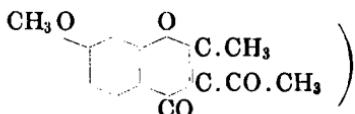


**449. St. v. Kostanecki und L. Lloyd: Studien in der Chromongruppe.**

(Eingegangen am 13. August 1901).

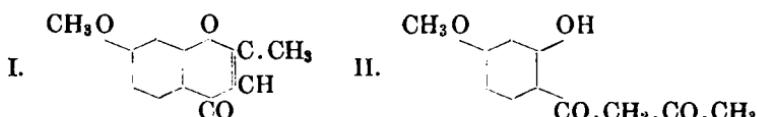
Vor Kurzem haben Kostanecki und Rózycki<sup>1)</sup> mitgetheilt, dass die von Nagai und Tahara durch Kochen des Päonols resp. Resacetophenons mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natrium-acetat erhaltenen Condensationsproducte als Chromonderivate zu betrachten sind.

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 Rózycki ergebende Constitution einer Controlle zu unterwerfen. Unsere heutige Mittheilung gilt zwei Verbindungen, die Nagai aus seinem Dehydrodiacetylpaonol (nach Kostanecki und Rózycki dem 3-Methoxy- $\alpha$ -Acetyl- $\beta$ -Methylchromon,



erhalten hat: dem Hydroxyacetylpaonol und dem Dehydro-methylacetylpaonol.

Nagai<sup>2)</sup> zeigte, dass im 3-Methoxy- $\alpha$ -Acetyl- $\beta$ -Methylchromon bei gelinder Einwirkung von alkoholischem Kali die Acetylgruppe durch ein Atom Wasserstoff ersetzt und ausserdem noch ein Moleköl Wasser aufgenommen wird. Es entsteht eine Kaliumverbindung  $C_{11}H_{11}KO_4$ , aus der durch vorsichtige Behandlung mit Mineralsäuren das Hydroxyacetylpaonol,  $C_{11}H_{12}O_4$ , gewonnen werden kann. Da nun das Hydroxyacetylpaonol beim Kochen mit verdünnter Salzsäure ein Moleköl Wasser verliert, indem es in das 3-Methoxy- $\beta$ -Methylchromon (I) übergeht, so ist es als 4-Methoxy-Benzoylaceton (II) zu betrachten, dessen Entstehung aus dem 3-Methoxy- $\alpha$ -Acetyl- $\beta$ -Methylchromon folgendermaassen zu erklären ist.

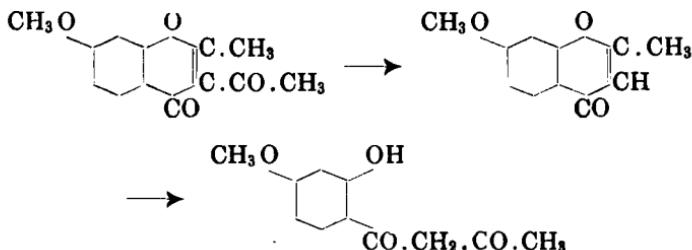


Im 3-Methoxy- $\alpha$ -Acetyl- $\beta$ -Methylchromon ist, wie Kostanecki und Rózycki bereits hervorgehoben haben, die Acetylgruppe in ähn-

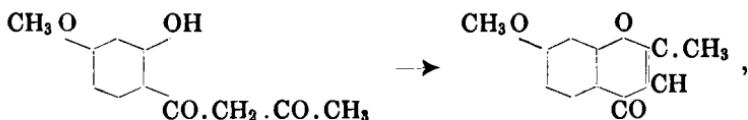
<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 102 [1901].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 1284 [1892].

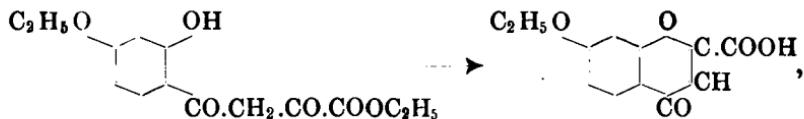
licher Weise gebunden wie im Acetessigester. Sie wird durch Alkalien leicht abgespalten, indem der Acetessigsäurerest eine Säurespaltung erleidet. Gleichzeitig wird aber durch den Einfluss des alkoholischen Kalis der  $\gamma$ -Pyronring geöffnet und unter Wasseraufnahme ein  $\beta$ -Diketon, das 4-Methoxy-2-Oxy-Benzoylaceton,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



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

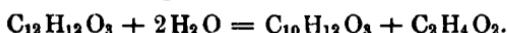


wie der 4-Aethoxy-2-Oxy-Benzoylbrenztraubensäureäthylester<sup>1)</sup>:



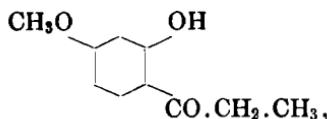
welche Verbindung ebenfalls ein *o*-Oxy- $\beta$ -Diketon ist.

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

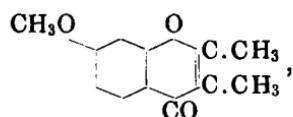


<sup>1)</sup> S. die Mittheilung von Kostanecki, Paul und Tambor in diesem Hefte der Berichte (S. 2475).

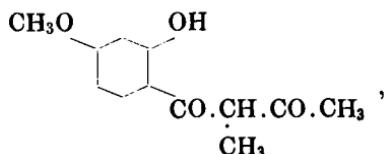
Das Isomethylpäonol hat Tahara<sup>1)</sup> näher untersucht und durch die Synthese desselben bewiesen, dass es Propionylresorcinmono-methyläther,



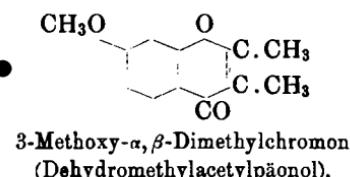
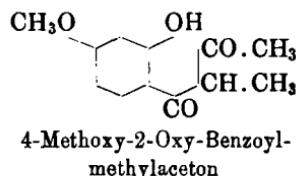
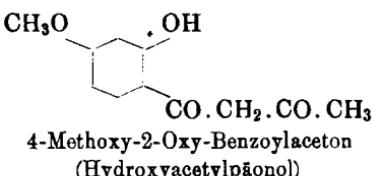
ist. Hiernach würde das Dehydromethylacetylpaonol als 3-Methoxy- $\alpha,\beta$ -Dimethylchromon,



aufzufassen sein, dessen Entstehung aus dem Hydroxyacetylpaonol folgendermaassen erklärt werden kann: Das Hydroxyacetylpaonol liefert beim Methylieren eine C-Methylverbindung, indem ein Wasserstoffatom der zwischen zwei Carbonylen befindlichen Methylengruppe durch eine Methylgruppe ersetzt wird. Es entsteht ein  $\beta$ -Diketon von der Formel:

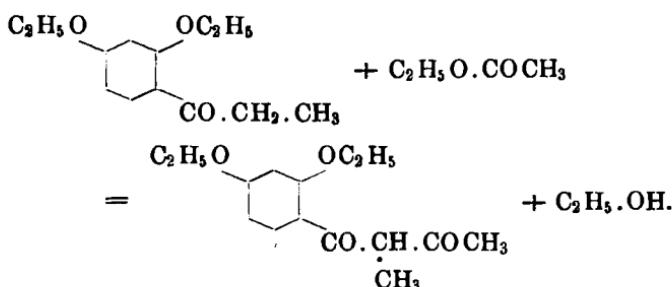


welches unter Wasserabspaltung in das 3-Methoxy- $\alpha,\beta$ -Dimethylchromon übergeht.

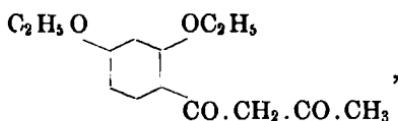


<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1292 [1892].

Die aus der Arbeit von Kostanecki und Rózycki gezogenen Schlussfolgerungen über die Natur des Hydroxyacetylpaenols mussten nun noch controllirt 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- $\alpha$ , $\beta$ -Dimethylchromon zu synthetisiren und es mit dem Dehydromethylacetylpaenol zu vergleichen. Zu diesem Zwecke gingen wir vom Propionylresorcindiäthyläther aus und liessen auf denselben Essigsäureester bei Gegenwart von metallischem Natrium einwirken. Es resultirte das 2,4-Diäthoxy-Benzoyl-Methylacetone:



Dasselbe  $\beta$ -Diketon erhielten wir auch durch Methylierung des 2,4-Diäthoxy-Benzoylacetons<sup>1)</sup>:



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

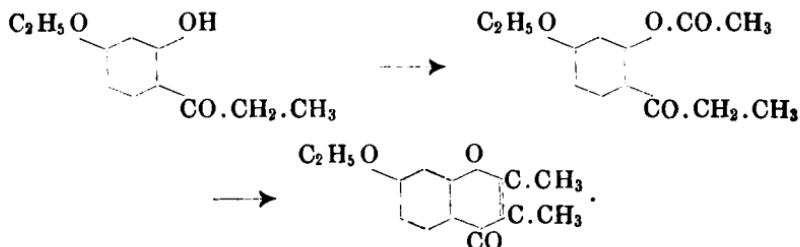
Beim Kochen mit Jodwasserstoffsaure ging das auf diesen beiden Wegen dargestellte 2,4-Diethoxy-Benzoyl-Methylaceton in das 3-Aethoxy- $\alpha$ , $\beta$ -Dimethylchromon über:



welch' letztere Verbindung am leichtesten durch dreiständiges Kochen

<sup>1)</sup> Bloch und Kostanecki, diese Berichte 33, 471 [1900].

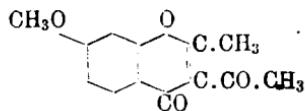
des Propionylresorcinmonoäthyläthers mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat erhalten werden kann<sup>1)</sup>:



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

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

<sup>1)</sup> Dieser Versuch ist noch aus folgendem Grunde wichtig. Kostanecki und Rózycki haben dargelegt, dass das von Nagai durch Kochen des Päonols mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat erhaltene Condensationsproduct  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4$  die Constitution



besitzt, da es durch Abspaltung der Acetylgruppe in das 3-Methoxy- $\beta$ -Methylchromon übergeht. Wegen der leichten Abspaltbarkeit der Acetylgruppe wurde angenommen, dass dieselbe am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom hafte, da sie in dieser Stellung in ähnlicher Weise gebunden ist wie im Acetessigester und bei eingetretener Säurespaltung des Acetessigäurerestes 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.

### Aethylirung des Propionylresorcins.

Das nach der Methode von Nencki und Sieber von Goldzweig und Kaiser<sup>1)</sup> dargestellte Propionylresorcin haben wir genau unter denselben Bedingungen äthylirt, welche Kostanecki und Tambor<sup>2)</sup> für die Gewinnung der Aethyläther des Resacetophenons gewählt hatten.

Der

#### Propionylresorcinmonoäthyläther,



krystallisiert aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 54°.

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

Gef. » 68.19, » 7.22.

#### Propionylresorcindiäthyläther, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot (\text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ .

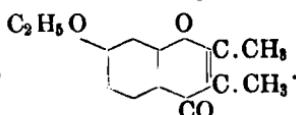
Weisse Blättchen (aus Alkohol). Schmp. 72°.

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

Gef. » 70.16, » 8.01.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat auf Propionylresorcinmonoäthyläther.

3-Aethoxy- $\alpha, \beta$ -dimethylchromon,



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, röhrt 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 umkrystallisiert. Man erhält so dicke Säulen, die bei 124° 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.

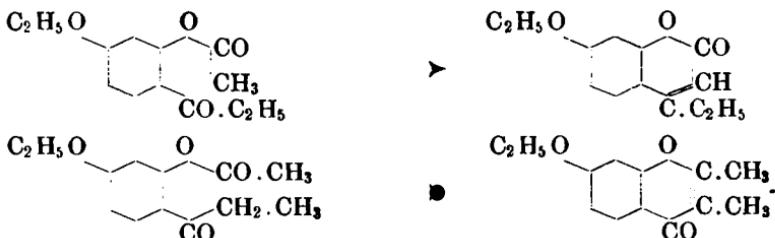
Gef. » 71.25, 71.46, 71.33, » 6.53, 6.30, 6.53.

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

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [?] 43, 90 [1891].

<sup>2)</sup> 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  $\beta$ -Aethyl-umbelliferonäthyläther, im zweiten Falle das 3-Aethoxy- $\alpha$ , $\beta$ -dimethylchromon entstehen:

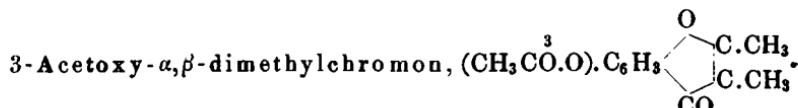


Die von uns isolierte Verbindung besitzt nun in ihrem Verhalten keine Ähnlichkeit mit den Cumarienen. Dass sie in der That nicht der  $\beta$ -Aethyl-umbelliferonäthyläther, sondern das 3-Aethoxy- $\alpha$ , $\beta$ -dimethylchromon darstellt, beweist ihre Synthese aus einem  $\beta$ -Diketon, dem 2,4-Diäthoxy-benzoyl-methylacetoin (s. u.).



Wird das 3-Aethoxy- $\alpha$ , $\beta$ -dimethylchromon mit starker Jodwasserstoffsaure einige Zeit gekocht, so wird es in eine alkalilösliche Verbindung, das 3-Oxy- $\alpha$ , $\beta$ -dimethylchromon, übergeführt. Das 3-Oxy- $\alpha$ , $\beta$ -dimethylchromon krystallisiert 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.



(Dehydromethylacetylpaeonol von Nagai.)

Das 3-Oxy- $\alpha$ , $\beta$ -dimethylchromon lässt sich sehr leicht durch Erwärmen seiner alkoholischen Lösung mit Kalibhydrat und Methyljodid

methyliren. Der erhaltene Methyläther krystallisiert 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 zersetzbare 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.

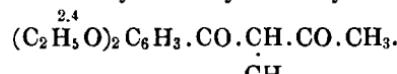
Sehr bequem lässt sich das 3-Methoxy- $\alpha,\beta$ -dimethylchromon darstellen, wenn man Propionylresorcin nach Tahara methylirt und den erhaltenen Propionylresorcimonomethyläther (Isomethylpaenol Nagai's) 3 Stunden lang mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat kocht.

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

Gef. » 70.49, » 6.02.

#### Einwirkung von Essigsäureäthylester auf Propionyl-resorcidiäthyläther.

##### 2.4-Diäthoxy-benzoyl-methylaceton,



Zu einer Lösung von 2 g Propionylresorcidiäthyläther 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 einem Stehen scheidet sich das  $\beta$ -Diketon in schönen Nadeln aus, die abfiltrirt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert 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.

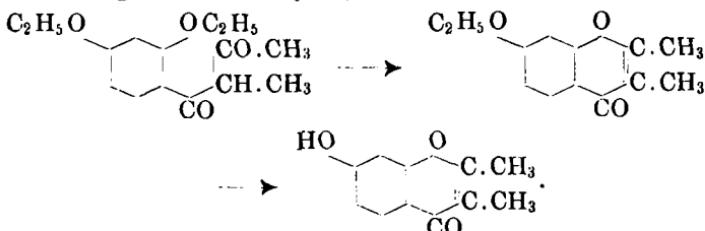
Gef. » 67.99, » 7.70.

Kocht man das beschriebene  $\beta$ -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 Zuhilfenahme von Thierkohle umkrystallisiert. Er bildet dicke Säulen vom Schmp. 124°, die alle Eigenschaften des oben beschriebenen 3-Aethoxy- $\alpha,\beta$ -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- $\alpha,\beta$ -dimethylchromon lässt sich durch längeres Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure entäthyliren und liefert glatt das 3-Oxy- $\alpha,\beta$ -dimethylchromon (Schmp. 262°).

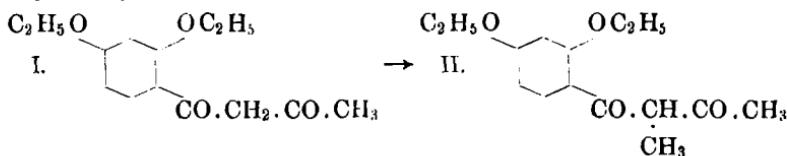


Analyse des 3-Oxy- $\alpha,\beta$ -dimethylchromons:

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>. 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-methylaceton (II) übergeführt.



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

C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 68.18, H 7.57.  
Gef. » 68.02, » 7.34.

Um seine Identität mit dem aus Propionylresorcindiäthyläther und Essigsäureäthylester dargestellten 2.4-Diäthoxybenzoyl-methylaceton zu beweisen, haben wir es durch einstündiges Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure in das 3-Aethoxy- $\alpha,\beta$ -dimethylchromon vom Schmelzpunkt 124° übergeführt, aus welchem das 3-Oxy- $\alpha,\beta$ -dimethylchromon, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>, Schmp. 262°, in der beschriebenen Weise gewonnen wurde.

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 69.47, H 5.27.  
Gef. » 69.56, » 5.00.

Bern, Universitäslaboratorium.