

60—70° erreicht war. Bei rascher und grösserer Erwärmung ist die Ausbeute geringer. Alsdann wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt, im Scheidetrichter bis zur schwach alkalischen Reaction mit Natronlauge versetzt und mit Aether 2—3 Mal ausgeschüttelt.

Nach dem Trocknen und Abdestilliren des Aethers wurde eine ziemlich reine Krystallmasse erhalten, die nach öfterem Umkrystallisiren ziemlich compacte Krystallaggregate lieferte, bei denen einzelne Individuen deutliche Prismenformen zeigten. Die Base war leicht in Alkohol, Aether und Aceton löslich. Der Schmelzpunkt lag zwischen 78—79°.

0.1840 g Sbst.: 0.4968 g CO<sub>2</sub>, 0.0757 g H<sub>2</sub>O. — 0.2132 g Sbst.: 12.7 ccm N (16.5°, 750 mm).

[C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 73.93, H 4.27, N 6.64.

Gef. » 73.59, » 4.56, » 6.88.

Salzsaures Salz. Aus der concentrirten salzsauren Lösung der Base wurden wasserhelle, glasglänzende, prismatische Krystalle erhalten, die auch in Alkohol löslich waren und den Schmelzpunkt 124—125° zeigten.

0.1650 g Sbst.: 0.3802 g CO<sub>2</sub>, 0.0639 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>.HCl. Ber. C 63.03, H 4.12.

Gef. » 62.87, » 4.29.

Pikrat. Aus einer alkoholischen Lösung der Base mit Pikrinsäure wurde nach längerem Stehen im Vacuumexsiccator das pikrinsaure Salz in federartig gelagerten Nadeln krystallisirt erhalten. Leicht in Alkohol, Aether und Aceton löslich, zeigten sie einen Schmelzpunkt zwischen 87—88°.

0.2013 g Sbst.: 22.8 ccm N (18.5°, 752.2 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.OH. Ber. N 12.73. Gef. N 13.01.

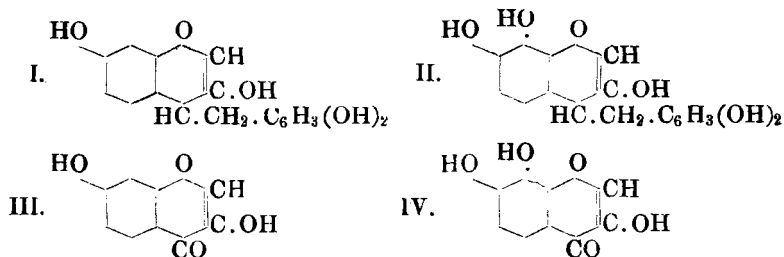
Zu weiteren Reactionen der Base mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin reichte das Material nicht aus.

## 20. E. David und St. v. Kostanecki: Synthese des 3.4-Dioxychromons.

(Eingegangen am 16. December 1902.)

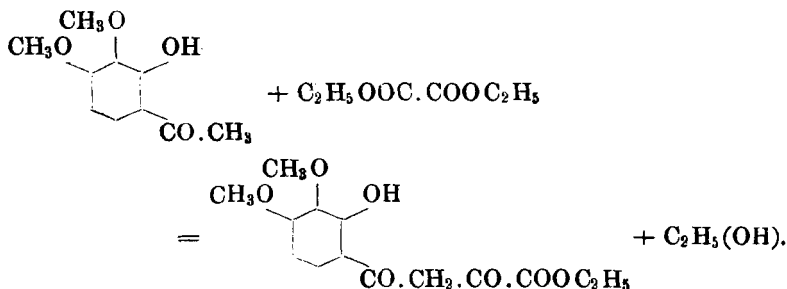
Bekanntlich liefert das Brasilin (I) beim Durchleiten von Luft durch seine alkalische Lösung das 3-Oxychromonol (III). Aus dem Hämatoxylin (II) sollte bei analoger Behandlung das 3.4-Dioxychromonol (IV) entstehen, indessen gelang es weder Schall und Dralle, noch Feuerstein und Kostanecki, das Letztere zu fassen. Dieses abweichende Verhalten des Hämatoxylins erscheint wohl verständlich,

wenn man bedenkt, dass diese Verbindung resp. das 3,4-Dioxychromonol nicht einen Resorcinkern, sondern den gegen alkalische Oxydationsmittel viel weniger beständigen Pyrogallolkern enthalten.

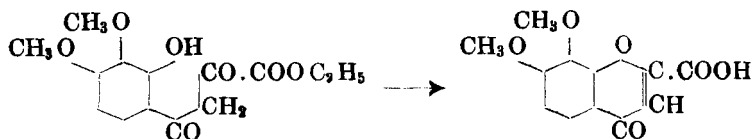


Es ist uns nun gelungen, auf völlig analogem Wege, wie Kostanecki, Paul und Tambor das 3-Oxychromon synthetisirt haben, auch das 3,4-Dioxychromon darzustellen, welches zu dem erwähnten hypothetischen Hämatoxylinoxydationsproducte in naher Beziehung steht.

Gallacetophenondimethyläther wurde bei Gegenwart von metallischem Natrium mit Oxalsäurediäthylester zu einem  $\beta$ -Diketone gepaart:

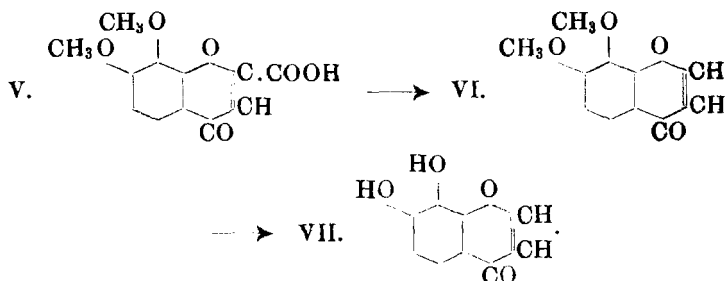


Den entstandenen 3,4-Dimethoxy-2-oxy- $\beta$ -benzoylbrenztraubensäureäthylester haben wir nicht isolirt, sondern ihn durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Salzsäure in die 3,4-Dimethoxychromon- $\beta$ -carbonsäure übergeführt.



Die 3,4-Dimethoxychromon- $\beta$ -carbonsäure verliert bei der Destillation Kohlendioxyd und liefert das 3,4-Dimethoxychromon,

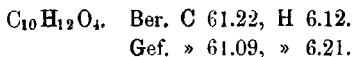
welch' Letzteres sich durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure entalky-  
liren lässt und das 3.4-Dioxychromon ergibt:



#### Darstellung des Gallacetophenondimethyläthers.

Das Gallacetophenon lässt sich sehr vortheilhaft mit Dimethylsulfat methyliren. Mit einem Ueberschuss von Dimethylsulfat entsteht der Gallacetophenontrimethyläther. Für die Darstellung des Dimethyläthers hat sich folgende Vorschrift gut bewährt:

Zu einer heissen Lösung von 20 g Gallacetophenon in 50 g 40-procentiger Kalilauge werden vorsichtig 30 ccm technisches Dimethylsulfat zugegeben. Es tritt eine lebhaftere Reaction ein, die aber bald nachlässt. Man giebt nun noch 12 g 40-procentiger Kalilauge, sowie 7 ccm Dimethylsulfat hinzu und überlässt das Reaktionsgemisch bis zum Erkalten sich selbst. Es bilden sich zwei Schichten, eine ölige und eine wässrige, welch' Letztere sauer reagirt. Das Oel wird mit Aether aufgenommen und der nach dem Verjagen des Aethers zurückgebliebene Rückstand einige Zeit in der Kälte stehen gelassen. Der auskrystallisirte Dimethyläther wird durch Abpressen auf porösem Porcellan von dem beigemengten öligen Trimethyläther befreit und aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so weisse Nadeln, die den von Perkin<sup>1)</sup> angegebenen Schmelzpunkt 78—79° besitzen.



#### Einwirkung des Oxalsäureesters auf Gallacetophenon- dimethyläther.

Zu einer lauwarmen Lösung von 2 g Gallacetophenondimethyläther in 6 g Oxalsäureester setzt man 0.4 g granulirtes Natrium hinzu. Die Reaction tritt sofort ziemlich lebhaft ein. Nach dem Erkalten erhält man eine bräunlich gefärbte Masse, die in verdünnte Essigsäure eingetragen wird. Man löst nun das ausgeschiedene Oel in Alkohol

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 47, 997.

auf, setzt Salzsäure (D. 1.19) hinzu und erhitzt die Lösung etwa zwei Stunden auf dem Wasserbade. Der nach Zusatz von Wasser erhaltene Niederschlag wird behufs Zersetzung des etwa neben der freien Säure entstandenen Aethylesters in warmer Sodalösung gelöst, filtrirt und mit Salzsäure ausgefällt. Nach dem Umkrystallisiren aus ziemlich viel Alkohol erhält man die

### 3.4-Dimethoxychromon- $\beta$ -carbonsäure (Formel V)

als Nadeln, die bei 272° unter Entwicklung von Kohlendioxyd schmelzen.

$C_{12}H_{10}O_6$ . Ber. C 57.60, H 4.00.  
Gef. » 57.58, » 4.21.

### 3.4-Dimethoxychromon (Formel VI).

Erhitzt man die 3.4-Dimethoxychromon- $\beta$ -carbonsäure über ihren Schmelzpunkt, so findet stürmische Kohlensäureentwicklung statt, und es destillirt das 3.4-Dimethoxychromon über. Dasselbe krystallisirt aus sehr verdünntem Alkohol in langen, weissen Nadeln, die beim Erhitzen matt werden, indem sie Krystallwasser verlieren.

$C_{11}H_{10}O_4 + H_2O$ . Ber. C 58.93, H 5.35,  $H_2O$  8.03.  
Gef. » 59.15, » 5.61, » 7.90.

$C_{11}H_{10}O_4$ . Ber. C 64.08, H 4.85.  
Gef. » 64.27, » 5.13.

Der Schmelzpunkt der getrockneten Substanz liegt bei 124°. Beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure färben sich die Kryställchen gelb, die Lösung erscheint sehr schwach gelblich gefärbt und fluorescirt nicht.

### 3.4-Dioxychromon (Formel VII).

Das 3.4-Dimethoxychromon lässt sich durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D. 1.9) vollständig entmethylieren und liefert das 3.4-Dioxychromon, welches aus heissem Wasser in langen, glänzenden, weissen Nadeln krystallisirt. Trocknet man dieselben in losen Häufchen an der Luft, so enthält die lufttrockene Substanz zwei Moleküle Krystallwasser. Beim Abdrücken verändern die Krystalle ihren Habitus und die erhaltene Krystallmasse nimmt beim Trocknen an der Luft fortwährend an Gewicht ab, bis nach mehreren Tagen die wasserfreie Substanz zurückbleibt.

$C_9H_6O_4 + 2H_2O$ . Ber. C 50.49, H 4.67,  $H_2O$  16.82.  
Gef. » 50.42, » 4.87, » 17.04.

$C_9H_6O_4$ . Ber. C 60.67, H 3.37.  
Gef. » 60.98, » 3.70.

Schmp. 262°. In Alkalien löst sich das 3.4-Dioxychromon mit orangegelber Farbe auf. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält es

sich wie sein Dimethyläther. Mit Eisenchlorid zeigt es die Brenzcatechinreaction. Es färbt die Scheurer'schen Streifen an; die erzielten Färbungen sind jedoch unbedeutend. Das 3,4-Diacetoxychromon,  $C_9H_4O_2(O.CO.CH_3)_2$ , wurde durch kurzes Kochen des Dioxychromons mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat erhalten. Langgestreckte Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmp.  $110^\circ$ .

$C_{15}H_{10}O_6$ . Ber. C 59.54, H 3.81.  
Gef. » 59.36, » 4.04.

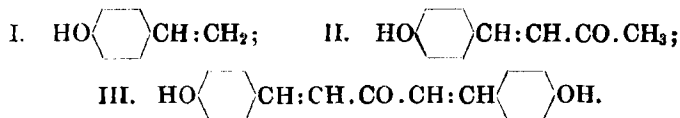
Bern. Universitätslaboratorium.

21. Th. Zincke und G. Mühlhausen:  
Ueber Oxybenzalaceton und Dioxydibenzalaceton.

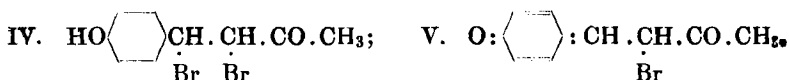
[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 17. December 1902.)

Die Untersuchung dieser beiden Verbindungen (II und III) wurde wesentlich von dem Gesichtspunkte aus unternommen, dass in ihnen Derivate des *p*-Vinylphenols (I) vorliegen:



Beide hofften wir mit Leichtigkeit durch Condensation von *p*-Oxybenzaldehyd mit Aceton darstellen und durch Einwirkung von Brom in reactionsfähige Pseudobromide (IV) überführen zu können, aus denen durch Abspaltung von Bromwasserstoff Methylenchinone (V) sich bilden mussten:



Es zeigte sich aber bald, dass das Oxybenzalaceton nicht leicht darstellbar ist, während die Diverbindung ohne Schwierigkeit in größeren Mengen gewonnen werden kann.

Unsere Erwartung bezüglich der Bromderivate ist aber bis jetzt getäuscht worden; es lassen sich allerdings aus der Dibenzalverbindung leicht Bromide darstellen, so z. B. ein Octobromid, dessen Constitution nicht zweifelhaft sein kann; auch die Abspaltung von Bromwasserstoff bietet keine Schwierigkeiten, aber die Bildung von Me-