

nach dem Eingiessen in Natriumbisulfitlösung erhaltene Niederschlag wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, dann scharf getrocknet und durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat acetylirt. Das hierbei entstandene und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Acetyl-1.3.4'-Trimethoxy-flavonol ergab beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure völlig reines 1.3.4'-Trioxy-flavonol, welches beim directen Vergleich sich als identisch mit dem Kämpferol erwies. Es schmolz bei 275° (Gordin und Kostanecki haben für das natürliche Kämpferol den Schmp. 271° angegeben) und färbte gebeizte Baumwolle an, indem auf Thonerdebeize nicht allzu kräftige, aber doch sehr schön gelbe Färbungen entstanden. Von concentrirter Schwefelsäure wurde es mit gelber Farbe gelöst, die Lösung nahm nach einigem Stehen die charakteristische blaue Fluorescenz an.

Analyse der wasserfreien Substanz:

$C_{15}H_{10}O_6$. Ber. C 62.93, H 3.49.

Gef. » 62.81, » 3.60.

Das Acetyl-1.3.4'-Triacetoxy-flavonol, $C_{15}H_6O_2(O.COCH_3)_4$, krystallisirte aus Alkohol in weissen, prismatischen Nadeln, welche den richtigen Schmp. 181° besaßen.

$C_{23}H_{18}O_{10}$. Ber. C 60.79, H 3.96.

Gef. » 60.85, » 4.22.

Das Tetraacetyl-Kämpferol von Gordin und Kostanecki schmolz gleichzeitig mit unserem Acetyl-1.3.4'-Triacetoxy-flavonol, ein Gemisch beider Präparate schmolz gleichfalls bei 181°.

Bern, Universitätslaboratorium.

314. E. Jochum und St. v. Kostanecki: Ueber das 1.3-Dioxy- β -Methylchromon.

(Eingegangen am 13. Mai 1904.)

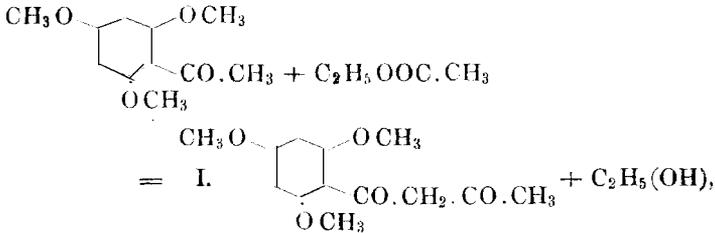
Da die Flavone, die einen Phloroglucinrest enthalten, als gelbe Farbstoffe sehr häufig in den Pflanzen vorkommen, so erschien es uns wünschenswerth, auch die Chromone mit diesem Phenolreste kennen zu lernen, die, trotzdem sie bisher in der Natur nicht aufgefunden worden sind, dennoch eine gewisse Wichtigkeit für die Pflanzenchemie besitzen können.

Ueber das 1.3-Dioxychromon haben vor zwei Jahren Kostanecki und Ruyter de Wildt¹⁾ berichtet; in der heutigen Mitthei-

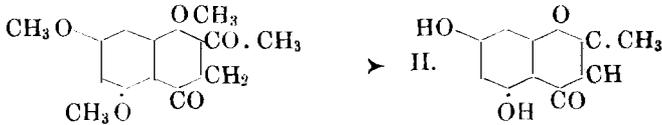
¹⁾ Diese Berichte 35, 861 [1902].

lung referiren wir über das 1.3-Dioxy- β -Methylchromon, welches sich nach der von Bloch und Kostanecki²⁾ angegebenen Methode leicht erhalten liess.

Essigsäureäthylester wurde bei Gegenwart von metallischem Natrium mit Phloracetophenontrimethyläther zu dem 2.4.6-Trimethoxy-Acetylacetophenon gepaart:



welches beim Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure unter Ringschliessung und vollständiger Entmethylierung in das 1.3-Dioxy- β -Methylchromon überging:



2.4.6-Trimethoxy-Acetylacetophenon (Formel I).

Zu einer Lösung von 2 g Phloracetophenontrimethyläther in 2 g Essigsäureester werden 0.7 g metallisches Natrium zugegeben. Nach einigem Schütteln tritt eine heftige Reaction ein, und es entsteht eine gallertartige Masse, die man in gut verschlossenem 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 β -Diketon entzieht man derselben 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 94—95° schmelzen und deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid roth gefärbt wird.

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_5$. Ber. C 61.90, H 6.34.
 Gef. » 61.87, • 6.54.

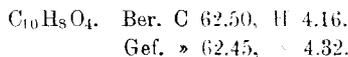
1.3-Dioxy- β -Methylchromon (Formel II).

Das eben beschriebene β -Diketon wurde 2—3 Stunden mit starker Jodwasserstoffsäure gekocht. Nach dem Eingiessen des Kolben-

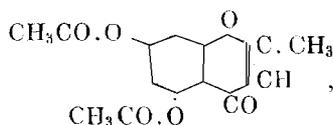
²⁾ Diese Berichte 33, 471 [1900].

inhalts in Natriumbisulfidlösung schied sich ein roth gefärbter Niederschlag ab, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in schönen, aber immer noch schwach grau gefärbten Täfelchen erhalten wurde. Zur vollständigen Reinigung haben wir dieses Product durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat acetylirt, die entstandene Acetylverbindung aus Benzol-Ligroin umkrystallisirt und durch kurzes Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure verseift.

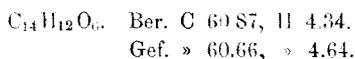
Das 1.3-Dioxy- β -Methylchromon krystallisirt aus Alkohol in glitzernden, farblosen Täfelchen, die bei 290° schmelzen. In verdünnter Natronlauge ist es mit schwach gelber Farbe leicht löslich. Beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure färben sich die Kryställchen sehr schwach gelb und ergeben eine farblose Lösung, die keine Fluorescenz besitzt.



Das 1.3-Diacetoxy- β -Methylchromon,



krystallisirt aus Benzol-Ligroin oder aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln, die bei 149° schmelzen.



Bern, Universitätslaboratorium.

315. Carl von der Heide:

Diazoessigester und Systeme mit conjugirten Doppelbindungen.

[Aus dem chem. Laboratorium der Landwirtschaftl. Hochschule in Berlin.]

(Eingegangen am 9. Mai 1904.)

Diazoessigsäureester und Phenylbutadiën.

Nach Thiele¹⁾ addiren sich an ein conjugirtes System benachbarter Doppelbindungen zwei einwerthige Substituenten in der 1.4-Stellung. Ob die Anlagerung eines zweiwerthigen Radicals in analoger Weise erfolgt, darüber sagt jene Theorie nichts aus. Zur experimentellen Prüfung dieser Frage wurde die Einwirkung des Diazo-

¹⁾ Ann. d. Chem. 306, 95 [1899].