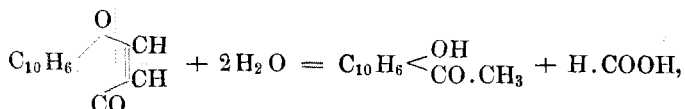


Spaltung des α -Naphtochromons durch Natriumalkoholat.

3 g des α -Naphtochromons wurden mit einer concentrirten, alkoholischen Lösung von 6 g metallischem Natrium einige Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Alsdann wurde der Alkohol durch Einleiten von Wasserdampf verjagt und die Flüssigkeit mit Schwefelsäure neutralisirt. Beim Einleiten von Kohlendioxyd schied sich ein Körper aus, der sich als 2-Aceto-1-naphtol erwies. Die vom 2-Aceto-1-Naphtol durch Ausäthern befreite Natriumbicarbonatlösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert und in die klare Lösung Wasserdampf eingeleitet. Mit den Wasserdämpfen destillirte eine Fettsäure, welche die Reactionen der Ameisensäure gab und als Bleisalz isolirt wurde.

Das α -Naphtochromon zerfiel beim Kochen mit Natriumalkoholat in 2-Aceto-1-naphtol und Ameisensäure nach folgender Gleichung:



lieferte also die analogen Spaltungsproducte wie alle von uns untersuchten Flavone unter denselben Bedingungen.

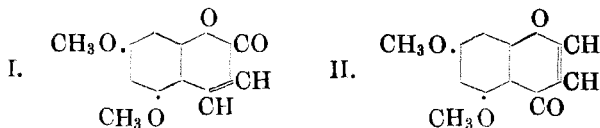
Bern, Universitätslaboratorium.

128. St. v. Kostanecki und J. C. de Ruijter de Wildt:
Ueber das 1.3-Dioxychromon.

(Eingegangen am 7. Februar 1902.)

Im Jahre 1890 beschrieben Tilden und Beck¹⁾ unter dem Namen »Limettin« eine Substanz, welche sie beim Stehen des ätherischen Oeles vom Citrus limetta erhalten haben. Auf Grund weiterer Untersuchung ertheilte Tilden²⁾ dem Limettin die Constitutionsformel $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_3\text{HO}_2)$.

Da das Limettin beim Verschmelzen mit Kali in Phloroglucin und Essigsäure zerfällt, so konnte es entweder das 1.3-Dimethoxycumarin (I) oder das 1.3-Dimethoxychromon (II) sein.

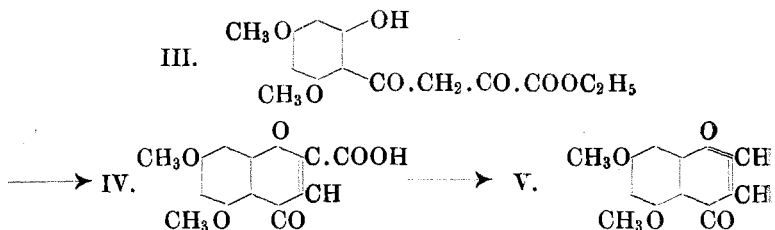


¹⁾ Journal of Chem. Soc. 57, 323 (1890).

²⁾ Journal of Chem. Soc. 61, 345.

Wie wir aus der Chemikerzeitung¹⁾ ersehen, haben Tilden und Burrows der Chemical Society of London eine Mittheilung vorgelegt, in welcher diese Herren nach ihren neuen Versuchen für sehr wahrscheinlich halten, dass die Structur der Gruppe C_3HO_2 ähnlich der des Ringes im Cumarin ist. Diese Ansicht findet nun insofern eine Bestätigung, als wir das 1.3-Dimethoxychromon synthetisch dargestellt haben, und dasselbe von Limettin völlig verschieden ist.

Zu dem 1.3-Dioxychromon gelangten wir in analoger Weise, wie Kostanecki, Paul und Tambor²⁾ das 3-Oxychromon dargestellt haben. Oxalsäureäthylester wurde bei Gegenwart von metallischem Natrium mit Phloracetophenondimethyläther zu dem 4.6-Dimethoxy-2-Oxy-Benzoylbrenztraubensäureäthylester (III) gepaart, welches beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure in 1.3-Dimethoxychromon- β -carbonsäure (IV) überging. Die letztere Verbindung verlor bei der Destillation Kohlendioxyd und ergab das 1.3-Dimethoxychromon (V), das sich durch anhaltendes Kochen mit Jodwasserstoffsäure entmethyliren liess unter Bildung des 1.3-Dioxychromons.



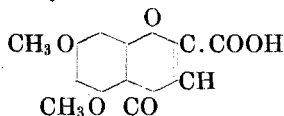
4.6-Dimethoxy-2-Oxy-Benzoylbrenztraubensäureäthylester, $(CH_3O)_2(4.6)C_6H_2 \begin{smallmatrix} (2)OH \\ (1)CO.CH_2.CO.COOC_2H_5 \end{smallmatrix}$.

Zu einer lauwarmen Lösung von 2 g Phloracetophenondimethyläther in 5 g Oxalsäureäthylester setzt man 0.5 g granulirtes Natrium hinzu. Die Reaction tritt sofort ziemlich lebhaft ein. Nach dem Erkalten erhält man eine bräunlich-gelbe Masse, die in verdünnte Essigsäure eingetragen wird. Der abgeschiedene Körper wird behufs vollständiger Reinigung mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Schwach gelbliche, anscheinend rhombische Täfelchen, die bei 149^0 schmelzen und deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid dunkelroth gefärbt wird.

$C_{14}H_{16}O_7$. Ber. C 56.75, H 5.40.
Gef. » 56.71, » 5.66.

¹⁾ Chemikerzeitung 1891, 1101.

²⁾ Diese Berichte 34, 2475 [1901].

1.3-Dimethoxychromon- β -carbonsäure,

Zur Ueberführung des 4.6-Dimethoxy-2-Oxy-Benzoylbrenztraubensäureäthylesters in die 1.3-Dimethoxychromon- β -carbonsäure wird seine alkoholische Lösung mit Salzsäure (D. 1.19) versetzt und einige Zeit am Rückflusskühler gekocht. Der nach Zusatz von Wasser erhaltene Niederschlag wird behufs Zersetzung des etwa neben der freien Säure entstandenen Aethylesters in warmer Sodalösung gelöst, filtrirt und mit Salzsäure ausgefällt. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man farblose, prismatische Nadeln, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten.

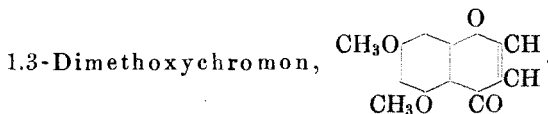
$C_{12}H_{10}O_6 + H_2O$. Ber. C 53.73, H 4.48, H_2O 6.71.

Gef. » 54.08, » 4.54, » 6.71.

$C_{12}H_{10}O_6$. Ber. C 57.60, H 4.00.

Gef. » 57.50, » 4.07.

Die entwässerte Säure schmilzt bei 244.5° unter Entwicklung von Kohlendioxyd.



Erhitzt man die 1.3-Dimethoxy- β -carbonsäure über den Schmelzpunkt, so findet stürmische Kohlensäureentwicklung statt, und es destillirt das 1.3-Dimethoxychromon über. Dasselbe krystallisirt aus heissem Wasser in weissen Nadeln, die beim Erhitzen matt werden, indem sie Krystallwasser verlieren.

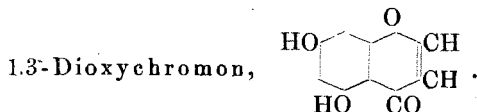
$C_{11}H_{10}O_4 + H_2O$. Ber. C 58.93, H 5.35, H_2O 8.03.

Gef. » 58.78, » 5.34, » 7.94.

$C_{11}H_{10}O_4$. Ber. C 64.08, H 4.85.

Gef. » 63.95, » 4.98.

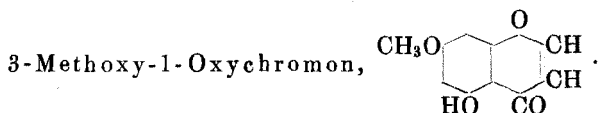
Der Schmelzpunkt der getrockneten Substanz liegt bei $131-132^\circ$. Beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure erhält man eine farblose Lösung, die keine Fluorescenz besitzt.



Das 1.3-Dimethoxychromon lässt sich durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D. 1.9) vollständig entmethylieren und liefert das 1.3-

Dioxychromon, welches aus Alkohol in weissen Täfelchen vom Schmp. 273° krystallisirt.

$C_9H_6O_4$. Ber. C 60.67, H 3.37.
Gef. » 60.43, » 3.42.



Von Interesse war noch, festzustellen, wie sich das 1,3-Dioxychromon beim Methyliren verhalten werde.

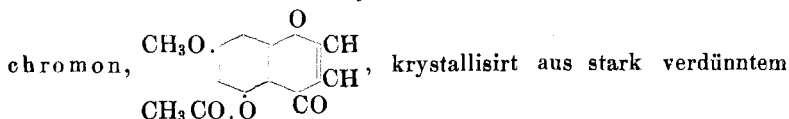
Bekanntlich haben Dreher und Kostanecki¹⁾ gezeigt, dass bei den Oxyxanthonen und Oxyflavonen das in Orthostellung zur Carbonylgruppe befindliche Hydroxyl nicht oder sehr schwer ätherificirt wird, wenn die Methylierung mit Methyljodid und Kalihydrat unter den üblichen Bedingungen ausgeführt wird. Bei den Oxychromonen konnte die Gültigkeit dieser Regel bisher nicht erprobt werden, da keine Oxychromone bekannt waren, die ein Hydroxyl an der Stelle 1 enthielten.

Wir haben eine methylalkoholische Lösung von 1,3-Dioxychromon mit Methyljodid und Kalihydrat mehrere Stunden am Rückflusskühler erhitzt, den Alkohol alsdann abgedampft und den Rückstand mit verdünnter Natronlauge ausgezogen. Der zurückgebliebene Theil krystallisirte aus Alkohol in Nadeln, die bei 117—118° schmolzen.

$C_{10}H_8O_4$. Ber. C 62.50, H 4.16.
Gef. » 62.41, » 4.02.

Das 3-Methoxy-1-Oxychromon liefert auf Zusatz von Natronlauge zu seiner alkoholischen Lösung ein schwerlösliches, sehr schwach gelblich gefärbtes Natriumsalz, verhält sich somit ähnlich den 1-Oxyxanthonen und den 1-Oxyflavonen.

Es lässt sich durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat acetyliren. Das 3-Methoxy-1-Acetoxy-



Alkohol in prachtvollen, glänzenden, langen Nadeln, die bei 141° schmelzen.

$C_{12}H_{10}O_5$. Ber. C 61.54, H 4.28.
Gef. » 61.58, » 4.62.

Zum Schluss sei noch erwähnt, dass sich das Paeonol (Resacetophenonmonomethyläther) mit derselben Leichtigkeit wie der Resacetophenonmononäthyläther bei Gegenwart von metallischen Natrium mit

¹⁾ Diese Berichte 26, 71 [1893].

dem Oxalsäureäthylester zu dem 4-Methoxy-2-Oxy-Benzoylbrenztraubensäureäthylester paaren lässt. Hr. H. Feinstein hat dieses β -Diketon näher untersucht und festgestellt, dass es beim Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Salzsäure die 3-Methoxy-Chromon- β -carbonsäure liefert, welche bei der Destillation das 3-Methoxy-chromon ergibt.

Der 4-Methoxy-2-Oxy-Benzoylbrenztraubensäureäthylester, $\text{CH}_3\text{O}(4)\text{C}_6\text{H}_3\begin{smallmatrix} (2) \text{OH} \\ (1) \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, krystallisirt aus Alkohol in dicken, zusammengewachsenen Krystallen, die bei $107-108^\circ$ schmelzen und deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid schmutzig-roth gefärbt wird.

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_6$. Ber. C 58.64, H 5.26.

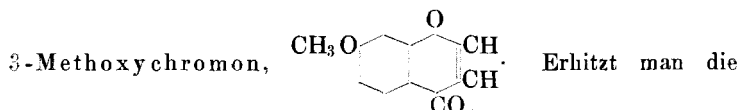
Gef. » 58.74, » 5.43.



Der 4-Methoxy-2-Oxy-Benzoylbrenztraubensäureäthylester wird in Alkohol gelöst, die Lösung mit Salzsäure (D. 1.19) versetzt und einige Zeit am Rückflusskühler gekocht. Das erhaltene Reactionsproduct löst man behufs Verseifung des etwa entstandenen 3-Methoxy-Chromon- β -carbonsäureäthylesters in warmer Sodalösung auf, fällt die 3-Methoxy-Chromon- β -carbonsäure mit Salzsäure aus und krystallisirt sie aus viel Alkohol um. Nadelchen, die bei 261° unter Kohlensäureentwicklung schmelzen.

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_5$. Ber. C 60.00, H 3.64.

Gef. » 59.74, » 3.80.



Erhitzt man die

3-Methoxy-chromon- β -carbonsäure über den Schmelzpunkt, so findet stürmische Entwicklung von Kohlendioxyd statt, und bei weiterem Erhitzen destillirt das 3-Methoxychromon über, welches aus heissem Wasser in weissen Nadeln vom Schmp. 110° krystallisirt.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3$. Ber. C 68.18, H 4.54.

Gef. » 67.93, » 4.64.

Bern, Universitätslaboratorium.