benzoyl-Methylaceton in das 3-Aethoxy- α,β -Dimethylchromon über:



welch' letztere Verbindung am leichtesten durch dreistündiges Kochen

¹⁾ Bloch und Kostanecki, diese Berichte 33, 471 [1900].

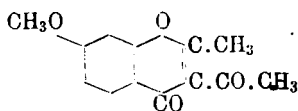
des Propionylresorcinmonoäthyläthers mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat erhalten werden kann¹⁾:



Das 3-Aethoxy- α,β -Dimethylchromon geht nun beim längeren Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure in das 3-Oxy- α,β -Dimethylchromon über. Wird dieses methyliert, so entsteht das 3-Methoxy- α,β -Dimethylchromon, welches alle Eigenschaften des von Nagai beschriebenen Dehydromethylacetyl-päonols besitzt. Es kann somit keinem Zweifel unterliegen, dass beide Verbindungen identisch sind.

Uebrigens lässt sich das 3-Methoxy- α,β -dimethylchromon leicht und mit guter Ausbeute darstellen, wenn man den Propionylresorcinmonoäthyläther mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat etwa drei Stunden kocht.

¹⁾ Dieser Versuch ist noch aus folgendem Grunde wichtig. Kostanecki und Różycki haben dargelegt, dass das von Nagai durch Kochen des Päonols mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat erhaltene Condensationsproduct $C_{13}H_{12}O_4$ die Constitution



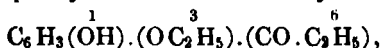
besitzt, da es durch Abspaltung der Acetylgruppe in das 3-Methoxy- β -Methylchromon übergeht. Wegen der leichten Abspaltbarkeit der Acetylgruppe wurde angenommen, dass dieselbe am α -Kohlenstoffatom hafte, da sie in dieser Stellung in ähnlicher Weise gebunden ist wie im Acetessigester und bei eingetretener Säurespaltung des Acetessigsäurerestes leicht eliminierbar sein muss. Die Richtigkeit dieser Ansicht kann nun als bewiesen gelten. Im Propionylresorcinmonoäthyläther ist dasjenige Wasserstoffatom, welches beim Päonol durch die Acetylgruppe ersetzt wird, nicht vorhanden, sondern an seiner Stelle befindet sich eine Methylgruppe, deshalb liefert der Propionylresorcinmonoäthyläther beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat ein Chromonderivat, welches im Gegensatz zu dem aus Päonol entstehenden Producte keine Acetylgruppe enthält.

Aethylierung des Propionylresorcins.

Das nach der Methode von Nencki und Sieber von Goldzweig und Kaiser¹⁾ dargestellte Propionylresorcin haben wir genau unter denselben Bedingungen äthylirt, welche Kostanecki und Tambor²⁾ für die Gewinnung der Aethyläther des Resacetophenons gewählt hatten.

Der

Propionylresorcinmonoäthyläther,



krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 54⁰.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Ber. C 68.04, H 7.21.

Gef. » 68.19, » 7.22.

Propionylresorcindiäthyläther, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)^{1,3}.(\text{CO}.\text{C}_2\text{H}_5)^6$.

Weisse Blättchen (aus Alkohol). Schmp. 72⁰.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$. Ber. C 70.27, H 8.10.

Gef. » 70.16, » 8.01.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat auf Propionylresorcinmonoäthyläther.



10 g Propionylresorcinmonoäthyläther werden mit dem gleichen Gewicht wasserfreiem Natriumacetat und dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid während drei Stunden gelinde gekocht. Man trägt alsdann den Kolbeninhalt in Wasser ein, rührt häufig um, um das Essigsäureanhydrid möglichst vollständig zu zersetzen, und bringt die erhaltene krystallinische Masse auf poröses Porcellan. Zur Reinigung wird die Substanz einige Male aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so dicke Säulen, die bei 124⁰ schmelzen und von concentrirter Schwefelsäure mit violettblauer Fluorescenz aufgenommen werden.

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

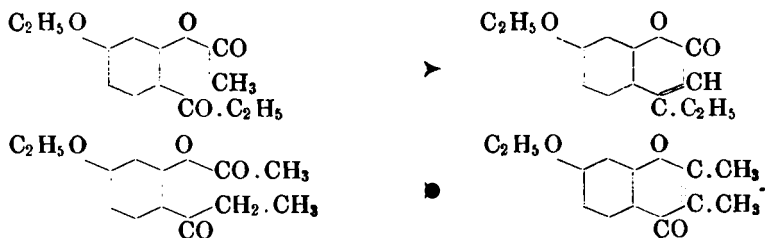
Gef. » 71.25, 71.46, 71.33, » 6.53, 6.30, 6.53.

Die Entstehung der Verbindung $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$ beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat lässt sich in sehr einfacher Weise erklären. Es bildet sich im ersten Stadium der Reaction die Acetylverbindung des Propionylresorcinmonoäthyläthers, welche beim längeren Kochen ein Molekül Wasser verliert und in

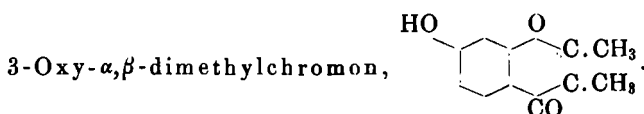
¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 43, 90 [1891].

²⁾ Diese Berichte 28, 2302 [1895].

den Körper $C_{13}H_{14}O_3$ übergeht. Theoretisch kann der Wasseraustritt auf zweifache Weise erfolgen, und es kann im ersteren Falle der β -Aethyl-umbelliferonäthyläther, im zweiten Falle das 3-Aethoxy- α,β -dimethylchromon entstehen:



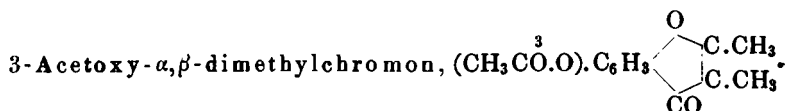
Die von uns isolirte Verbindung besitzt nun in ihrem Verhalten keine Aehnlichkeit mit den Cumarinen. Dass sie in der That nicht der β -Aethyl-umbelliferonäthyläther, sondern das 3-Aethoxy- α,β -dimethylchromon darstellt, beweist ihre Synthese aus einem β -Diketon, dem 2.4-Diäthoxy-benzoyl-methylaceton (s. u.).



Wird das 3-Aethoxy- α,β -dimethylchromon mit starker Jodwasserstoffsäure einige Zeit gekocht, so wird es in eine alkalilösliche Verbindung, das 3-Oxy- α,β -dimethylchromon, übergeführt. Das 3-Oxy- α,β -dimethylchromon krystallisirt aus Alkohol in schönen, anscheinend rhombischen Prismen vom Schmp. 262° . Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit violettblauer Fluorescenz aufgenommen; seine Lösung in Natronlauge ist farblos und fluorescirt bläulich.

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

Gef. » 69.37, » 5.20.



Prachtvolle, lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmp. 116° .

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

Gef. » 67.15, » 5.22.



(Dehydromethylacetylpaenonol von Nagai.)

Das 3-Oxy- α,β -dimethylchromon lässt sich sehr leicht durch Erwärmen seiner alkoholischen Lösung mit Kalihydrat und Methyljodid

methyliren. Der erhaltene Methyläther krystallisirt aus Alkohol in dicken Nadeln, die bei 126—127° (Nagai giebt für sein Dehydro-methylacetylpaenol 126° an) schmelzen. Er liefert mit Salzsäure ein schön krystallisirendes, leicht zersetzbares Additionsproduct. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit violettblauer Fluorescenz.

$C_{12}H_{12}O_3$. Ber. C 70.58, H 5.98.

Gef. » 70.52, » 6.00.

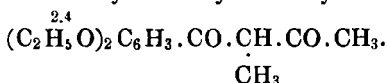
Sehr bequem lässt sich das 3-Methoxy- α,β -dimethylchromon darstellen, wenn man Propionylresorcin nach Tahara methylirt und den erhaltenen Propionylresorcinmonomethyläther (Isomethylpaenol Nagai's) 3 Stunden lang mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat kocht.

$C_{12}H_{12}O_3$. Ber. C 70.58, H 5.98.

Gef. » 70.49, » 6.02.

Einwirkung von Essigsäureäthylester auf Propionyl-resorcindiäthyläther.

2.4-Diäthoxy-benzoyl-methylaceton,



CH₃

Zu einer Lösung von 2 g Propionylresorcindiäthyläther in 8 g Essigsäureester werden 0.4 g granulirtes Natrium hinzugegeben. Es tritt eine schwache Erwärmung ein, und es entsteht eine gelatinöse Masse, die man im gut verschlossenen Kolben 24 Stunden sich selbst überlässt. Man löst alsdann den Kolbeninhalt in Alkohol auf, eventuell unter Zusatz von Kalilauge, filtrirt und giesst die klare Lösung in Wasser ein. Nach einigem Stehen scheidet sich das β -Diketon in schönen Nadeln aus, die abfiltrirt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden. Man erhält so weisse Blätter, die bei 72.5° schmelzen und deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird.

$C_{15}H_{20}O_4$. Ber. C 63.18, H 7.57.

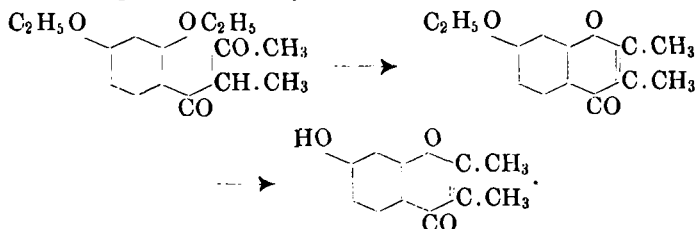
Gef. » 67.99, » 7.70.

Kocht man das beschriebene β -Diketon mit Jodwasserstoffsäure ca. 1 Stunde und giesst die Lösung in Natriumbisulfatlösung, so erhält man einen roth gefärbten Niederschlag, der nach völliger Entfernung des Jods mit Alkali ausgezogen wird. Der ungelöste Theil wird mehrmals aus verdünntem Alkohol unter Zuhülfenahme von Thierkohle umkrystallisirt. Er bildet dicke Säulen vom Schmp. 124°, die alle Eigenschaften des oben beschriebenen 3-Aethoxy- α,β -dimethylchromons zeigen.

$C_{15}H_{14}O_3$. Ber. C 71.56, H 6.42.

Gef. » 71.53, » 6.20.

Das so dargestellte 3-Aethoxy- α,β -dimethylchromon lässt sich durch längeres Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure entäthyliren und liefert glatt das 3-Oxy- α,β -dimethylchromon (Schmp. 262°).



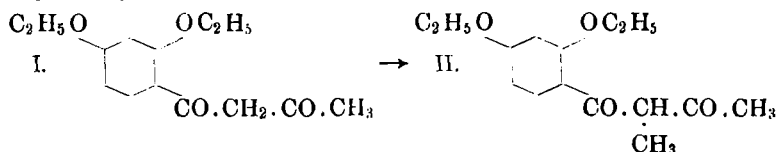
Analyse des 3-Oxy- α,β -dimethylchromons:

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

Gef. » 69.31, » 5.31.

Verhalten des 2.4-Diäthoxybenzoyl-acetons beim Methyliren.

Das nach der Vorschrift von Bloch und Kostanecki dargestellte 2.4-Diäthoxybenzoyl-aceton (I) wird durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Methyljodid und Kalihydrat in das 2.4-Diäthoxybenzoyl-methylacetone (II) übergeführt.



Das erhaltene Product krystallisirte aus verdünntem Alkohol in weissen Blättern, die bei 72.5° schmolzen und deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid nicht gefärbt wurde.

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

Gef. » 68.02, » 7.34.

Um seine Identität mit dem aus Propionylresorcin-diäthyläther und Essigsäureäthylester dargestellten 2.4-Diäthoxybenzoyl-methylacetone zu beweisen, haben wir es durch einstündiges Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure in das 3-Aethoxy- α,β -dimethylchromon vom Schmelzpunkt 124° übergeführt, aus welchem das 3-Oxy- α,β -dimethylchromon, $C_{11}H_{10}O_3$, Schmp. 262°, in der beschriebenen Weise gewonnen wurde.

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

Gef. » 69.56, » 5.00.

Bern, Universitätslaboratorium.