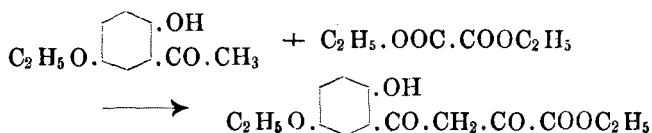


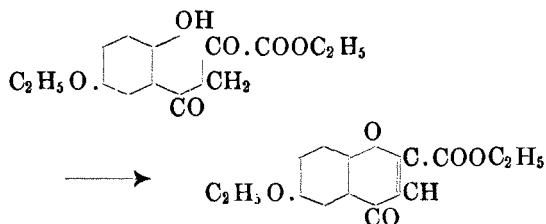
421. E. David und St. v. Kostanecki: Ueber das 2-Oxychromon.

(Eingegangen am 28. Juni 1902.)

Ebenso wie der Resacetophenonmonoäthyläther¹⁾ und das 2-Aceto-1-Naphtol²⁾ lässt sich auch der Chinacetophenonmonoäthyläther mit Oxalsäurediäthylester bei Gegenwart von metallischem Natrium zu einem β -Diketon paaren:

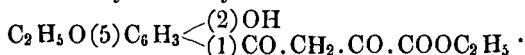


Der entstandene 2-Oxy-5-Aethoxy-Benzoylbrenztraubensäureäthylester geht beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure unter Ringschluss in den 2-Aethoxychromon- β -carbonsäureester über:



Die durch Verseifung des letzteren Esters resultierende 2-Aethoxychromon- β -carbonsäure spaltet bei der Destillation Kohlendioxyd ab und liefert das 2-Aethoxychromon, aus welchem durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure das 2-Oxychromon erhalten werden kann.

2-Oxy-5-Aethoxy-Benzoylbrenztraubensäureäthylester,

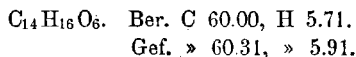


Zu einer Lösung von 2 g Chinacetophenonmonoäthyläther in 5 g Oxalsäurediäthylester setzt man 0.5 g granulirtes Natrium hinzu. Es tritt alsbald unter Selbsterwärmung die Reaction ein, und nach einiger Zeit ist alles metallische Natrium verschwunden. Man trägt nun die erkaltete Masse in verdünnte Essigsäure ein und krystallisirt das

¹⁾ Kostanecki, Paul und Tambor, diese Berichte 34, 2475 [1901].

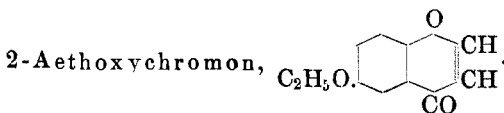
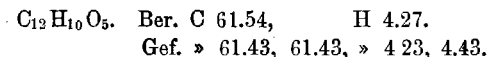
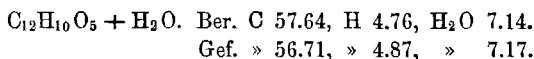
²⁾ Kostanecki und Froemsdorff, diese Berichte 35, 859 [1902]. Der Aufbau der Chromone aus *o*-Oxyacetophenonen und Oxalsäureester ist auch von Nagai aufgefunden worden (S. Tokyo Kwagakukai, 1900, Septemberheft).

freie β -Diketon aus verdünntem Alkohol um. Nadeln, die bei 92° schmelzen und deren alkoholische Lösung von Eisenchlorid schmutzig-roth gefärbt wird.

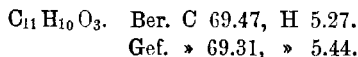


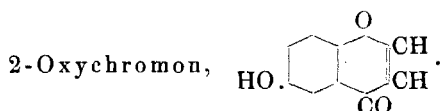
Löst man das eben beschriebene β -Diketon in Alkohol auf, setzt starke Salzsäure hinzu und kocht die Lösung am Rückflusskühler, so beginnt sich bald ein schwer löslicher Körper abzuscheiden, dessen Menge rasch zunimmt. Der abfiltrirte Niederschlag wurde behufs Zersetzung des neben der freien Säure entstandenen Aethylesters in warmer Sodalösung gelöst und mit Salzsäure ausgefällt.

Die 2-Aethoxychromon- β -carbonsäure ist schwer löslich in Alkohol und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in Nadeln, die bei 235° unter Kohlensäureentwicklung schmelzen. Die aus Alkohol umkrystallisirte Carbonsäure enthält ein Molekül Krystallwasser, das sie beim Erhitzen auf 100° verliert.



Erhitzt man die 2-Aethoxychromon- β -carbonsäure über ihren Schmelzpunkt, so findet Kohlendioxidentwicklung statt und bei weiterem Erhitzen destillirt ein dickes Oel über, welches im Hals der Retorte krystallinisch erstarrt. Das erhaltene 2-Aethoxychromon krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden, dünnen Täfelchen, die beim Trocknen an der Luft matt werden und zu einem weissen Pulver zerfallen. Die getrocknete Substanz schmilzt bei $89-90^\circ$ und wird von concentrirter Schwefelsäure mit blaugrüner Fluorescenz aufgenommen.





Das 2-Aethoxychromon lässt sich durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure (1.96) entmethyliren und liefert das 2-Oxychromon, welches aus verdünntem Alkohol in weissen Nadelchen krystallisirt. Dieselben schmelzen bei 243—244^o und werden von verdünnter Natronlauge mit sehr schwach gelber Farbe gelöst. Beim Eintragen der Kryställchen in concentrirte Schwefelsäure erhält man eine farblose Lösung, welche hellgrün fluorescirt.

$C_9H_6O_3$. Ber. C 66.66, H 3.70.
Gef. » 66.32, » 3.92.

2-Acetoxychromon, $C_9H_6O_2(OCOCH_3)$.

Durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat lässt sich das 2-Oxychromon acetylire. Die entstandene Acetylverbindung krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen, gekrümmten Nadeln, die bei 126—127^o schmelzen.

$C_{11}H_8O_4$. Ber. C 64.70, H 3.92.
Gef. » 64.58, » 4.30.

Bern, Universitätslaboratorium.

422. O. Lutz: Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf halogensubstituirte Malonsäuren.

(Eingegangen am 2. Juli 1902.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde gezeigt, dass bei der Einwirkung von alkoholischem oder wässrigem Ammoniak auf Halogenbernsteinsäuren nicht Aminobernsteinsäuren entstehen, wie man in Analogie mit den einbasischen, gesättigten Halogenfettsäuren erwarten konnte, sondern, unter Wanderung eines Carboxylsauerstoffes, Malaminsäuren. Es war nun von Interesse, zu constatiren, ob die anderen halogensubstituirten, zweibasischen Säuren der Bernsteinsäurereihe ein ähnliches Verhalten zeigen, und, wenn das nicht in allen Fällen geschieht, durch welche Umstände eine Wanderung des Carboxylsauerstoffes veranlasst wird.

Zunächst wurden die Monohalogenmalonsäuren, und zwar die Chlor- und Brom-Malonsäure, die Bromäthylmalonsäure und die Brommethylmalonsäure einem näheren Studium unterzogen. Hierbei erwies sich,

¹⁾ Diese Berichte 35, 2460 [1902].