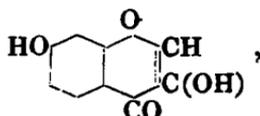


Formeln  $C_{18}H_{22}$ ,  $C_{18}H_{20}$  und  $C_{18}H_{18}$  noch nicht sicher entscheiden. Indessen machen die Entstehung, der hohe Siedepunkt<sup>1)</sup>, der Mangel der Fluorescenz und die Analogie mit dem beim Toluol durch weitere Oxydation nachgewiesenen Anthracen die Formel des 1,3,5,7-Tetramethyldihydroanthracens wahrscheinlich. Dass es nicht gelang, mit Chromsäure zu einem Anthrachinon zu gelangen, ist erklärlich, da hierdurch auch Mesitylen, *s*-Tetramethyldibenzyl und Pentamethyldiphenylmethan<sup>2)</sup>, sowie andere Kohlenwasserstoffe mit Mesitylen-structur fast völlig verbraunt werden.

61. M. Bloch und St. v. Kostanecki: Ueber das  $\beta$ -Methyl-3-Oxy-Pheno- $\gamma$ -Pyron ( $\beta$ -Methyl-3-Oxychromon).

(Eingegangen am 29. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

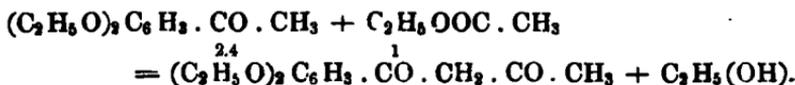
Vor einem Jahre haben Feuerstein und Kostanecki<sup>3)</sup> auf analytischem Wege einen Beweis erbracht, dass das Oxydationsproduct des Brasilins von Schall und Dralle<sup>4)</sup> thatsächlich das 3-Oxy-Pheno- $\gamma$ -Pyronol,



vorstellt. Um weitere Belege für diese Auffassung zu erbringen, haben wir uns seitdem bemüht, Verbindungen zu synthetisiren, die dem Oxydationsproducte des Brasilins möglichst nahe stehen würden.

Positive Resultate erhielten wir erst, als wir die bei der Synthese des Chrysin gefundene Methode verwertheten.

Essigsäureester reagirt auf Resacetophenondiäthyläther unter Bildung eines  $\beta$ -Diketons.



Das entstandene 2,4-Diäthoxy-Acetylacetophenon (2,4-Diäthoxy-Benzoylacetone) geht beim kurzen Kochen mit Jodwasserstoffsäure

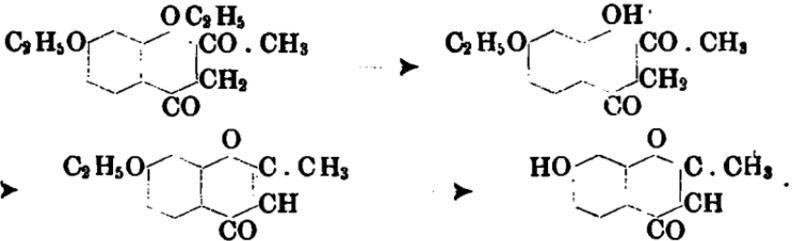
<sup>1)</sup> Derselbe liegt  $18^\circ$  höher als der des *s*-Tetramethyldibenzyls, während Dihydroanthracen  $29^\circ$  höher siedet als Dibenzyl. Die grössere Differenz ist durch die niedere Homologie wohl erklärlich.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 340.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 32, 1025.

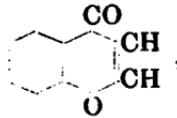
<sup>4)</sup> Diese Berichte 21, 3009 und 25, 18. Ferner Schall, diese Berichte 27, 528 und 32, 1045.

unter Ringschliessung in  $\beta$ -Methyl-3-äthoxy-pheno- $\gamma$ -pyron und bei weiterem Entäthyliren in  $\beta$ -Methyl-3-oxy-pheno- $\gamma$ -pyron über:

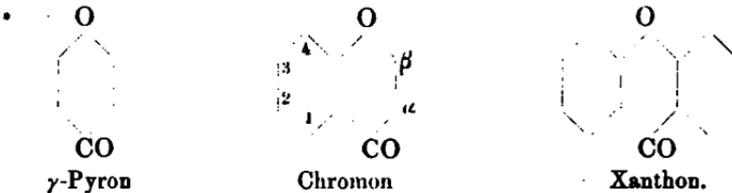


Das  $\beta$ -Methyl-3-oxy-pheno- $\gamma$ -pyron zeigt in seinen Eigenschaften mit dem Oxydationsproducte des Brasilins grosse Analogie, sodass die Auffassung der letzteren Verbindung als 3-Oxy-pheno- $\gamma$ -pyronol auch auf synthetischem Wege bereits eine Bestätigung erfährt.

Für das Pheno- $\gamma$ -pyron,



scheint uns die Einführung eines einfachen Namens angebracht. Wir schlagen vor, es mit dem Namen Chromon zu belegen, da sein Atomcomplex in gelben Pflanzenfarbstoffen (den Oxyflavonen und den Oxyxanthonen) vorhanden ist und weil eines seiner Derivate aus einem rothen natürlichen Farbstoff, dem Brasilin, erhalten wird. Wir hätten alsdann folgende Reihe von Stammsubstanzen mit einem  $\gamma$ -Pyronringe:



Einwirkung des Essigsäureesters auf Resacetophenondiäthyläther.

2.4-Diäthoxy-Acetylacetophenon,



Zu einer Lösung von 5.6 g Resacetophenondiäthyläther in 6 g Essigsäureester werden 0.6 g granulirtes metallisches Natrium zugegeben. Nach einigem Schütteln tritt eine schwache Erwärmung ein, und es entsteht eine gelatinöse Masse, die man im gut verschlossenen Kolben 24 Stunden sich selbst überlässt. Man übergiesst alsdann die fest gewordene Masse vorsichtig mit kaltem Wasser, säuert mit Essigsäure schwach an und schüttelt das Ganze mit Aether aus. Das in die ätherische Schicht übergegangene  $\beta$ -Diketon entzieht man der-

selben durch Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge und fällt es aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern mit Essigsäure. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man farblose Prismen, die bei 90° schmelzen, und deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid roth gefärbt wird.

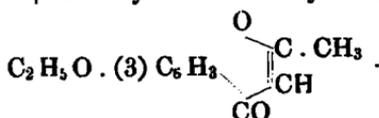
$C_{14}H_{18}O_4$ . Ber. C 67.20, H 7.20.

Gef. » 66.94, » 7.10.

### Verhalten des 2.4-Diäthoxy-Acetylacetophenons beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure.

Das oben beschriebene  $\beta$ -Diketon wurde 2–3 Stunden mit starker Jodwasserstoffsäure gekocht. Nach dem Eintragen des Kolbeninhalts in Natriumsulfidlösung schied sich ein mit bräunlicher Masse durchsetzter gelblicher Niederschlag ab, der mit sehr verdünntem Alkohol ausgezogen wurde. Es blieb hierbei ein dunkel gefärbter Körper ungelöst, der für eine weitere Untersuchung wenig einladend aussah. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung schieden sich schöne, farblose Krystalle ab, die mit warmer, verdünnter Natronlauge ausgezogen wurden. Der in Natronlauge unlösliche Theil erwies sich bei der Analyse als das

#### $\beta$ -Methyl-3-Aethoxychromon,



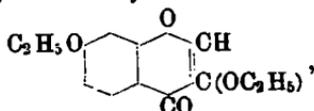
Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in prachtvollen, seideglänzenden, breiten, flachen Spiessen vom Schmp. 123–124°.

$C_{13}H_{13}O_3$ . Ber. C 70.58, H 5.98.

Gef. » 70.40, » 5.86.

Mit concentrirter Schwefelsäure liefert es eine farblose Lösung, die eine schöne, violet-blaue Fluorescenz besitzt. (Der Dimethyl- und der Diäthyl-Aether<sup>1)</sup> des Brasilin-Oxydationsproductes lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Fluorescenz auf.)

<sup>1)</sup> Diese Verbindung, der 3-Oxychromonoldiäthyläther,



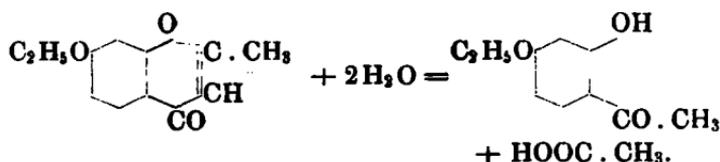
wurde von Feuerstein und Kostanecki dargestellt (s. Comptes rendus des travaux présentés à la Société Helvétique des sciences naturelles réunie à Neuchâtel 1899). Lange Spiesse vom Schmp. 125°.

$C_{13}H_{14}O_4$ . Ber. C 66.66, H 5.98.

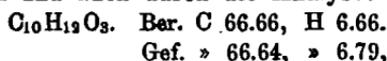
Gef. » 66.43, » 6.16.

Beim Köchen mit Natriumalkoholat wurde Diäthyläsetol vom richtigen Schmp. (42–44°) und Ameisensäure erhalten.

Beim Kochen des  $\beta$ -Methyl-3-äthoxychromons mit Natriumalkoholat war die Spaltung in Resacetophenonmonoäthyläther und Essigsäure nach folgender Gleichung zu erwarten.

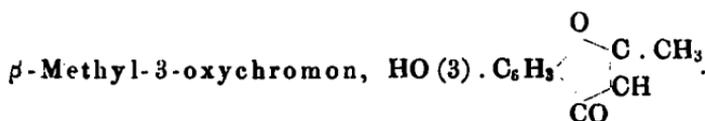


Wir haben  $1\frac{1}{2}$  g des Aethers mit einer concentrirten Lösung von 3 g metallischem Natrium am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht. Es fand eine glatte Spaltung ohne jede Harzbildung statt. Nach der Verjagung des Alkohols wurde die klare alkalische Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und alsdann Wasserdampf eingeleitet. Es ging Resacetophenonmonoäthyläther über, der durch alle seine Eigenschaften und auch durch die Analyse:



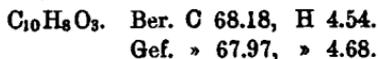
als solcher erkannt wurde.

Die Isolirung der Essigsäure gelang leider bei diesem einen Versuch nicht.



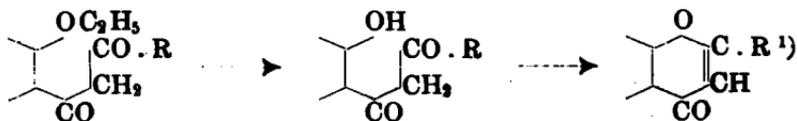
Der von dem eben beschriebenen Aethyläther abfiltrirte, alkalische Auszug des Reactionsproductes mit Jodwasserstoffsäure ergab nach dem Ansäuern mit Salzsäure einen Niederschlag, der aus  $\beta$ -Methyl-3-oxychromon und Resacetophenon bestand. Das Resacetophenon liess sich durch Auskochen des Gemisches mit Benzol entfernen; es hinterblieb das  $\beta$ -Methyl-3-oxychromon vom Schmp. 249—250°.

Ganz reines  $\beta$ -Methyl-3-oxychromon erhielten wir durch mehrstündiges Kochen seines Aethyläthers mit starker Jodwasserstoffsäure. Die Entalkylirung erfolgte hierbei glatt. Das  $\beta$ -Methyl-3-oxychromon krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Krystallkrusten, die unter dem Mikroskop als kurze, dicke, gut ausgebildete Prismen erscheinen. Schmp. 249—250°. Die Lösung der Krystalle in concentrirter Schwefelsäure ist farblos und besitzt blauviolette Fluorescenz.

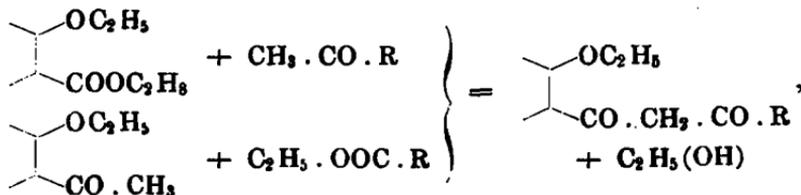


Unsere heutige Mittheilung zeigt, dass die bei der Synthese des Chrysin gefundene Methode zur Darstellung von verschiedenen  $\gamma$ -Pyrondervivaten dienen kann. Wir sind mit der Untersuchung zahlreicher

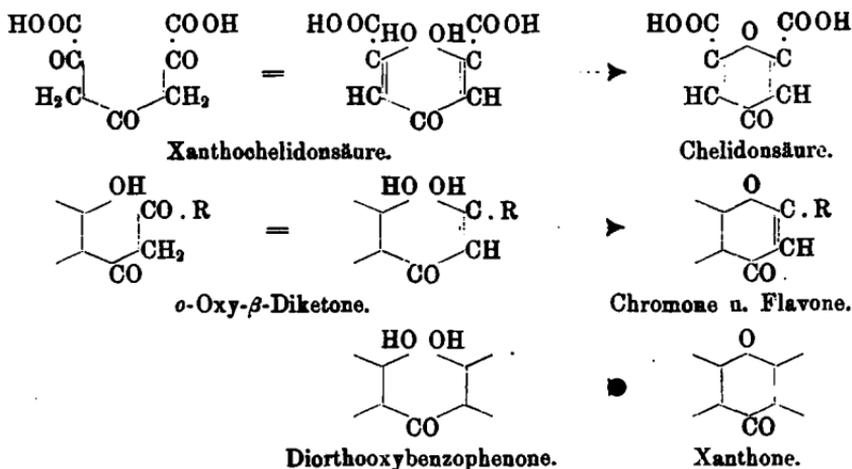
*o*-Aethoxy- $\beta$ -Diketone beschäftigt und hoffen, dieselben in  $\gamma$ -Pyron-derivate überführen zu können:



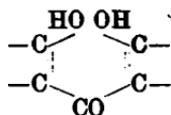
Da sich ja theoretisch die *o*-Aethoxy- $\beta$ -Diketone sowohl aus *o*-Aethoxysäureestern und Ketonen als auch aus *o*-Aethoxyketonen und Säureestern construiren lassen:



1) Wir möchten an dieser Stelle auf die sehr interessante Analogie dieser Reaction mit der Chelidonsäuresynthese von Claisen und der Entstehung von Xanthonen aus Diorthoxybenzophenonen (Umlagerungsproducten von Salolen) aufmerksam machen.



Man kann allgemein sagen, dass Körper von dem Typus



durch Einwirkung wasserentziehender Agentien in  $\gamma$ -Pyronderivate übergeführt werden können und dass sie aus den entstandenen  $\gamma$ -Pyronderivaten durch Einwirkung von alkalischen Mitteln entweder als solche oder in Form ihrer Spaltungsproducte wieder erhalten werden können.

so werden Zweckmässigkeitsgründe entscheiden, aus welchen Componenten das betreffende  $\gamma$ -Pyronderivat aufzubauen sei<sup>1)</sup>.

Ob sich die in Rede stehende Methode auch für die Darstellung von  $\gamma$ -Pyronderivaten verwerthen lassen wird, wird die weitere Untersuchung der *o*-Aethoxy- $\beta$ -Diketone zeigen.

Bern, Universitätslaboratorium.

## 62. A. Bistrzycki: Die Oxydation des Hydrazobenzols in alkoholisch-alkalischer Lösung durch den Luftsauerstoff.

(Eingegangen am 9. Februar.)

Im Heft 1 des laufenden Jahrganges dieser Berichte (S. 118) theilt E. Bamberger mit, dass ein Zusatz von Alkali die Oxydation wässriger Phenylhydroxylamin-Lösungen durch den Luftsauerstoff sehr auffallend beeinflusst. Die gleiche Menge Phenylhydroxylamin, die in wässriger Lösung mehrtägiges Luftdurchleiten zur vollständigen Oxydation (zu Azoxybenzol) erfordert, wird in alkalischer Lösung in ebensoviel Stunden oder noch schneller (zu Azoxybenzol und Nitrobenzol) vollkommen oxydirt.

Eine ganz ähnliche Beobachtung habe ich bereits vor 5 Jahren gemacht<sup>2)</sup>: Leitet man durch eine am Rückflusskühler gelinde siedende Lösung von 11.5 g reinem Hydrazobenzol in 160 g Alkohol (93-proc.) einen mässig starken Luftstrom, so ist die Oxydation des Hydrazobenzols selbst nach Verlauf mehrerer Tage nur sehr unvollständig. Fügt man aber der genannten Lösung ein wenig (1 ccm) concentrirte wässrige Natronlauge hinzu, so ist die Oxydation unter sonst gleichen Umständen binnen 3–4 Stdn. vollendet.

Wenn Täuber<sup>3)</sup> angiebt, dass das *p*-Hydrazotoluol beim Einleiten eines Luftstroms in seine siedende alkoholische Lösung zur Azoverbindung glatt oxydirt wird, so gilt das<sup>4)</sup> nur für den rohen Hydrazokörper, dem von seiner Darstellung her noch Alkali anhaftet.

Die Oxydation des Hydrazobenzols in alkoholisch-alkalischer Lösung durch den Luftsauerstoff ist kürzlich von Manchot<sup>5)</sup> noch einmal aufgefunden worden.

Freiburg (Schweiz).

<sup>1)</sup> Beide Wege zugleich sind bisher nur beim Aufbau des Flavons (Kostanecki und Tambor, diese Berichte 33, 330) benutzt worden.

<sup>2)</sup> Mitgetheilt in der von mir neu bearbeiteten Levy'schen »Anleitung zur Darstellung organisch-chemischer Präparate« (Stuttgart, 1895), S. 124.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 1022, Anm.

<sup>4)</sup> Nach gefl. Privatmittheilung des Hrn. Dr. Täuber.

<sup>5)</sup> W. Manchot, Ueber freiwillige Oxydation (Habilitationsschrift). Leipzig, Veit & Co. 1900, S. 43.