

**186. H. Simonis und A. Elias: Über die Restaffinitäten  
in Benzopyronen.**

(Eingegangen am 15. August 1915.)

Die besondere Eigenschaft der Benzopyrone, zusammengesetzte Verbindungen mit Körpern von verschiedenstem Typus eingehen zu können, ist zuerst an dem Cumarin erkannt worden. Es sei hier nur an das schon lange bekannte<sup>1)</sup> Vorkommen des Cumarins im Steinklee als Cumarin-Melilotsäure  $C_9H_6O_3$ ,  $C_9H_{10}O_2$  erinnert.

Nach dem Ergebnisse diesbezüglicher Forschungen besitzt das Cumarin (abgesehen von dem Benzolring) in dem Pyronkern vier additiv wirksame Zentren: zunächst das ungesättigte CO-Radikal und die CH:CH-Gruppe; weiter ist die Fähigkeit der CO.O-Gruppe anzuführen, sich unter Addition gewisser Reste aufzuspalten; vor allem aber dürfte das Ringsauerstoffatom eine wesentliche Rolle bei den Anlagerungen spielen.

Da andere Pyronabkömmlinge ein ähnliches Verhalten aufweisen, und neben den vorauszusehenden normalen Additionsprodukten auch solche nicht gewöhnlicher Art bilden können, so hat sich in den letzten Jahren immer stärker die Hypothese gefestigt, daß in den Pyronen und Benzopyronen gewisse »Restaffinitäten« vorhanden sind — Kräfte, deren Wirksamkeit sich nur in Anwesenheit der betreffenden additionsfähigen Körper entfaltet, die dann aber den so entstandenen Doppelverbindungen zuweilen eine überraschende Stabilität verleihen.

Die Hypothese erlaubt die ungezwungene Erklärung für die Existenz der meisten aufgefundenen Additionsverbindungen in der Pyronreihe. Und doch ist vorläufig keine Möglichkeit zu erkennen, diese Restaffinitäten anderswo als in einem der vier oben erwähnten Additionszentren zu suchen.

Insbesondere gilt dies von den Doppel-Verbindungen der Pyrone und der Benzo- $\alpha$ -pyrone (Cumarine) mit Metallsalzen, wie Quecksilberchlorid, Platinchlorid usw., also anorganischen Verbindungen nicht-sauren oder nicht-basischen Charakters. Diese sind in letzter Zeit mehrfach Gegenstand der Untersuchungen gewesen. Von den Additionszentren ist hier nur der Ringsauerstoff als wirksam in Betracht zu ziehen — somit die Annahme von Oxoniumsalzen die einfachste Erklärung. Die Verbindungen verdienen einen besonderen Grad der Beachtung, insofern als grade ihre Art zur Aufstellung von Theorien und Formulierungen auf anderen Grundlagen geführt hat, die aller-

---

<sup>1)</sup> Zwenger und Bodenbender, A. 126, 257 [1863].

dings, an sich sehr bestechend, doch durch ihre Verwickelung weniger ansprechen, als die einfachen Oxoniumsalzformeln.

Da übrigens weder für die eine noch für die andere Formulierung ausschlaggebende Beweise beigebracht werden können, so gehen die einzelnen Erklärungen bisher nicht wesentlich über den Rahmen von theoretischen Anschauungen hinaus und sind vorläufig Objekte persönlicher Auffassungen.

Gemeinsam ist diesen die Annahme von Restaffinitäten als Ursache der Additionsfähigkeit, verschieden aber die Meinung über ihre Art und darüber, wo diese zu suchen sind.

Bei der Aufstellung der Konstitution der Platinchlorid-Verbindung des  $\gamma$ -Pyrons, welchem Körper die ungewöhnliche Zusammensetzung  $(C_9H_6O_4)_4, H_2PtCl_6$  zukommt, bediente sich Werner<sup>1)</sup> des Begriffes der Nebenvalenzen, und zwar hat nach Werners Anschauung der Ringsauerstoff des Pyrons neben seinen zwei Hauptvalenzen eine ungesättigte Nebenvalenz, die sich an dem Wasserstoffatom des Platinchlorides abgesättigt<sup>2)</sup>:

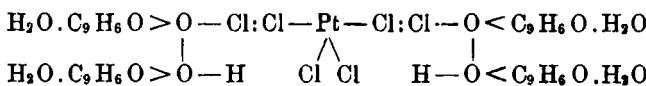


Die ähnlich gebaute Cumarin-Platinchlorid-Doppelverbindung der Formel  $(C_9H_6O_3)_4, H_2PtCl_6 + 4H_2O$ <sup>3)</sup> könnte dementsprechend wie folgt formuliert werden:



wobei auch noch die vier Mole Hydratwasser in die Formulierung nach Werner hineinbezogen werden können.

Morgan und Micklethwait<sup>4)</sup> haben eine andere Formel für die Platinchlorid-Doppelverbindung aufgestellt, die sich auf die Erhöhung der Valenzzahl für das Chlor und den Sauerstoff gründet:



$C_9H_6O$  bedeutet jedesmal den Cumarinrest ohne das Ringsauerstoffatom, das in letzterem Falle als vierwertig angesprochen wird.

Ähnliche Formeln können auch dem Cumarin-Goldchlorid und dem Cumarin-Jodhydrat-Perjodid derselben Forscher zuerteilt werden.

<sup>1)</sup> A. 322, 312 [1902]. <sup>2)</sup> ebenda S. 300.

<sup>3)</sup> Morgan und Micklethwait, Soc. 89, 863 [1906].

<sup>4)</sup> Soc. 89, 863 [1906]. C. 1906, II, 337.

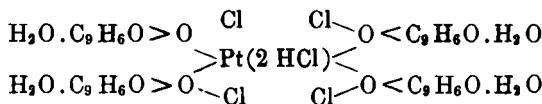
Für das Cumarin-Quecksilberchlorid  $C_9H_6O \cdot HgCl$ , hat Clayton<sup>1)</sup>, welcher die Untersuchungen von Morgan und Micklethwait aufnahm und auf die homologen und geschwefelten Cumarine erfolgreich übertrug, die Formeln:



aufgestellt.

In letzterem Falle wären beide Sauerstoffatome vierwertig.

Dieser Auffassung würde folgende Formulierung obiger Platin-chlorid-Additionsverbindung entsprechen:



Nach diesem Prinzip lassen sich auch die übrigen Cumarin- und Pyron-Metallsalzverbindungen von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus betrachten.

Dies gilt auch von entsprechenden Verbindungen in der Benzo- $\gamma$ -pyron-Reihe, von denen in der vorliegenden Abhandlung die Rede sein soll.

Diese Benzo- $\gamma$ -pyrone oder Chromone besitzen zum Unterschied von den Cumarinen keinen Lactoncharakter. Additionelle Aufspaltungen auf Grund einer Lactonnatur sind also ausgeschlossen und eine Konstitutionserklärung der Doppelverbindungen auf dieser Basis muß ausscheiden. Als Additionszentren bleiben nur die Äthylengruppe, das Carbonylradikal und vor allem wiederum die Möglichkeit der Oxoniumbildung.

Bezüglich der Anlagerung der Metallsalze kann die Inanspruchnahme der beiden ersten Zentren bei dem Charakter der zu addierenden Körper nicht in Frage kommen, auch die Zusammensetzung des Moleküls spricht dagegen. So hat ja auch, um nur ein Beispiel anzugeben, schon Werner bei dem einfachen  $\gamma$ -Pyron eine Platin-chlorid-Doppelverbindung hergestellt<sup>2)</sup>, welcher, wie erwähnt, die Formel  $4 C_5H_4O_2 \cdot H \cdot PtCl_6$  zukommt.

Bei den Halogenhydraten der Chromone (siehe später) könnte man dagegen im Zweifel sein, ob bei der Bildung derselben nicht eine Auflösung der Äthylen-doppelbindung im Pyronkern vorausgeht. Aber auch hier liegen gewichtige Gründe gegen eine solche Annahme

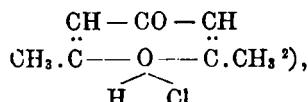
<sup>1)</sup> Soc. 93, 524 [1908]. C. 1908, I, 1931.

<sup>2)</sup> A. 322, 312 [1902].

vor. Die Chromone stehen in dieser Beziehung mit den Pyronen in vollkommener Übereinstimmung.

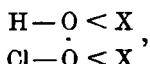
Anschließend hieran sei erwähnt, daß eine so ungewöhnliche Formulierung, wie sie oben für das Pyron-platinchlorid angegeben wurde und die auch mit dem Cumarin-platinchlorid,  $4C_9H_8O_2 \cdot H_2PtCl_6$ ,  $4H_2O$ , übereinstimmt, in der Pyronreihe nicht zu verallgemeinern ist, denn das Dimethylpyron-platinchlorid hat nach Collie und Tickle<sup>1)</sup> die normale Zusammensetzung  $2C_7H_8O_2 \cdot H_2PtCl_6$ .

Abweichungen bei gleichartigen Körnern finden sich mehrfach in der Pyronreihe. So hat auch das einfache Hydrochlorid nur beim Dimethyl-pyon die Formel:



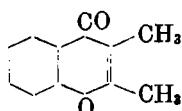
während bei dem Pyron und Tetramethyl-pyron auf 1 Mol. Chlorwasserstoff 2 Mol. des organischen Restes kommen.

Morgan und Micklethwait erklären diese anomalen Hydrochloride wie folgt:



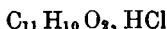
wobei X den Pyroprest ohne das Ringsauerstoffatom bedeutet.

Simonis und Petschek haben bei dem Dimethyl-chromon die Formel:

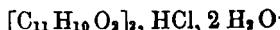


ebenfalls ein Hydrochlorid erhalten<sup>3)</sup>) und dadurch bewiesen, daß auch die Benzo- $\gamma$ -pyrone noch Salzsäure addieren können.

In der vorliegenden Studie wird nun gezeigt werden, daß neben dem einfachen Dimethyl-chromon-chlorhydrat der Formel:



ein zweites, komplizierteres besteht, welchem die Zusammensetzung:



zukommt. Beide Dimethylchromon-chlorhydrate sind recht wenig beständig und spalten in trocknem Zustande die angelagerte Salzsäure

<sup>1)</sup> Soc. 75, 712 [1899].

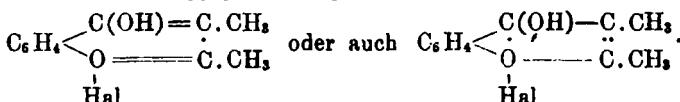
<sup>2)</sup> Vergl. Walden, B. 34, 4185 [1901]. Rördam, Am. 87, 557. C. 1915. II. 28.

<sup>3)</sup> B. 46, 2018 [1913].

innerhalb weniger Stunden wieder ab, wobei unverändertes Dimethylchromon zurückgehalten wird. Auch die Bromwasserstoff- und die Jodwasserstoffsäure liefern additionelle Verbindungen der Zusammensetzung:



Hierbei könnte eine Formulierung in Frage kommen, wie sie Decker<sup>1)</sup> den Phenopyryliumhalogeniden zuschreibt, nämlich folgende:



Gegen die Formulierung würde die Tatsache sprechen, daß das Hydrochlorid und -bromid farblos ist. Auch müßte ein so konstituiertes Hydrochlorid bzw. -bromid vermutlich eine größere Stabilität aufweisen, als ihm nach seinen Eigenschaften zukommt. Bei dem stark gelbfärbten Hydrojodid wäre eine Formulierung in obigem Sinne immerhin möglich.

Doppelverbindungen mit Metallsalzen sind bis auf einige Chloroplatinate<sup>2)</sup> bisher bei den Chromonen noch nicht hergestellt worden; wenigstens fanden sich bei der Durchsicht der Literatur keine Anhaltspunkte darüber. Doch waren nach dem Vorhergesagten solche Verbindungen nicht ohne Interesse, da sie einerseits einen Vergleich mit den entsprechenden Cumarinverbindungen ermöglichen und andererseits auch einen wertvollen Beitrag zur Kenntnis der bisher noch wenig untersuchten einfachen Chromone liefern könnten.

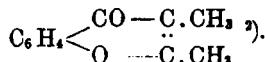
Im Anschluß an die Arbeiten des einen von uns und seiner Mitarbeiter über die Chromone<sup>3)</sup> haben wir die Untersuchung dieser additionellen Verbindungen in Angriff genommen. Für diese Studien lagen zwei Wege offen: Entweder konnten verschiedene der bisher bekannten Chromone mit einem oder mehreren Metallsalzen kombiniert und die entstandenen Produkte mit einander verglichen werden, oder man wählte ein Chromon heraus und untersuchte Einwirkungsprodukte desselben mit verschiedenen Metallsalzen. Letzterer Weg schien uns als zunächst erstrebenswerter.

<sup>1)</sup> B. 40, 3815 [1907]; 47, 2288 [1914]. A. 356, 281.

<sup>2)</sup> Ruhemann, Soc. 81, 421 [1902].

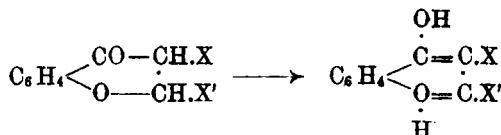
<sup>3)</sup> Simonis und Petschek, B. 46, 2014 [1918]. Simonis und Lehmann, B. 47, 692 [1914]. Simonis und Rosenberg, B. 47, 1232 [1914]. Simonis und Remmert, B. 47, 2229 [1914].

An dem Chromon selbst — der Grundsubstanz der Reihe —, das von Ruhemann und Stapleton<sup>1)</sup> dargestellt wurde, konnte wegen der großen Schwierigkeiten der Beschaffung reichlicher Materialmengen die Untersuchung nicht angestellt werden. Dagegen führt die von Simonis und Petschek aufgefundene Synthese alkylierter Chromone schnell und unschwer zu großen Mengen Ausgangsmaterial. Wir wählten das oben erwähnte 2,3-Dimethyl-chromon,



Zu dieser Wahl war neben der leichten Zugänglichkeit auch folgender Gesichtspunkt ausschlaggebend:

Das im Pyronring methylierte Chromon gestattet einen klareren Einblick in den Bau der Additionsprodukte wie das Chromon selbst; denn bei letzterem lassen sich bei Annahme der Addition an die Äthylengruppe leicht Verschiebungen der freien Wasserstoffatome denken, beispielsweise Umwandlung des Kotoradikals in das Enolradikal, der Cyclo-oxo- in die Oxonium-Formulierung:



und andere Umlagerungen, die bei dem Ersatz des Wasserstoffes durch Methyl auszuschließen waren.

Die Versuchsergebnisse bestätigten die schon mehrfach erprobte und von Werner insbesondere hervorgehobene Ansicht, daß die Fähigkeit sauerstoffhaltiger, organischer Verbindungen, sich mit Mineralsäuren kombinieren zu können, mit dem Vermögen zur Bildung von Molekülverbindungen mit Metallsalzen parallel geht. Sie erbrachten aber auch den Beweis, daß das Dimethylchromon nicht nur mit den Halogenwasserstoffsäuren, sondern auch mit anderen Säuren, ferner mit einer ganzen Reihe neutraler Metallsalze und schließlich sogar mit Basen wie Anilin zusammengesetzte Verbindungen zu liefern imstande ist.

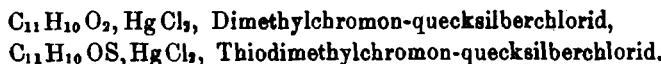
Von den Metallsalzen sind zu erwähnen: Quecksilberchlorid, Goldchlorid, Platinchlorid, Uranylchlorid, Ferrichlorid, Cadmiumjodid, Wismutjodid, Kupferchlorid und Silberjodid, von welchen die ersten sieben in der vorliegenden Abhandlung beschrieben werden.

<sup>1)</sup> Soc. 77, 1185 [1900].

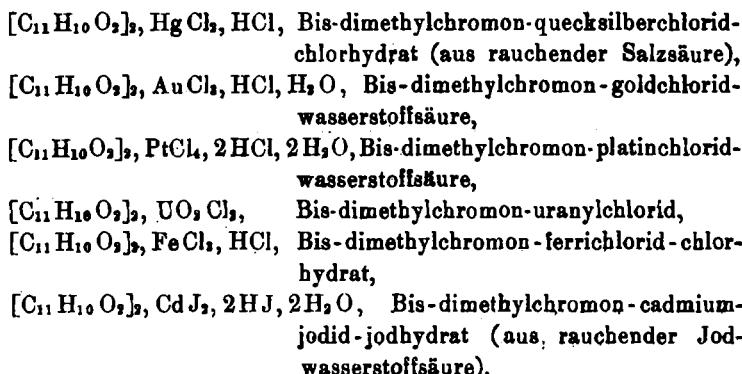
<sup>2)</sup> Simonis und Petschek, B. 46, 2015 [1913].

Auch das Dimethyl-thiochromon ist nach unseren abgeschlossenen Versuchen, die in einer zweiten Abhandlung publiziert werden sollen, zur Bildung von Doppelverbindungen mit obigen Körpern befähigt.

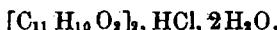
Für die Zusammensetzung der Metallsalz-Doppelverbindungen ist die Wahl der Lösungsmittel ausschlaggebend. Neutralen in Betracht kommende Lösungsmittel, wie Äther, absoluter Alkohol u. a., ergeben Verbindungen von molekularer Zusammensetzung:



Aus stark sauren Lösungsmitteln krystallisieren dagegen Körper anderer Zusammensetzungen aus, die im allgemeinen 2 Mol. Dimethylchromon enthalten:



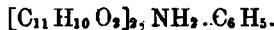
Diese Formeln entsprechen dem erwähnten Hydrochlorid:



Wismutjodid nimmt vom Dimethylchromon nur ein Mol. in Anspruch, denn die Analysen entsprechen der Formel:



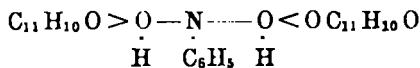
(Dimethylchromon-wismutrijodid-jodhydrat), die dem Hydrojodid,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2, \text{HJ}$ , entspricht. Die Doppelverbindung mit Anilin enthält wiederum 2 Mol. Dimethylchromon und hat die Formel:



Diese letztere Verbindung, die haltbare, prächtige, große Kry stallplatten bildet, ist für die angeführten Chromon-Doppelverbindungen besonders charakteristisch.

Schon kaltes Wasser spaltet sie zum Teil, angesäuertes vollkommen in die Komponenten. Da nicht anzunehmen ist, daß das Dimethylchromon als halbbasische Säure mit dem Anilin unter einfacher Salzbildung

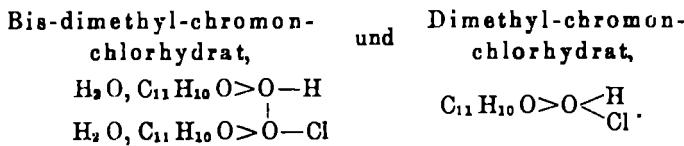
sich vereinigt und auch eine Addition an die Äthylendoppelbindung oder an das Carbonylradikal der Zusammensetzung widerspricht, so halten wir das Formelbild:



für wahrscheinlich.

Auch für die anderen oben erwähnten Verbindungen bevorzugen wir die entsprechenden ähnlichen Konstitutionen, wie oben schon angedeutet wurde und aus dem Folgenden näher ersichtlich ist.

#### Experimenteller Teil.



Wenn man eine konzentrierte Lösung von Dimethylchromon in rauchender Salzsäure im Kältegemisch abkühlt und durch Reiben mit einem Glasstäbe die Krystallisation anregt, so gesteht das Ganze zu einem weißen Krystallbrei. Die gleiche Wirkung wird erzielt, wenn Dimethylchromon mit 25-proz. Salzsäure verrieben und rauchende Salzsäure tropfenweise bis zur vorübergehenden Lösung zugesetzt wird. Bei schwachem Anwärmen geht die Krystallausscheidung in Lösung, um beim Erkalten wieder hervorzutreten.

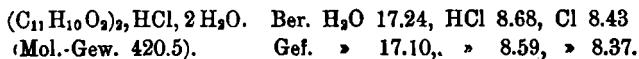
Durch Abnutzen auf einem Platinkonus, Auswaschen mit wenig eiskalter Salzsäure und Aufstreichen auf gesäuberten glatten Ton kann man ein ziemlich reines Produkt von oben angegebener Zusammensetzung erhalten. Die Substanz bildet weiße Nadelchen. Schmp. 88°. Ihre hervorstechendste Eigenschaft ist die große Labilität. Beim Eintragen in Wasser spaltet sich die Verbindung in Wasser, Chlorwasserstoff und Dimethylchromon und zwar so schnell und restlos, daß sich die abgespaltene Menge Salzsäure sogleich durch Titration mit  $n/10$ -Lauge ermitteln läßt.

Beim Liegen an der Luft oder noch schneller im Exsiccator findet die gleiche Spaltung statt, sie kann durch Wägungen verfolgt werden und ist nach 24 Stdn. beendet. Da hierbei etwa die doppelte Gewichtsmenge abgespalten wird, als der vorhandenen Salzsäure entspricht und reines Dimethylchromon übrig bleibt, so muß die Verbindung 2 Mol. Wasser (36) neben einem Mol. Chlorwasserstoff (36,5) enthalten. Daraus ergibt sich die Formel  $(\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2, \text{H}_2\text{O})_2, \text{HCl}$ , welche unter Zugrundelegen der Oxoniumformulierung wie oben angegeben aufgestellt werden kann.

Je ein Mol. H<sub>2</sub>O könnte sich an die Äthylengruppe oder an das Carbonylradikal anlagern. Bezuglich der Salzsäure ist das nicht anzunehmen, da nur 1 Mol. HCl auf 2 Mol. Dimethylchromon kommt.

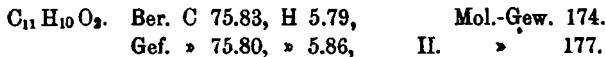
Die Verbindung ist nur unter starker Salzsäure haltbar. Der Grad der Abspaltung von Chlorwasserstoff aus der trocknen Substanz lässt sich durch Titration der restlichen Menge in jeder Phase leicht und schnell verfolgen. Der Rückstand der trocknen Substanz besteht ebenso wie der Niederschlag der titrierten Substanz aus reinem, chlorfreiem Dimethylchromon vom Schmp. 97° und der Formel C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, was durch Analyse und Mol.-Gew.-Bestimmung belegt wurde. Eine Assoziation zu (C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, die man nach der Formel vermuten könnte, findet daher unter dem Einflusse der Salzsäure nicht statt.

I. 0.2910 g Sbst. verloren bis zur Gewichtskonstanz im Exsiccator (24 Stdn.) 0.0498 g. — II. 0.2220 g Sbst. verbrauchten in Wasser digeriert 6.4 ccm n/10-NaOH und gaben mit AgNO<sub>3</sub> gefällt 0.0921 g AgCl.



Nach Abspaltung des H<sub>2</sub>O + HCl beim Liegen bis zur Gewichtskonstanz (s. o.):

I. 0.1786 g Sbst.: 0.4968 g CO<sub>2</sub>, 0.0933 g H<sub>2</sub>O. — II. 0.2493 g Sbst. ergaben in 17.825 g Äther 0.17° Siedepunktsdifferenz.



Das äquimolekular zusammengesetzte Chlorhydrat, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>·HCl scheint nach dem Vorstehenden ohne weiteres entgegen der früheren Annahme nicht aus der Lösung des Dimethylchromons in Salzsäure isolierbar zu sein. Hierfür ist selbst rauchende Salzsäure noch zu wasserhaltig (61% H<sub>2</sub>O).

Leitet man dagegen trocknen Chlorwasserstoff in eine stark gekühlte, absolut ätherische Dimethylchromonlösung ein, so scheidet sich das Chlorhydrat der Formel C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>·HCl spontan in farblosen Nadeln aus. Beim Trocknen und gegenüber Wasser ist es noch viel unbeständiger wie das kompliziertere Chlorhydrat. Die Formel ließ sich ebenfalls durch Titration mit n/10-NaOH leicht ermitteln. Gut stimmende Werte konnten aber nicht erhalten werden, da die Substanz schon beim Wägen zu rauchen begann.

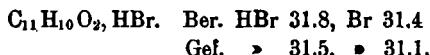
0.1500 g Sbst. verbrauchten in wässr. Susp. 6.2 ccm n/10-NaOH = 15.1 HCl.  
Berechnet für C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>·HCl . . . . 7.1 • • = 17.3 •

Zehn Minuten später wurden nur noch 10.4% HCl gefunden.

Dimethyl-chromon-bromhydrat,  $C_{11}H_{10}O>O < \begin{matrix} H \\ Br \end{matrix}$ .

Feingepulvertes Dimethylchromon wurde in bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure bis zur Sättigung gelöst und die Lösung dann in Eis abgekühlt. Es krystallisierten prächtige wasserklare Nadeln aus. Der Krystallbrei wurde auf einem Platinkonus abgenutscht und auf glatten Ton gestrichen. Die Krystalle zeigten deutlich Bromwasserstoffrauch und schmolzen unscharf bei 85—95° zu einer farblosen Flüssigkeit. In bromwasserstoffsaurer Suspension ist die Verbindung etwas beständiger, dagegen zersetzt sie sich an der Luft und beim Eintragen in Wasser.

I. 0.360 g Sbst. verbrauchten 14 ccm  $n/10$ -NaOH und die Lösung gab mit  $AgNO_3$  0.263 g AgBr.



II. 0.392 g Sbst. verloren nach 24 Stunden bis zur Gewichtskonstanz 0.124 g.



In beiden Fällen resultierte als Rückstand halogenfreies Dimethylchromon vom Schmp. 97°.

Dimethyl-chromon-jodhydrat,  $C_{11}H_{10}O>O < \begin{matrix} H \\ J \end{matrix}$ .

In farbloser Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1.96 wurde feingepulvertes Dimethylchromon durch Digerieren bis zur Absättigung in mäßiger Wärme gelöst. Als die dunkelgelbe Lösung stark gekühlt wurde, stand das Ganze zu einem Brei gelber Nadelchen. Diese wurden abgesaugt, auf Ton gestrichen und zwecks Analyse umgehend mit  $n/10$ -NaOH titriert. Die trockne Substanz raucht an der Luft und ergibt deshalb nur nach umgehendem Eintragen der abgewogenen Menge in Wasser der Theorie nahe kommende Werte.

0.348 g Sbst. verbrauchten 11.4 ccm  $n/10$ -NaOH, entsprechend 0.1459 g HJ.

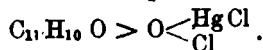


Das intensiv gelbe Salz entfärbt sich im Wasser und es wandelt sich in halogenfreies Dimethylchromon vom Schmp. 97° um. Bei der trocknen Substanz erfolgt die Spaltung nicht so glatt; es findet zwar erheblicher Gewichtsverlust statt, der aber die geforderten 42.38 % nicht erreicht. Dies kann durch die Trägheit des Jodwasserstoffs und durch die Spaltung desselben unter Abscheidung von Jod bedingt sein; denn die Substanz färbt sich nach 24 Stunden braunrot, zeigt kleine Jodkrystallchen und auch den Geruch nach Jod. Nicht von der Hand zu weisen wäre ferner eine von dem Chlor- und Brom-

hydrat abweichende Konstitution des Jodhydrats im Sinne der Anschauungen Deckers, nämlich als Phenopyryliumverbindung (s. o.).

Hierdurch fände auch die intensiv gelbe Farbe des Jodhydrats eine Erklärung.

**Dimethyl-chromon-quecksilberchlorid,**



Dimethylchromon und Quecksilberchlorid wurden in molekularen Mengen jedes für sich in wenig absolutem Alkohol gelöst und vereinigt. Nach einigen Tagen hatten sich prächtige, lange, farblose Prismen ausgeschieden. Ihr Schmp. 188° zeigte ihre Verschiedenheit von den Ausgangsmaterialien. Beim Trocknen auf 80—90° wurden die Krystalle zwar undurchsichtig, ließen aber keinen Gewichtsverlust erkennen, so daß sie kein Krystallwasser enthielten. In Übereinstimmung damit steht der Befund, daß das gleiche Produkt von demselben Schmelzpunkt auch aus absolut ätherischen Lösungen der Komponenten zu erhalten ist. Die Krystalle sind jedoch wesentlich kleiner, da sich die Substanz sofort ausscheidet. Die Doppelverbindung ist löslich in Aceton, Benzol und Chloroform. Sie läßt sich leicht rückwärts spalten. So krystallisiert z. B. beim Zusatz einer ätherischen Anilinlösung zur ätherischen Lösung der Doppelverbindung so gleich Anilin-quecksilberchlorid in weißen Nadeln aus. Gegenüber Wasser spaltet sich die Verbindung ebenfalls in ihre Komponenten.

Das Chlor wurde nach Carius durch Aufschließen der Substanz im Schießrohr mit Salpetersäure bestimmt. Das Chlorsilber muß kalt abfiltriert werden.

0.1943 g Sbst.: 0.1240 g Ag Cl.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{HgCl}_2$ . Ber. Cl 15.93. Gef. Cl 15.80.

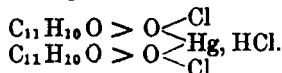
Die Quecksilberbestimmung wurde nach der Methode Volhard ausgeführt.

0.1840 g Sbst.: 0.0964 g HgS.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{HgCl}_2$ . Ber. Hg 44.94. Gef. Hg 45.15.

Die Zusammensetzung der Verbindung ist demnach eine äquimolekulare und sie steht mit der Quecksilberverbindung des Cumarinins —  $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2\text{HgCl}_2$  — in Übereinstimmung, welche den Schmp. 164—165° hat.

**Bis-dimethylchromon-quecksilberchlorid-chlorhydrat**

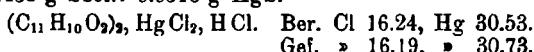


2 Mol Dimethylchromon und 1 Mol Sublimat wurden jedes für sich in kalter, rauchender Salzsäure gelöst und die Lösungen ver-

einigt. Beim Reiben mit einem Glasstäbe erstarre alles zu einem weißen Krystallbrei. Dieser wurde durch schwaches Anwärmen gelöst. Über Nacht krystallisierten schöne, weiße Prismen aus. Der erste Anschuß war schwach rötlich gefärbt (beim Zerreissen völlig weiß). Er wurde gut ausgewaschen und zeigte den unscharfen Schmp. 153—155° nach Erweichen von 140° ab. Aus der Mutterlauge und der Waschflüssigkeit krystallisierten prächtige einzelne Prismen und schöne Drusen aus. Sie zeigten das gleiche Verhalten und den gleichen Schmelzpunkt wie der erste Anschuß. Als ein Teil der Substanz im Trockenschrank auf 80° erwärmt wurde, trat ein abnorm hoher Gewichtsverlust ein, gleichzeitig war eine Zersetzung durch Auftreten brauner und rötlicher Färbungen zu erkennen.

Chlorbestimmung nach Carius: 0.1375 g Sbst.: 0.0900 g AgCl.

Quecksilberbestimmung nach Volhard, nach dem Aufschließen nach Carius: 0.1452 g Sbst.: 0.0518 g HgS.



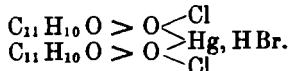
In trockenem Zustande ist die Verbindung durchaus beständig — was im Hinblick auf die labilen Dimethylchromon-chlorhydrate bemerkenswert ist. Das Mol-Chlorwasserstoff dürfte deshalb nicht am Ringsauerstoff sitzen; dieser ist vielmehr vom Quecksilberchlorid in Anspruch genommen, wie die obengenannte Formulierung veranschaulicht.

Beim Zerreisen der Prismen unter Wasser nimmt dieses stark saure Reaktion an, und die Verbindung wird zum Teil in die Komponenten gespalten. Hierbei wird das Mol Salzsäure quantitativ an das Wasser abgegeben. Dies konnte titrimetrisch festgestellt werden.

0.280 g Sbst. wurden in kaltem Wasser zerrieben, digeriert, abfiltriert und ausgewaschen. Das Filtrat wurde mit Phenolphthaleinlösung versetzt und mit  $\frac{1}{10}$ -KOH titriert. Verbraucht wurden 4.3 ccm, während die Theorie für 1 HCl in  $(C_{11}H_{10}O_2)_2HgCl_2$ , HCl 4.2 ccm verlangt.

Die Abspaltung des Quecksilberchlorids erfolgt in kaltem Wasser nur unvollständig, bei Zusatz einiger Tropfen verdünnter Kalilauge tritt aber vollständige Spaltung ein und es fällt neben Quecksilberoxyd auch Dimethylchromon aus, das ausgeäthert bei 97° schmilzt.

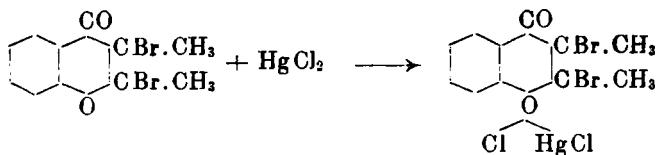
#### Bis-dimethylchromon-quecksilberchlorid-bromhydrat



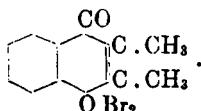
Das Dibromid des Dimethyl-chromons,  $C_{11}H_{10}O_2Br_2$ , das schon von Simonis und Petschek<sup>1)</sup> hergestellt und als orangegelbe

Nadeln vom Schmp. 130° beschrieben ist, zeigt die gleiche Unbeständigkeit, wie das oben beschriebene Hydrobromid, wenn auch in schwächerem Maße. Es zerfällt von selbst nach kurzer Zeit in Brom und Dimethylchromon und dieses Verhalten macht ebenfalls eine Konstitution als Oxoniumdibromid  $C_{11}H_{10}O > O < Br_2$  wahrscheinlich. Die Doppelbindung im Pyronkern, die ja zunächst berufen wäre, das Brom aufzunehmen, scheint als solche gar nicht wirksam zu sein. Es wurde versucht, die Frage nach der Konstitution des Dibromids im Anschluß an die vorstehenden Versuche in folgender Weise zu lösen:

Falls das Dibromid die normale Konstitution besitzt, konnte vielleicht ein Quecksilberchlorid-Additionsprodukt darstellbar sein.



Bei der Oxoniumdibromidformel:



war dies ohne Abspaltung des Broms nicht möglich.

Um eine Zersetzung des labilen Dibromids zu vermeiden, mußten bei Ausführung des Versuches differente Flüssigkeiten, wie Wasser, Alkohol usw. vermieden werden.

Es wurden deshalb gleiche Mengen Dimethylchromon und trocknes Brom in Schwefelkohlenstoff vereinigt. Das Dibromid krystallisierte alsbald in gelben Nadeln aus. Es wurde abdekantiert, mit Schwefelkohlenstoff gewaschen, sogleich mit absolutem Äther übergossen und mit ätherischer Sublimatlösung versetzt. Die gelbe Dibromidlösung entfärbte sich und es schieden sich weiße, schwere Nadeln aus. Sie zeigten ähnliche Eigenschaften wie das oben erwähnte Dimethylchromon-quecksilberchlorid-chlorhydrat: Erweichen von 140° ab und schmelzen bei 155° zu einer purpurroten Flüssigkeit. Die Analysen ergaben dann auch die Zusammensetzung der Substanz als das korrespondierende Bromhydrat,  $(C_{11}H_{10}O_2)_2 \cdot HgCl_2 \cdot HBr$ . Dadurch war zwar die Abspaltung von Brom bewiesen, aber das freigewordene Brommolekül wirkte in sekundärer Reaktion substituierend z. B. auf den Äther und der hierbei entbundene Bromwasserstoff bewirkte die Bildung der obigen Verbindung, deren Zusammensetzung und Entstehung

weder für die eine noch für die andere Formel des Dimethylchromon-dibromids absolut beweisend ist.

0.1907 g Sbst. (nach Carius): 0.1315 g Halogensilber, 0.0632 g Quecksilbersulfid.

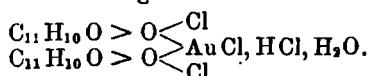


Beim Digerieren mit kaltem Wasser wird das Mol HBr quantitativ abgespalten, was wiederum durch Titration des Filtrats (vom Ungelösten) mit  $\text{n}/10\text{-KOH}$  bewiesen wurde.

0.282 g Sbst. verbrauchten 4.1 ccm  $\text{n}/10\text{-KOH}$ . Ber. 4.03 ccm.

Beim Fällen des mit Salpetersäure angesäuerten Titrats mit Silbernitrat fiel größtenteils Bromsilber aus. Eine genaue Wägung desselben war zwecklos, da die Lösung nebenbei auch geringe Anteile von abgespaltenem Quecksilberchlorid enthielt, der Niederschlag also durch Chlorsilber beschwert war.

#### Bis-dimethylchromon-goldchloridwasserstoffsäure,



Bei der Vereinigung von Lösungen gleicher Gewichtsteile Dimethylchromon und Goldchlorid in rauchender Salzsäure fällt die Verbindung als gelbe Krystallmasse aus. Nach dem Umkristallisieren aus rauchender Salzsäure bildet sie citronengelbe Nadeln vom Schmp. 161° (nach Bräunung von 150° ab).

Die Analysensubstanz wurde im Exsiccator über Ätzkali getrocknet.

I. 0.1130 g Sbst.: 0.0030 g  $\text{H}_2\text{O}$  (bei 80°). — II. 0.1130 g Sbst.: 0.0315 g Au. — III. 0.1778 g Sbst.: 0.2453 g  $\text{CO}_2$ , 0.0502 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$C_{22}H_{21}O_4AuCl_4, H_2O$ . Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  2.56, Au 27.93, C 37.34, H 3.29.  
Gef.  $\gg 2.65, \bullet 27.88, \bullet 37.62, \gg 3.17$ .

Die Chlorbestimmung wurde neben einer weiteren Goldbestimmung in der bei 80° getrockneten Substanz ausgeführt<sup>1)</sup>.

0.1910 g Sbst.: 0.1590 g  $\text{AgCl}$ , 0.0551 g Au.  
 $C_{22}H_{21}O_4AuCl_4$ . Ber. Cl 20.61, Au 28.66.  
Gef.  $\gg 20.58, \bullet 28.85$ .

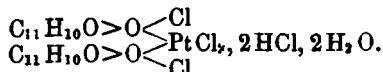
Die Goldverbindung ist in absolutem Alkohol und Aceton löslich. Spuren von Alkali erzeugen in der alkoholischen Lösung eine violett-schwarze Färbung. Die wäßrige Färbung bleibt beim gleichen Ver-

<sup>1)</sup> Nach der Methode Carius' im geschlossenen Rohr; das Chlorsilber wurde vom Golde durch Lösen in Ammoniak getrennt und aus der Lösung wieder ausgefällt.

suche klar. Wasser zersetzt die Verbindung schon in der Kälte, heißes Wasser restlos, und beim Erkalten krystallisiert Dimethylchromon aus.

Beim Erhitzen über 100° zersetzt sich das Doppelsalz unter Schwarzfärbung und Abgabe von Salzsäure.

**Bis-dimethylchromon-platinchloridwasserstoffsäure,**



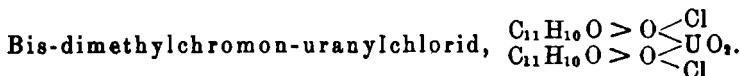
Aus 2 g Dimethylchromon und 1 g Platintetrachlorid wurden aus der Lösung in rauchender Salzsäure 2.4 g des Additionsprodukts erhalten. Die aus Salzsäure umkrystallisierte Substanz stellt schöne, goldgelbe Spieße vom Zersetzungspunkt 192° dar.

Analysen der bei Zimmertemperatur über Ätzkali getrockneten Substanz.

I. 0.1200 g Sbst.: 0.0055 g H<sub>2</sub>O (bei 80°). — II. 0.1680 g Sbst.: 0.1792 g AgCl<sup>1)</sup>. — III. 0.1200 g Sbst: 0.0292 g Pt. — IV. 0.1688 g Sbst.: 0.2045 g CO<sub>2</sub>, 0.0499 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>PtCl<sub>6</sub>, 2H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 4.52, Cl 26.79, Pt 24.01, C 33.24, H 3.30.  
Gef. » 4.58, » 26.40, » 24.33, » 33.04, » 3.29.

Beim Erhitzen auf 110° findet Abgabe von Chlorwasserstoff statt, die bei 0.12 g Substanz in 4 Stunden quantitativ verlief, ohne sichtbare äußerliche Veränderung der Substanz. Wasser zersetzt die Verbindung. Die Molekülzusammensetzung stimmt mit dem von Ruemann und Stapleton<sup>2)</sup> gefundenen Chlorplatinat des Chromons (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> bis auf die 2 Mol H<sub>2</sub>O überein.



Die Verbindung entsteht in vorzüglicher Ausbeute bei der Vereinigung salzsaurer Lösungen von Uranylchlorid und Dimethylchromon und sie lässt sich aus rauchender Salzsäure umkrystallisieren. Die mittels Platinkonus abgesaugte und mit Salzsäure ausgewaschene Substanz bildet zentimeterlange, glänzende Prismen von hellgelber Farbe. Nach dem Trocknen im Exsiccator nimmt die Substanz beim Erwärmen auf 190° an Gewicht nicht ab, enthält also kein Krystallwasser.

<sup>1)</sup> Auch hier mußte das Chloralber vom Platin durch Lösen in Ammoniak befreit werden.

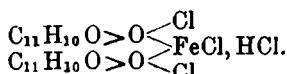
<sup>2)</sup> Soc. 81, 421 [1902].

I. 0.2152 g Sbst.: 0.0872 g  $\text{U}_3\text{O}_8$ . — II. 0.2024 g Sbst.: 0.0842 g  $\text{AgCl}$ .  
— III. 0.2112 g Sbst.: 0.2944 g  $\text{CO}_2$ , 0.0610 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{UCl}_3$ . Ber. U 34.59, Cl 10.29, C 38.30, H 2.90.  
(Mol.-Gew. 689.4). Gef. > 34.87, > 10.28, > 38.01, > 3.23.

In absolutem Alkohol und Aceton ist die Verbindung etwas löslich. Sie hat keinen Schmelzpunkt, färbt sich beim Erhitzen auf dem Platinblech dunkel und verglimmt dann unter Rauchentwicklung ohne weitere Wärmezufuhr von selbst. Zurückbleibt schwarzgrünes Uranoxyd.

#### Bis-dimethylchromon-ferrichlorid-chlorhydrat,



Wenn molekulare Mengen von Ferrichlorid und Dimethylchromon in rauchender Salzsäure vereinigt werden, so ist die entstehende Fällung eine unvollkommene und bei Zusatz eines weiteren Mol. Dimethylchromon fällt nochmals eine Menge gelber Krystalle aus, so daß also zwei Mole verbraucht werden. Beim Umkrystallisieren der Fällung aus rauchender Salzsäure werden schöne, gelbe, lange Nadeln erhalten, die zuweilen mit gelblichen Prismen vermischt sind. Der Schmelzpunkt der Nadeln liegt bei 116°. Die Prismen erweichen schon früher.

Analyse der (mechanisch ausgesuchten) Nadeln:

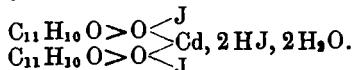
I. 0.1135 g Sbst.: 0.0170 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>1)</sup>. — II. 0.2092 g Sbst.: 0.2218 g  $\text{AgCl}$ <sup>2)</sup>.

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{FeCl}_3, \text{HCl}$ . Ber. Fe 10.22, Cl 25.94.  
(Mol.-Gew. 546.7). Gef. • 10.48, • 26.24.

Die Prismen konnten nicht ganz rein und frei von den Nadeln erhalten werden. Sie enthalten etwa 11% Fe und scheinen die Zusammensetzung  $[\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2]_2\text{FeCl}_3$  (also ohne das Mol. HCl) zu besitzen.

Die schönen gelben Nadeln sind lichtempfindlich und färben sich ohne Lichtschutz dunkel. In reichlichen Mengen von absolutem Alkohol und Äther sind sie löslich. Durch Wasser werden sie zersetzt.

#### Bis-dimethylchromon-cadmiumjodid-jodhydrat,



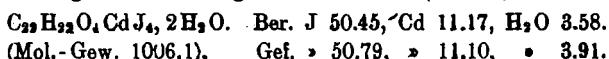
Gleiche Mengen Cadmiumjodid und Dimethylchromon werden in farbloser, rauchender Jodwasserstoffsäure (vom spez. Gew. 1.96) gelöst

<sup>1)</sup> Durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Glühen.

<sup>2)</sup> Nach der Cariusschen Methode, wobei das  $\text{AgCl}$  vom unlöslichen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  durch Lösen in Ammoniak befreit wurde.

und vereinigt. Nach kurzer Zeit krystallisieren kleine, derbe, hellgelbe Prismen aus, die bald die ganze Lösung durchsetzen. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit Jodwasserstoffsäure werden sie auf Ton bezw. im Vakuum über Ätzkali<sup>1)</sup> getrocknet. Ausbeute 90 % der Theorie. Die Substanz zeigt unter dem Mikroskop fast farblose, durchsichtige, zugespitzte Prismen. Diese schmelzen bei 103°. Beim Digerieren mit Wasser zersetzen sie sich unter Freiwerden von Jodwasserstoff. Beim Trocknen oberhalb 80° verliert die Substanz neben Wasser auch Jodwasserstoff.

I. 0.1628 g Sbst.: 0.1530 g AgJ. — II. 0.2048 g Sbst.: 0.0412 g CdSO<sub>4</sub>. — III. 0.2606 g Sbst.: 0.0102 g Gewichtsverlust (bei 65°).



Die Verbindung löst sich in schwach erwärmerter Jodwasserstoffsäure mit intensiv gelber Farbe auf. Beim Erkalten krystallisieren prächtige, fast weiße Prismen aus. Sie sind fächerartig verfilzt und schmelzen bei 103° zu einer tiefgelben Flüssigkeit. In Alkohol und viel Chloroform löst sich die Verbindung farblos, in Aceton und viel Äther mit intensiv gelber Farbe. Durch Titration mit n/10-NaOH lassen sich die beim Digerieren mit Wasser in Freiheit gesetzten 2 Mol. HJ scharf bestimmen: 0.1710 g Sbst. verbrauchen 3.6 ccm n/10-NaOH statt der berechneten 3.4 ccm.

Dimethylchromon-wismutrijodid-jodhydrat,  
 $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}>\text{O} \begin{array}{l} \text{J} \\ \swarrow \\ \text{BiJ}_3, \text{HJ}, \text{H}_2\text{O} \end{array}$

Die Kombination des Dimethylchromons (0.7 g) mit Wismutrijodid (1.18 g) erfolgte wiederum in farbloser Jodwasserstoffsäure ( $d = 1.96$ ). Es krystallisieren schöne, glänzende, carminrote Nadeldrusen in guter Ausbeute aus, deren Schmelzpunkt bei 220—223° liegt. Die schon vorher nachgedunkelte Substanz bildet nach dem Schmelzen eine fast schwarze Flüssigkeit. Nach den Analysen setzt sich die Verbindung, abweichend von den vorher beschriebenen, so zusammen, daß auf 1 Mol. Wismutijodid nur 1 Mol. Dimethylchromon kommt.

I. 0.1746 g Sbst.: 0.1814 g AgJ, 0.0442 g Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2)</sup>. — II. 0.1362 g Sbst.: 0.0024 g H<sub>2</sub>O (bei 65°).

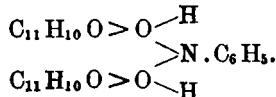
<sup>1)</sup> Beim Trocknen über Schwefelsäure tritt Zersetzung ein.

<sup>2)</sup> Die Jodbestimmung wurde nach Carius ausgeführt und dabei durch Zufügen von Salpetersäure beim Herauspülen des Jodsilbers Sorge getragen, daß kein basisches Wismutsalz ausfiel. Im Filtrat wurde nach dem Ausfällen des überschüssigen Silbers mit der eben erforderlichen Menge Chlorammonium das Wismut mit Ammoniumcarbonat ausgefällt und später geäugt.

$C_{11}H_{10}O_2$ , HJ, BiJ<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O. Ber. J 55.88, Bi 22.88, H<sub>2</sub>O 1.98.  
(Mol.-Gew. 908.9). Gef. > 56.18, » 22.71, » 1.76.

Die roten, glänzenden Prismen sind in Äther, Aceton und Alkohol löslich, in Benzol und Eisessig unlöslich. Die roten Lösungen werden auf Zusatz von Wasser oder eines Tropfens Ammoniak farblos.

Bis-dimethylchromon-anilin,



Wenn eine absolut-ätherische Lösung von Dimethylchromon mit farblosem Anilin versetzt wird, so ist zunächst nichts zu bemerken. Beim Stehenlassen über Nacht krystallisieren prächtige, farblose Prismen aus, die bei längerem Verweilen in der Lösung einen beträchtlichen Umfang annehmen. Sie lassen sich aus Äther umkrystallisieren. Der Schmelzpunkt liegt bei 117°.

I. 0.1845 g Sbst.: 0.5145 g CO<sub>2</sub>, 0.1055 g H<sub>2</sub>O. — II. 0.1784 g Sbst.: 0.4917 g CO<sub>2</sub>, 0.0976 g H<sub>2</sub>O. — III. 0.1820 g Sbst.: 5.6 ccm N (23°, 775 mm).

$C_{22}H_{22}O_4N$ . Ber. C 76.15, H 6.17, N 3.18.  
(Mol.-Gew. 441.2). Gef. > 76.04, 76.10, > 6.41, 6.13, > 3.61.

Durch Digerieren mit kaltem Wasser wird die Verbindung schon zersetzt: das Filtrat zeigt kräftige Violettfärbung mit Chlorkalklösung. Bei einem anderen Versuche wurde etwa 1 g Substanz mit kaltem Wasser zerrieben und durch Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure die Spaltung vervollständigt. Lösung erfolgte nicht, doch zeigten die abfiltrierten und getrockneten weißen Nadeln nunmehr den scharfen Schmp. 97° des Dimethylchromons. Dem alkalisch gemachten Filtrat konnte durch Ausäthern das Anilin in annähernd der berechneten Menge entzogen werden. Die Vereinigung des Dimethylchromons mit der Base ist nur eine sehr lockere und die Zusammensetzung 2 Mol.  $C_{11}H_{10}O_2$  : 1 Mol. Anilin schließt eine Anlagerung in Salzform oder an die Doppelbindungen des Chromons aus. In gleicher Weise reagieren auch die Homologen des Anilins.

Die Untersuchungen über die Additionsfähigkeit des Dimethylchromons und anderer Benzopyrone werden fortgesetzt und sind zum Teil schon im Gange.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.