

377. M. Blumberg und St. v. Kostanecki: Ueber das 3,4-Dioxy- $\beta$ -methylchromon.

(Eingegangen am 16. Juni 1903; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Die Erkenntnisse, dass das Brasilin und das Hämatoxylin einen Chromenring enthalten, hat uns veranlasst, die Chromongruppe systematisch auszubauen. Im Anschluss an frühere Mittheilungen<sup>1)</sup> berichten wir heute über das 3,4-Dioxy- $\beta$ -methylchromon, welches wir nach der von Bloch und Kostanecki<sup>2)</sup> angegebenen Methode aus Gallacetophenontrimethyläther und Essigester dargestellt haben. Der Gallacetophenontrimethyläther (I) lässt sich leicht, wie bereits kurz erwähnt<sup>3)</sup>, durch Methyliren des Gallacetophenons mittels Dimethylsulfat darstellen. Zu einer heissen Lösung von 20 g Gallacetophenon und 20 g Kalihydrat in 30 ccm Wasser setzt man 33 ccm technisches Dimethylsulfat hinzu, wartet bis die hierbei eingetretene heftige Reaction vorüber ist und vervollständigt die Methylierung durch Zusatz von 5 g Kalihydrat (in wenig Wasser gelöst) und 8 ccm Dimethylsulfat. Zum Schluss übersättigt man die Lösung mit Natronlauge und schüttelt sie mit Aether aus. Das nach dem Abdampfen des Aethers zurückgebliebene Oel wird durch Destillation gereinigt; es siedet unter 19 mm Druck bei 174°.

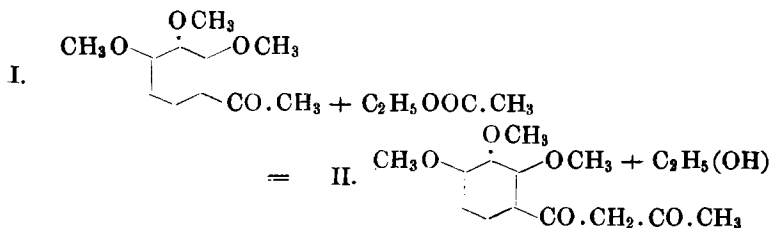
$C_{11}H_{14}O_4$ . Ber. C 62.85, H 6.66.

Gef. » 62.54, » 6.33.

Einwirkung des Essigsäureesters auf Gallacetophenontrimethyläther.

Trägt man in eine Lösung von 2 g Gallacetotrimethyläther in 9 ccm Essigester 0.7 g granulirtes Natrium ein, so findet alsbald eine heftige Reaction statt, und es entsteht eine gelb gefärbte, feste Masse, die nach dem Erkalten in verdünnte Essigsäure eingetragen wird. Man erhält so ein dickes Oel, welches nach einigem Stehen in der Kälte krystallinisch erstarrt.

Das nach der Gleichung:



<sup>1)</sup> s. Heywang und Kostanecki, diese Berichte 35, 2890 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 471 [1900].

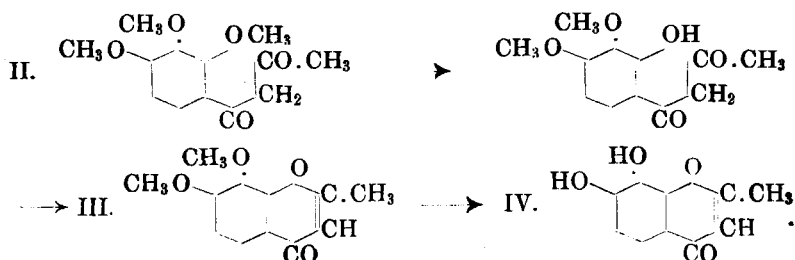
<sup>3)</sup> David und Kostanecki, diese Berichte 36, 125 [1903].

entstandene 2.3.4-Trimethoxybenzoylacetone (Formel II) krystallisiert aus verdünntem Alkohol in weissen Blättchen, die bei 65° schmelzen und deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid roth gefärbt wird.

$C_{13}H_{16}O_5$ . Ber. C 61.90, H 6.34.

Gef. » 61.73, » 6.44.

Durch einige Minuten langes Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure wird das eben beschriebene  $\beta$ -Diketon in das 3.4-Dimethoxy- $\beta$ -methylchromon (III) übergeführt, welches sich durch längeres Erhitzen mit dem genannten Reagens vollständig entmethylieren lässt und das 3.4-Dioxy- $\beta$ -methylchromon (IV) ergibt.



Das 3.4-Dioxy- $\beta$ -methylchromon (Formel IV) krystallisiert aus kochendem Wasser in langen, farblosen, glänzenden Nadeln, die beim Erhitzen auf 100°  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser verlieren. Der Schmelzpunkt der wasserfreien Substanz liegt bei 243°.

$C_{10}H_8O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ . Ber. C 59.70, H 4.47,  $H_2O$  4.47.

Gef. » 59.74, » 4.51, » 4.27, 4.60.

$C_{10}H_8O_4$ . Ber. C 62.50, H 4.16.

Gef. » 62.69, » 4.17.

In Natronlauge ist das 3.4-Dioxy- $\beta$ -methylchromon mit intensiv gelber Farbe leicht löslich. Es färbt die Scheurer'schen Beizenschwach an. Seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Kryställchen gelb und geben eine schwach grünlich-gelb gefärbte Lösung.

Das 3.4-Diacetoxy- $\beta$ -methylchromon,  $C_{10}H_8O_2(O.COCH_3)_2$ , entsteht durch kurzes Erhitzen des 3.4-Dioxychromons mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat. Es krystallisiert aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 120°.

$C_{14}H_{12}O_6$ . Ber. C 60.87, H 4.34.

Gef. » 61.16, » 4.22.

Das 3.4-Dimethoxy- $\beta$ -methylchromon (Formel III) erhielten wir sowohl durch kurzes Erhitzen des 2.4.6-Trimethylbenzoylacetons

mit Jodwasserstoffsäure (Analyse I), als auch durch Methyliren des 3.4-Dioxychromons mit Methyljodid und alkoholischer Kalilauge (Analyse II). Es krystallisirt aus heissem Wasser in weissen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, die, an der Luft getrocknet, ein Molekül Krystallwasser enthalten. Schmelzpunkt der entwässerten Substanz 102°.

$C_{12}H_{12}O_4 + H_2O$ . Ber.  $H_2O$  7.56. Gef.  $H_2O$  7.11, 7.32.

$C_{12}H_{12}O_4$ . Ber. C 65.45, H 5.45.

Gef. » 65.40, 65.46, » 5.45, 5.44.

Bern, Universitätslaboratorium.

### 378. St. v. Kostanecki und L. Lloyd: Ueber ein Umwandlungsproduct der Muttersubstanz des Brasilins.

(Eingegangen am 16. Juni 1903; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Vor einem Jahre haben Kostanecki und Lampe<sup>1)</sup> gezeigt, dass die Einwände, welche gegen die von Feuerstein und Kostanecki<sup>2)</sup> aufgestellte Brasilinformel geltend gemacht wurden<sup>3)</sup>, nicht stichhaltig sind.

Seitdem hat diese Brasilinformel eine neue, sehr willkommene Bestätigung erfahren, indem sie auch den beobachteten Abbau<sup>4)</sup> des Brasilins in ungezwungener Weise erklärt.

Diese Resultate haben uns veranlasst, in dem Studium der Oxydationsproducte des Brasilins fortzufahren und die Brasilinformel von Feuerstein und Kostanecki als Wegweiser für die Aufklärung der ziemlich complicirten Vorgänge bei der Oxydation des Brasilintrimethyläthers zu benutzen.

#### Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf das Oxydationsproduct des Brasilintrimethyläthers.

Bollina, Kostanecki und Tambor haben bereits durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf das Oxydationsproduct des Brasilintrimethyläthers einen Körper  $C_{16}H_7(OH)_3$  erhalten, dessen Bildung sie folgendermaassen erklärt haben:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 1667 [1902].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 1024 [1899].

<sup>3)</sup> Die Einwände von W. H. Perkin haben Kostanecki und Lampe detaillirt widerlegt; auf eine Besprechung der Aeusserungen Herzig's über die Brasilinformel von Feuerstein und Kostanecki verzichten wir.

<sup>4)</sup> Bollina, Kostanecki und Tambor, diese Berichte 35, 1676 [1902]; Kostanecki und Paul, diese Berichte 35, 2608 [1902].