

stälchen gelb und ergeben eine schwach gelbe Lösung, die eine schwache grünliche Fluorescenz besitzt.

3.3'.5'-Triacetoxyflavon, $C_{15}H_7O_2(O.CO.CH_3)_3$.

Weisse Nadeln aus ziemlich viel Alkohol. Schmp. 187^o.

$C_{21}H_{16}O_8$. Ber. C 63.63, H 4.04.

Gef. » 63.82, » 4.04.

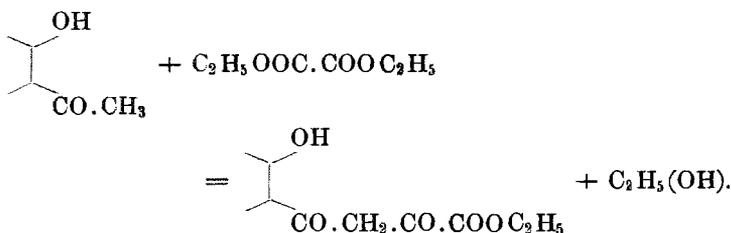
Bern, Universitätslaboratorium.

483. R. Heywang und St. v. Kostanecki:
Ueber das Chromon.

(Eingegangen am 28. Juli 1902.)

Durch die Arbeiten von Kostanecki, Paul und Tambor¹⁾, Kostanecki und Froemsdorff²⁾, Kostanecki und de Ruijter de Wildt³⁾, sowie David und Kostanecki⁴⁾ ist gezeigt worden, dass sich die Chromone allgemein aus *o*-Oxyacetophenonen und Oxal säureester aufbauen lassen.

Lässt man nämlich die erwähnten Körper bei Gegenwart von metallischem Natrium auf einander einwirken, so resultiren *o*-Oxy-Benzoylbrenztraubensäureäthylester:



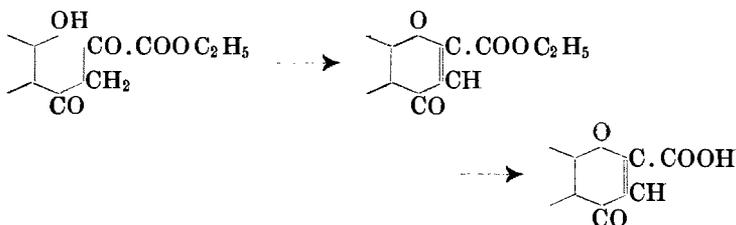
Die letzteren Verbindungen verlieren beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure die Elemente eines Moleküls Wasser und liefern

¹⁾ Diese Berichte 34, 2475 [1901].

²⁾ Diese Berichte 35, 859 [1902]. Aus Versehen ist in dieser Mittheilung der Schmelzpunkt des α -Naphtochromons nicht angegeben worden. Er liegt bei 125^o.

³⁾ Diese Berichte 35, 861 [1902]. ⁴⁾ Diese Berichte 35, 2547 [1902].

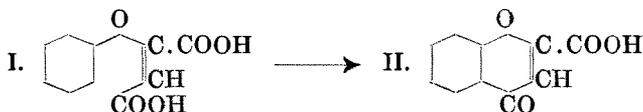
unter Ringschliessung Chromon- β -carbonsäureester resp. Chromon-carbonsäuren:



Durch Destillation der Chromoncarbonsäuren werden unter Kohlensäureabspaltung die Chromone erhalten.

Die Darstellung des Chromons selbst, nach dieser Methode, wurde bisher wegen der mühsamen Beschaffung des *o*-Oxyacetophenons noch nicht ausgeführt. Der Ordnung halber erschien es uns aber erwünscht, diese Lücke auszufüllen, trotzdem das Chromon bereits auf einem anderen Wege von Ruhemann und Stapleton¹⁾ synthetisirt worden ist.

Die genannten Chemiker zeigten, dass die Phenoxyfumarsäure (I) beim Stehen mit concentrirter Schwefelsäure theilweise die Chromon- β -carbonsäure (II) ergibt:

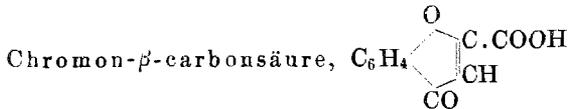


Sie destillirten dann die erhaltene Säure im Vacuum und erhielten das Chromon als weisse Nadeln vom Schmp. 59°.

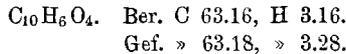
Das zu unseren Versuchen nöthige *o*-Oxyacetophenon haben wir uns nach der Vorschrift von Feuerstein und Kostanecki aus dem Phenacylidenflaven dargestellt. Trägt man nun in eine Lösung von 2 g *o*-Oxyacetophenon in 5 g Oxalsäureester 0.5 g granulirtes Natrium ein, so tritt unter Selbsterwärmung eine ziemlich heftige Reaction ein, und man erhält nach dem Erkalten eine gelbe, feste Masse, die hauptsächlich aus dem Natriumsalze des gebildeten *o*-Oxybenzoylbrenztraubensäureäthylesters besteht. Die Isolirung des freien Diketons bietet einige Schwierigkeiten, da sich dasselbe beim Eintragen in verdünnte Essigsäure ölig ausscheidet und wegen der Anwesenheit kleiner Mengen von *o*-Oxyacetophenon auch in der Kälte nicht erstarrt. Wegen des kostspieligen Ausgangsmaterials glaubten wir von einer weiteren, jedenfalls mit Verlusten verbundenen Reinigung des *o*-Oxybenzoylbrenztraubensäureäthylesters absehen zu dürfen und haben ihn

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 77, 1179; Chem. Centralblatt 1900, II, 965.

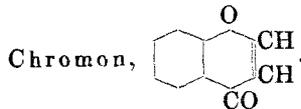
direct mit alkoholischer Salzsäure erhitzt, wobei in guter Ausbeute die Chromon- β -carbonsäure entstand.



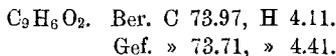
Die alkoholische Lösung des rohen *o*-Oxy-Benzoylbrenztraubensäureäthylesters wurde mit starker Salzsäure versetzt und $1\frac{1}{2}$ Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Durch Einleiten von Wasserdampf verjagt man alsdann den Alkohol und das beigemengte *o*-Oxyacetophenon und filtrirt die ausgeschiedene Chromon- β -carbonsäure ab. Zur Reinigung wird die Säure in Sodalösung gelöst und mit Salzsäure ausgefällt. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man schöne Nadeln, die bei 252° unter Kohleensäureentwicklung schmelzen.



Die Chromon- β -carbonsäure lässt sich auch, wie Ruhemann und Stapleton sie gereinigt haben, aus viel Wasser umkrystallisiren. Sie bildet dann kleine, zu Drusen zusammengruppirte Nadelchen.



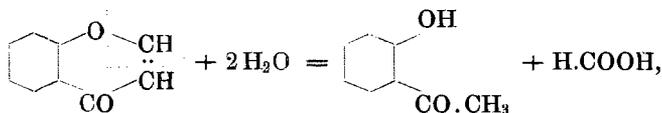
Erhitzt man die Chromon- β -carbonsäure über ihren Schmelzpunkt, so findet stürmische Kohlensäureentwicklung statt, und bei weiterem Erhitzen destillirt ein Oel über, welches beim Erkalten zu einer strahligen Krystallmasse erstarrt. Aus Petroläther umkrystallisirt, bildet das Chromon prachtvolle weisse Nadeln, die beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure eine farblose Lösung ergeben, welche eine schöne violettblaue Fluorescenz besitzt.



Spaltung des Chromons durch Natriumalkoholat.

1.5 g des Chromons wurden mit einer concentrirten, alkoholischen Lösung von 3 g metallischem Natrium einige Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Als dann wurde der Alkohol durch Einleiten von Wasserdampf verjagt und die Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert. Bei weiterem Einleiten von Wasserdampf ging ein Oel über, das sich als *o*-Oxyacetophenon erwies, neben einer Fettsäure, welche die Reactionen der Ameisensäure gab.

Das Chromon zerfiel beim Kochen mit Natriumalkoholat in *o*-Oxyacetophenon und Ameisensäure nach folgender Gleichung:



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

Zum Schluss möchten wir eine Zusammenstellung der Chromon-derivate geben, die in den letzten drei Jahren in unserem Laboratorium dargestellt wurden.

Chromone: β -Methylchromon¹⁾,
 α -Naphthochromon²⁾.

Monooxychromone: 2-Oxychromon³⁾ (Aethyläther, Acetylverb.),
 β -Methyl-2-Oxychromon⁴⁾ (Acetylverb.),
 β -Aethyl-2-Oxychromon⁵⁾ (Methyläther, Aethyläther, Acetylverb.),
3-Oxychromon⁶⁾ (Acetylverb., Aethyläther, Methyläther⁷⁾),
 β -Methyl-3-Oxychromon⁸⁾ (Aethyläther, Methyläther⁹⁾, Acetylverb.),
 α -Acetyl- β -Methyl-3-Oxychromon⁹⁾ (Methyläther, Aethyläther, Acetylverb.),
 β -Aethyl-3-Oxychromon⁵⁾ (Aethyläther, Acetylverb.),
 β -Propyl-3-Oxychromon⁵⁾ (Acetylverb.),
 α , β -Dimethyl-3-Oxychromon¹⁰⁾ (Methyläther, Aethyläther, Acetylverb.),
 β -Benzyl-3-Oxychromon¹¹⁾ (Aethyläther, Acetylverb.).

Dioxychromone: 1.3-Dioxychromon⁷⁾ (3-Methyläther und seine Acetylverb., Dimethyläther).

1) Bloch und Kostanecki, diese Berichte 33, 1998 [1900].

2) Kostanecki und Froemsdorff, diese Berichte 35, 859 [1902].

3) David und Kostanecki, diese Berichte 35, 2547 [1902].

4) Crivelli und Kostanecki, diese Berichte 33, 2512 [1900].

5) Kostanecki und Tambor, diese Berichte 34, 1693 [1901].

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

7) Kostanecki und de Ruijter de Wildt, diese Berichte 35, 861 [1902].

8) Bloch und Kostanecki, diese Berichte 33, 471 [1900].

9) {Nagai, diese Berichte 25, 1284 [1892]; Tahara, diese Berichte 25, 1292 [1892]}; Kostanecki und Rózycki, diese Berichte 34, 102 [1901].

10) Kostanecki und Lloyd, diese Berichte 34, 2942 [1901].

11) Hanach und Kostanecki, diese Berichte 35, 861 [1902].

Chromoncarbonsäuren: Chromon- β -carbonsäure¹⁾,
 2-Aethoxy-Chromon- β -carbonsäure²⁾,
 3-Aethoxy-Chromon- β -carbonsäure³⁾,
 1.3-Dimethoxy-Chromon- β -carbonsäure⁴⁾,
 α -Naphtochromon- β -carbonsäure⁵⁾.

Die Ausarbeitung der Chromongruppe wurde unternommen, sowohl um die Zugehörigkeit des Brasilin-Oxydationsproductes von Schall und Dralle zu der Chromongruppe zu beweisen, als auch, um eine künftige Synthese des Brasilins anzubahnen.

Die hier zusammengestellten Arbeiten hängen mit den Studien über das Brasilin⁶⁾ aufs engste zusammen.

Bern, Universitätslaboratorium.

484. M. Jaffe: Antipyrylharnstoff, ein Stoffwechselederivat des Pyramidons.

(Eingegangen am 21. Juli 1902.)

Vor einiger Zeit berichtete ich⁷⁾ über einen rothen Farbstoff, der nach Darreichung von Pyramidon theils präformirt, theils in einer Vorstufe im Harn von Menschen und Hunden auftritt und sich als identisch mit der von L. Knorr beschriebenen Rubazonsäure erwies. Die Darstellung dieser Verbindung, deren Menge etwa 3 pCt. des verfütterten Pyramidons entsprach, geschah einfach in der Art, dass der frisch entleerte Urin mit Salzsäure angesäuert und in weiten, offenen Gefässen sich selbst überlassen wurde. Hierbei schied sich der Farbstoff in rothen Flocken aus, welche gesammelt und in der a. a. O. beschriebenen Weise gereinigt wurden.

Die von der Rubazonsäure abfiltrirte saure Harnflüssigkeit giebt mit Eisenchlorid eine intensiv blaviolette Reaction und enthält die Hauptmenge der Umwandelungsproducte des Pyramidons. Es gelang mir, aus denselben zunächst eine Verbindung zu isoliren, über welche

¹⁾ Diese Mittheilung.

²⁾ David und Kostanecki, diese Berichte **35**, 2547 [1902].

³⁾ Kostanecki, Paul und Tambor, diese Berichte **34**, 2475 [1901].

⁴⁾ Kostanecki und de Ruijter de Wildt, diese Berichte **35**, 861 [1902].

⁵⁾ Kostanecki und Froemsdorff, diese Berichte **35**, 859 [1902].

⁶⁾ Feuerstein und Kostanecki, diese Berichte **32**, 1024 [1899]; Kostanecki und Lampe, diese Berichte **35**, 1667 [1902]; Bollina, Kostanecki und Tambor, diese Berichte **35**, 1675 [1902]; Kostanecki und Paul, diese Berichte **35**, 2608 [1902].

⁷⁾ Diese Berichte **34**, 2737 [1901].