

Die erwähnten Reactionen verlaufen glatt, sodass das 3-Methoxy-cumaranon jetzt leicht zugänglich geworden ist.

α -Brom-resacetophenondimethyläther (Formel III).

Eine Lösung von 45 g Resorcindimethyläther und 45 g Bromacetyl-bromid in 60 ccm Schwefelkohlenstoff wird allmählich mit 50 g feingepulvertem Aluminiumchlorid versetzt und während 1—2 Stunden bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung auf einem schwach erwärmten Wasserbade digerirt. Das roth gefärbte Reactionsproduct wird nach dem Abgiessen des Schwefelkohlenstoffs unter Eiskühlung mit Salzsäure zersetzt, und das abgeschiedene, roth gefärbte Oel, das in der Kälte rasch erstarrt, öfters aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so farblose, kleine Nadelchen, welche bei 102° schmelzen.

$C_{10}H_{11}BrO_3$. Ber. C 46.40, H 4.24, Br 30.88.
Gef. » 45.95, » 4.54, » 30.96.

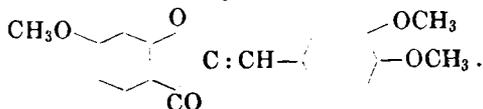
3-Methoxy-cumaranon (Formel IV).

Wird der α -Brom-resacetophenondimethyläther (4 g) in absolutem Alkohol (50 ccm) gelöst und unter Zugabe von essigsäurem Kalium (3.5 g) 2 Stunden unter Rückflusskühlung gekocht, so scheidet sich beim Erkalten der vorher filtrirten Lösung eine Verbindung in gelben Krystallen aus, die aus Alkohol in schönen, hellgelben Nadeln krystallisirt. Die Analyse zeigt, dass bei dieser Reaction das 3-Methoxy-cumaranon entstanden ist.

$C_9H_8O_3$. Ber. C 65.86, H 4.87.
Gef. » 66.07, » 5.15.

Das 3-Methoxy-cumaranon schmilzt bei 125°; seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure fluorescirt nach einigem Stehen hellgrün.

3.3'.4'-Trimethoxy-benzalcumaranon.

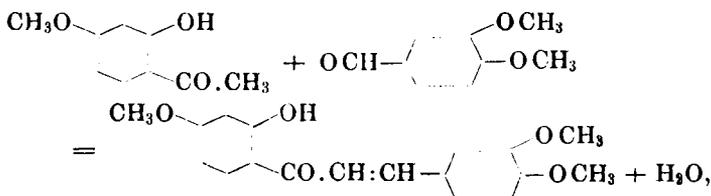


Wie alle Cumaranone lässt sich auch das 3-Methoxy-cumaranon mit Aldehyden zu Oxindogeniden paaren. Näher untersucht haben wir das durch Einwirkung des Veratrumaldehyds entstandene 3.3'.4'-Trimethoxy-benzalcumaranon. Eine Lösung von Veratrumaldehyd (1 g) und 3-Methoxy-cumaranon (1 g) in 10 ccm Alkohol wurde mit 1 ccm 10-procentiger Natronlauge versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Der Niederschlag, dessen Abscheidung durch Wasserzusatz vervollständigt wird, krystallisirt aus viel Alkohol in feinen, seidenglänzenden, hellgelben Nadelchen, die bei 139° schmelzen.

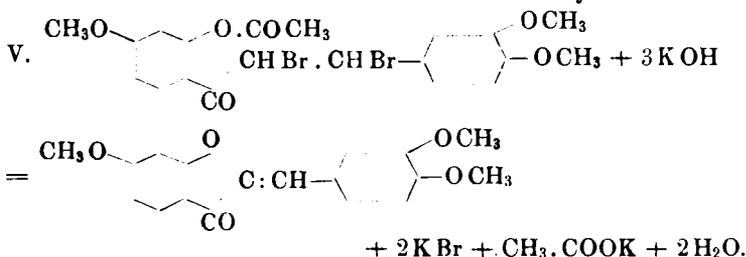
$C_{18}H_{16}O_5$. Ber. C 69.23, H 5.13.
Gef. » 69.21, » 5.28.

Diese Verbindung ähnelt den früher im hiesigen Laboratorium dargestellten Alkyläthern des 3.3'.4'-Trioxy-benzalcumaranons¹⁾. Wie diese färbt sie sich beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure dunkelroth und geht mit orangerother Farbe in Lösung. Dass hier in der That der Trimethyläther des 3.3'.4'-Trioxy-benzalcumaranons vorliegt, haben wir durch directen Vergleich mit dem nach der Methode von Emilewicz und Kostanecki dargestellten 3.3'.4'-Trimethoxy-benzalcumaranon bewiesen.

Paeonol wurde mit Veratrumaldehyd zu dem 2'-Oxy-4'.3.4-trimethoxy-chalkon gepaart:



und dieses Chalkon acetylirt und bromirt. Das so erhaltene 2'-Acetoxy-4'.3.4-trimethoxy-chalkondibromid (V) ergab alsdann beim Behandeln mit alkoholischem Kali das 3.3'.4'-Trimethoxy-benzalcumaranon:



2'-Acetoxy-4'.3.4-trimethoxy-chalkondibromid (Formel V).

Die Bromirung des 2'-Acetoxy-4'.3.4-trimethoxy-chalkons²⁾ geschah in Schwefelkohlenstofflösung. Die nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zurückgebliebene Masse wurde in Chloroform gelöst und diese Lösung mit Ligroin versetzt. Nach einiger Zeit schieden sich weisse, zu Rosetten gruppirte Nadelchen ab, welche bei 122° unter Gasentwicklung sich zersetzten.

$C_{20}H_{20}O_6Br_2$. Ber. Br 31.00. Gef. Br 30.79.

¹⁾ Emilewicz und Kostanecki, diese Berichte 32, 309 [1899] und Kostanecki und Rózycki, diese Berichte 32, 2257 [1899].

²⁾ s. die voranstehende Mittheilung.

Versetzt man das in heissem Alkohol gelöste Bromproduct mit concentrirter Kalilauge, so beginnt sehr bald die Ausscheidung von gelb gefärbten Nadeln. Man fügt zur vollständigen Ausscheidung Wasser hinzu und krystallisirt den erhaltenen Niederschlag aus Alkohol um. Nach zweimaligem Umkrystallisiren erhielten wir hellgelbe Nadelchen, die bei 189° schmolzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit orangerother Farbe lösten.

$C_{18}H_{16}O_5$. Ber. C 69.23, H 5.13.

Gef. » 69.47, » 5.21.

Sie erwiesen sich als identisch mit dem aus 3-Methoxy-cumaron und Veratrumaldehyd dargestellten Oxindogenid; die Mischung der beiden auf verschiedenem Wege dargestellten Körper schmolz bei 189°.

Die Versuche zur Synthese des Fisetols und das Studium der Einwirkung des Bromacetyl bromids auf verschiedene Phenoläther werden fortgesetzt.

Bern, Universitätslaboratorium.

615. P. Pfeiffer: Zur Chemie der Tetrammin-chromsalze.

[Experimentell bearbeitet von S. Basci.]

(Eingegangen am 21. October 1905.)

Die Diacido-diäthylendiamin-chromsalze $[en_2CrX_2]X$ existiren, wie ich vor kurzem zeigen konnte¹⁾, in zwei gut charakterisirten, stereoisomeren Formen. Es erscheint nun von Interesse, zu untersuchen, ob auch die analogen, rein anorganischen Ammoniakkörper $[(H_3N)_4CrX_2]X$ ähnliche Isomerieerscheinungen aufweisen. Bevor dieses Problem experimentell in Angriff genommen werden konnte, war es vor allem nothwendig, für die uns durch Frémy²⁾, Cleve³⁾ und Jörgensen⁴⁾ bekannt gewordenen, schwer zugänglichen Tetramminchromsalze, speciell für die Chloro-aquo-salze $[(H_3N)_4Cr(OH_2)Cl]X_2$ eine möglichst bequeme Darstellungsmethode aufzusuchen. Ueber die in dieser Richtung angestellten Versuche soll zunächst berichtet werden. Ferner soll gezeigt werden, wie sich die Chloroaquosalze in die bisher noch unbekanntes Oxalato-tetrammin-chromsalze $[(H_3N)_4CrC_2O_4]X$ überführen lassen. Letztere Körper stehen ihrerseits, wie in anderem Zu-

¹⁾ Diese Berichte 37, 4255 [1904]. ²⁾ Compt. rend. 47, 888.

³⁾ Oefvers. A. S. 1861, 165; Akad. Sv. 6, Nr. 4, 6.

⁴⁾ Jörgensen, Journ. für prakt. Chem. [2] 20, 105: 42, 206.