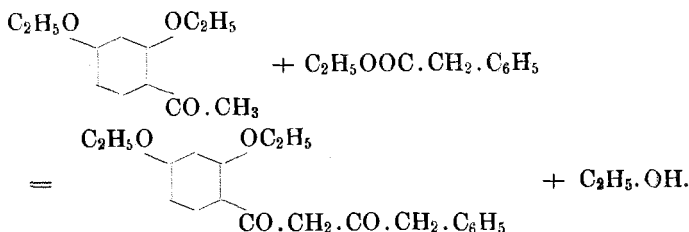


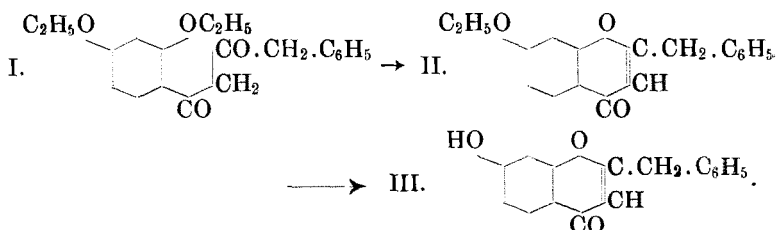
129. O. Hannach und St. v. Kostanecki: Synthese des
3-Oxy- β -Benzylchromons.

(Eingegangen am 7. Februar 1902.)

Mit derselben Leichtigkeit wie der Essigester ¹⁾ reagirt auch der Phenylessigsäureäthylester bei Gegenwart von metallischem Natrium auf Resacetophenondiäthyläther unter Bildung eines β -Diketons:



Das entstandene 2,4-Diäthoxy- ω -Phenacetyl-Acetophenon geht beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure unter Ringschliessung in das 3-Aethoxy- β -Benzylchromon über, welch' Letzteres beim längeren Kochen mit Jodwasserstoffsäure das 3-Oxy- β -Benzylchromon ergibt:



Diese Chromonderivate besitzen deswegen ein Interesse, weil sie ganz dasselbe Ringskelett enthalten, wie es im Brasilin von Gilbody und Perkin²⁾ vermuthet wurde.

2,4-Diäthoxy- ω -Phenacetyl-Acetophenon,
(C₂H₅O)₂(2,4)C₆H₃(1)CO·CH₂·CO·CH₂·C₆H₅.

Nach dem Eintragen von 1,4 g metallischem Natrium in eine lauwarmlöse Lösung von 6 g Resacetophenondiäthyläther in 14,2 g Phenylessigsäureäthylester tritt bald eine Reaction ein, und es erstarrt das Ganze zu einer festen Masse, die nach dem Erkalten in verdünnte Essigsäure eingetragen wird. Der erhaltene Niederschlag wird mit wenig Alkohol aufgenommen und diese Lösung mit verdünnter Natronlauge versetzt. Es scheidet sich die schwer lösliche Natriumverbin-

¹⁾ Bloch und Kostanecki, diese Berichte 33, 571 [1900].

²⁾ Proc. Chem. Soc. 15, 75 [1899].

dung des 2.4-Diäthoxy-Phenylacetyl-Acetophenons aus, die abfiltrirt und mit verdünnter Essigsäure zersetzt wird. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man fast weisse Blättchen, die bei 75° schmelzen und deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid roth gefärbt wird.

$C_{20}H_{22}O_4$. Ber. C 73.62, H 6.75.

Gef. » 73.41, » 7.01.

3-Aethoxy- β -Benzyl-Chromon (Formel II).

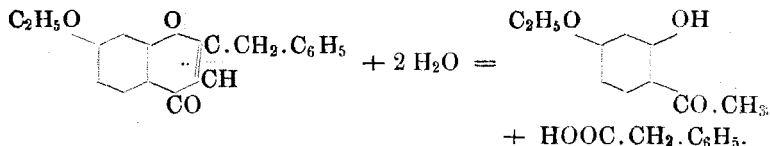
Die Umwandlung des eben beschriebenen β -Diketons in das 3-Aethoxy- β -Benzylchromon unter Ringschliessung erfolgt schon beim Eintragen in kochende Jodwasserstoffsäure (D. 1.96). Beim Eingiessen in Natriumbisulfit-Lösung erhält man einen röthlich gefärbten Niederschlag, der nach völliger Entfernung des Jods mit verdünnter Natronlauge ausgezogen wird. Der immer noch roth gefärbte, ungelöste Theil wird erst nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein weiss erhalten.

Lange, breite Nadeln, die bei 154° schmelzen. Beim Eintragen der Krystalle in concentrirte Schwefelsäure erhält man eine farblose Lösung, die eine violettblaue Fluorescenz besitzt.

$C_{18}H_{16}O_3$. Ber. C 77.14, H 5.71.

Gef. » 77.04, 77.24, » 5.75, 5.93.

Um das Vorliegen des 3-Aethoxy- β -Benzylchromons zu beweisen, haben wir es mit Natriumalkoholat-Lösung gespalten. Wir erhielten die erwarteten Spaltungsproducte: Resacetophenonmonoäthyläther und Phenylelessigsäure.



3-Oxy- β -Benzyl-Chromon (Formel III).

Durch längeres Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure lässt sich das 3-Aethoxy- β -Benzylchromon entäthyliren und liefert das 3-Oxy- β -Benzylchromon, welches aus Alkohol in weissen Säulen vom Schmp. 183° krystallisirt.

$C_{16}H_{12}O_3$. Ber. C 76.19, H 4.76.

Gef. » 76.03, » 4.91.

Man kann das 3-Oxy- β -Benzylchromon direct aus dem 2.4-Diäthoxy-Phenylacetyl-Acetophenon — durch längeres Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure — erhalten, es ist dann jedoch durch einen den Krystallen hartnäckig, anhaftenden Farbstoff roth gefärbt. Das reine 3-Oxy- β -Benzylchromon löst sich in concentrirter Schwefelsäure farb-

los auf; die Lösung zeigt erst nach einigem Stehen eine schwache violettblaue Fluorescenz. Beim Eintragen in verdünnte Natronlauge liefert es eine farblose Lösung, welche bläulich fluorescirt.

3-Acetoxy- β -Benzyl-Chromon, $\text{CH}_3\text{CO.O.C}_9\text{H}_4\text{O}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.

Grosse, weisse, gestreifte Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmp. 114° .

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Ber. C 73.47, H 4.76.
Gef. » 73.31, 73.41, » 4.91, 4.85.

- Bern. Universitätslaboratorium.

130. Anton von Korczynski: Ueber die Einwirkung des Broms auf das Durol, Pentamethyl- und Hexamethyl-Benzol.

[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Krakau.]

(Eingegangen am 10. Februar 1902.)

Die niederen Methylbenzole sind in ihrem Verhalten gegen Brom von J. Schramm¹⁾ gründlich studirt worden: schon Mesitylen bildet eine Ausnahme von der Regel, nach der im Sonnenlicht Brom in die Seitenkette treten soll, indem es dabei Brommesitylbromid liefert. Mesitylbromid erhielt Wispek²⁾ erst bei der Einwirkung von Brom auf Mesitylen bei erhöhter Temperatur.

Es blieb also übrig, in dieser Beziehung noch die höheren Methylbenzole, und zwar das Durol, das Pentamethyl- und Hexamethyl-Benzol, zu prüfen.

Behufs Beschaffung einer genügenden Menge der genannten Kohlenwasserstoffe wurde nach der Methode von Friedel und Crafts eine grössere Quantität von Pseudocumol behandelt, wobei jedoch gewisse Modificationen vorgenommen wurden.

An Stelle von Theercumol, welches Friedel und Crafts³⁾, sowie Jacobsen⁴⁾ verwendet haben, wurde reines Pseudocumol verarbeitet; die Methylierung wurde zweckmässig, den Angaben von Radziewanowski⁵⁾ gemäss, nicht in Gegenwart von Aluminiumchlorid, sondern einer Mischung von Sublimat und Aluminiumspähnen ausgeführt.

¹⁾ Sitzungsab. der Krak. Akad. d. Wiss. 16, 90. — Diese Berichte 18, 350, 606, 1272 [1885]; 19, 212 [1886]; Sitzungsab. der Wiener Akad. d. Wiss. 95, 388; 96, 9; 97, 723; Sitzungsab. der Krak. Akad. d. Wiss. 35, 95.

²⁾ Sitzungsab. der Krak. Akad. d. Wiss. 11, 105; diese Berichte 16, [1883].

³⁾ Ann. chim. phys. 6, I, 461.

⁴⁾ Diese Berichte 20, 896 [1887].

⁵⁾ Sitzungsab. der Krak. Akad. d. Wiss. 32, 79.