

heißes Ligroin eine krystallinische Substanz, Schmp. 92—94°. Diese Substanz ist sehr leicht löslich in kaltem Chloroform, Alkohol, Äther und Benzol. In heißem Ligroin und Wasser ist sie schwieriger löslich. In Salzsäure ist sie sehr leicht löslich. Mit Eisenchlorid gibt sie sogleich eine dunkle Färbung. Die Ausbeute ist gut.

0.1084 g Sbst.: 0.2850 g CO<sub>2</sub>, 0.0839 g H<sub>2</sub>O. — 0.1709 g Sbst.: 19.4 ccm N (18.5°, 768 mm).

C<sub>26</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 71.5, H 8.3, N 12.8.  
Gef. » 71.7, » 8.6, » 13.6.

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab Folgendes:

0.1852 g Sbst. in 17.545 g Benzol. Gefrierpunktserniedrigung 0.117°.  
C<sub>26</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. M 436.4. Gef. M 451.0.

Mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin gibt diese Substanz dieselben Verbindungen wie das entsprechende Methylamin-Derivat, was bewiesen wurde durch die Übereinstimmung der Schmelzpunkte und durch die Analysenzahlen.

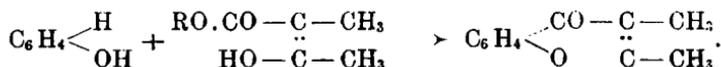
Weitere Untersuchungen über die Einwirkung verschiedener Amine, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch beim Erhitzen, sind im Gange.

Odessa, Universität, 26. Januar 1914.

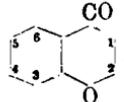
### 101. H. Simonis und C. B. Alfred Lehmann: Über alkylierte Chromone und ihre Spaltungsprodukte.

(Eingegangen am 13. Februar 1914.)

Vor kurzem beschrieb der eine von uns in Gemeinschaft mit Ernst Petschek eine neue Chromon-Synthese<sup>1)</sup> fußend auf der Vereinigung von Phenolen und  $\beta$ -Ketonsäureestern mit Hilfe von Phosphorsäureanhydrid als kondensierendes Agens. So bildet sich beispielsweise aus Methyl-acetessigester und Phenol das 1.2-Dimethyl-chromon<sup>2)</sup> vom Schmp. 97°.



<sup>1)</sup> B. 46, 2014 [1913].

<sup>2)</sup> Bezifferung der Chromone: 



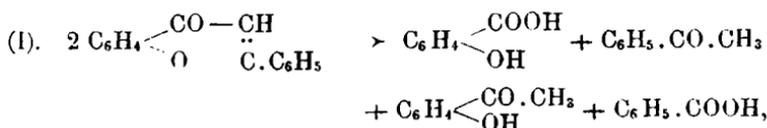
Wir geben im Folgenden eine Aufzählung der von uns gespaltenen Chromone und ihrer Spaltsäuren:

1.2-Dimethyl-chromon	liefert Salicylsäure
Nitro-1.2-dimethyl-chromon	» Nitro-salicylsäure
1.2.5-Trimethyl-chromon	» <i>p</i> -Kresotinsäure
1.2.3-Trimethyl-chromon	» 3-Methyl-salicylsäure
1-Äthyl-2-methyl-chromon	» Salicylsäure
2.3-Dimethyl-chromon	» 3-Methyl-salicylsäure
5-Oxy-1.2-dimethyl-chromon	» Gentisinsäure.

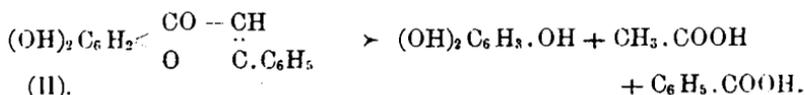
Das 1.2.6-Trimethyl-chromon lieferte nicht die erwartete 6-Methyl-salicylsäure, sondern ein neutrales Zwischenprodukt, in welchem vermutlich das dem oben erwähnten homologe 6-Methyl-2-oxy-propio-phenon vorliegt:



Demgegenüber bemerkenswert ist das von Kostanecki beobachtete<sup>1)</sup> Verhalten der phenylierten und hydroxylierten Chromone zu Alkalien. Während das Flavon (I) mit Kalilauge sich in Acetophenon, Benzoesäure, Salicylsäure und *o*-Oxy-acetophenon spaltet:



liefert das Chrysin (II), anstatt der erwarteten Trioxy-carbonsäure, Phloroglucin neben Benzoe- und Essigsäure:



Der experimentelle Nachweis der hydrolytischen Spaltung der Chromone durch verdünntes Alkali wurde zunächst an dem 1.2-Dimethyl-chromon und dem 5-Nitro-1.2-dimethyl-chromon von Petschek und Simonis<sup>2)</sup> geführt. Bezüglich der Einzelheiten und der analytischen Belege für die im Folgenden angeführten Verbindungen verweisen wir auf die Dissertation von A. Lehmann (Berlin, Univ. 1914).

2 g 1.2-Dimethyl-chromon werden mit 100 ccm einer 4-proz. Natronlauge eine Stunde an einem intensiv wirkenden Rückflußkühler<sup>3)</sup> gekocht. Nach dem Ansäuern scheidet sich ein Teil der Salicylsäure alsbald ab. Der Rest bleibt insbesondere durch die Gegenwart des Äthyl-methyl-ketons im Wasser gelöst. Bei einem

<sup>1)</sup> Bl. [3], 29—30, Sonderheft.

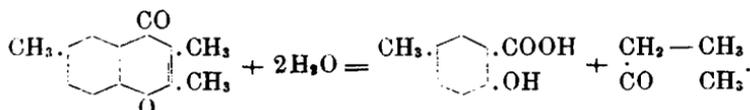
<sup>2)</sup> loc. cit.

<sup>3)</sup> Das entstehende Äthyl-methyl-keton siedet bei 80°.

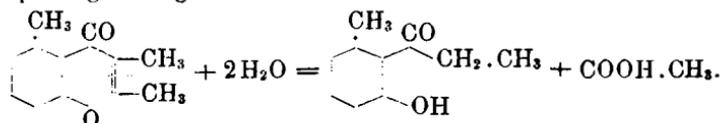
besonderen Ansatz wurde durch völliges Abdampfen und Isolierung der Salicylsäure die Gesamtausbeute an letzterer zu 1.2 g (80% der Theorie) festgestellt und ihre Identität durch den Schmp. 199°, charakteristische Eigenschaften und Analyse bewiesen. Um das zweite Spaltungsprodukt, Äthyl-methyl-keton, zu isolieren, wird die alkalische Lösung der Wasserdampfdestillation unterworfen, das Destillat ausgesalzen und ausgeäthert. Bei vorsichtigem Fraktionieren konnten aus 9 g Dimethyl-chromon 2 g Äthyl-methyl-keton erhalten werden, das durch den Sdp. 80°, Jodoformreaktion, Geruch und Elementaranalyse identifiziert wurde.

Das 5-Nitro-1.2-dimethyl-chromon gab bei der gleichen Spaltung die 5-Nitro-salicylsäure vom Schmp. 227° in einer Ausbeute von 100%.

Auch das 1.2.5-Trimethyl-chromon ließ sich durch die gleiche Hydrolyse in *p*-Kresotinsäure vom Schmp. 151° und Äthyl-methyl-keton zerlegen:

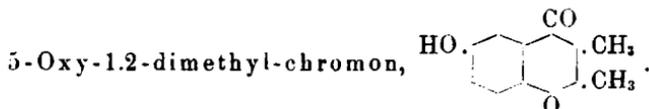


Dagegen widerstand das von Petschek und Simonis als 1.2.4-Trimethyl-chromon — unter Vorbehalt — angesprochene Kondensationsprodukt aus *m*-Kresol und Methyl-acetessigester der Hydrolyse, und es konnte weder durch mehrstündiges Kochen mit 4–20-prozentiger Natronlauge noch durch die Kalischmelze, noch auch durch Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung in die entsprechende Homosalicylsäure übergeführt werden. Wenn die Methylgruppe in der Stellung 4 stände, wäre das auffallende Verhalten nicht zu erklären. Wir sprechen deshalb die Verbindung als 1.2.6-Trimethyl-chromon an und glauben, daß die Anwesenheit der Methylgruppe in der 6-Stellung einen sterischen Hinderungsgrund für die hydrolytische Spaltung an der Carbonylgruppe darstellt. Die Hydrolyse findet dann auch tatsächlich nur an dem Ringsauerstoff statt, und es fällt nach mehrstündigem Kochen mit verdünnter Natronlauge ein farbloses Öl aus, das wir nach allen seinen Eigenschaften als das 2-Oxy-6-methyl-propiofenon,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ , ansprechen. Da in der Mutterlauge Essigsäure nachgewiesen werden konnte, so verläuft die Spaltung in folgender Weise:



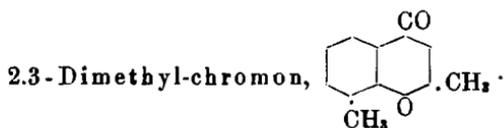


Das in der früher angegebenen Weise isolierte Rohprodukt war zunächst ölig und wurde der Destillation unterworfen. Aus der bei 210—290° übergehenden Fraktion krystallisierte dann das Chromon aus. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bildet die Substanz farblose Blättchen vom Schmp. 90°, die in kaltem Wasser unlöslich, in 25-prozentiger Salzsäure (unter Salzbildung) löslich sind. Die Analysen bestätigten die Formel  $C_{12}H_{12}O_2$ . Die hydrolytische Spaltung mit verdünnter Natronlauge ergab Salicylsäure und Diäthyl-keton.



25 g Methyl-acetessigester werden mit 25 g Hydrochinon und 4 ccm absolutem Alkohol versetzt, das Gemisch in Eis gekühlt und mit 30 g Phosphorsäureanhydrid verrührt. Nach halbstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade ist die Einwirkung beendet. Man fügt abermals 25 g Hydrochinon und 40 g Pentoxyd hinzu und erhält zwei Stunden im siedenden Wasser. Aus der in warmem Wasser gelösten und mit Natronlauge versetzten Masse scheidet sich das Oxydimethyl-chromon in einer Ausbeute von 30% d. Th. ab. Es bildet aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 242°, die in Alkohol und Aceton, ferner in Natronlauge löslich sind. Die Analysen bestätigten die Formel  $C_{11}H_{10}O_2$ .

Die hydrolytische Spaltung führte zu der erwarteten Hydrochinoncarbonsäure, der Gentisinsäure vom Schmp. 199°, die durch Analyse und die königsblaue Färbung mit Eisenchlorid identifiziert wurde.



Mit dem Acetessigester selbst konnten wir bisher nur das *o*-Kresol erfolgreich kondensieren, wobei das 2.3-Dimethyl-chromon entstand, und zwar in einer Ausbeute von 8% d. Th. Es wurde wie bei den vorigen Verbindungen angegeben verfahren und das erhaltene Produkt aus verdünntem Alkohol umkrystalliert. Man erhält so farblose Nadeln vom Schmp. 115° und der Formel  $C_{11}H_{10}O_2$ , die in den üblichen Solvenzien sich leicht lösen. Der Chromon-Charakter wurde durch die Löslichkeit in 25-prozentiger Salzsäure und die hydrolytische Spaltung mit verdünnter Alkalilauge bewiesen, welche letztere *o*-Homosalicylsäure (Schmp. 164°) ergab.

Durch diese Beispiele dürfte der Beweis erbracht sein, daß die neue Synthese von Chromonen aus  $\beta$ -Ketonsäureestern und Phenolen allgemeiner Anwendung fähig ist, wobei jedoch im Gegensatz zur Pechmannschen Cumarin-Synthese (aus den gleichen Komponenten) die günstigsten Versuchsbedingungen für die verschiedenen Ester und Phenole in jedem einzelnen Falle erst experimentell festzustellen sind.

Schließlich möchten wir noch über eine eigenartige Umwandlungsform des 1.2-Dimethyl-chromons berichten — eine isomere oder vielleicht nur isomorphe Form des letzteren, die wir als Iso-1.2-Dimethyl-chromon bezeichnen.

Wenn man das 1.2-Dimethyl-chromon (s. o.) vom Schmp.  $97^{\circ}$  der Wasserdampf-Destillation bei Gegenwart von Phenolnatrium unterwirft, so geben in einer Ausbeute von 50% vom angewandten Chromon weiße Nadeln über, deren Schmelzpunkt trotz mehrfachen Umkrystallisierens bei  $85^{\circ}$  konstant bleibt. Die Zusammensetzung der Verbindung wurde durch mehrere Analysen als  $C_{11}H_{10}O_2$  erwiesen, welche Formel auch das Dimethyl-chromon besitzt. Aber auch in den Eigenschaften — der hydrolytischen Spaltung zu Salicylsäure, der Bildung eines Oxims vom Schmp.  $158^{\circ}$ , der Löslichkeit in 25-prozent. Salzsäure — stimmten beide Körper mit einander überein. Nur die Schmelzpunkte und Krystallformen waren verschieden. Beim Vermischen sank der Schmelzpunkt von  $97^{\circ}$  bzw.  $85^{\circ}$  auf  $80-85^{\circ}$  herab. Beim langsamen Auskrystallisieren aus ätherischen Lösungen ergaben sich folgende Krystalle in annähernd natürlicher Größe:



1.2-Dimethyl-chromon  
Schmp.  $97^{\circ}$   
monoklines System



1.2-Iso-Dimethyl-chromon  
Schmp.  $85^{\circ}$   
rhombisches System.

