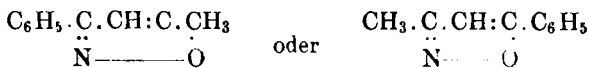


395. Carl Bülow und Gustav Riess: Chinoide Benzopyranol-abkömmlinge aus 3.5-Dimethoxybenzoylacetophenon. I.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 27. Juni 1903.)

Vor einiger Zeit haben Bülow und Riess¹⁾ das von ihnen neu hergestellte 3.5-Dimethoxybenzoylacetophenon einer kurzer Bearbeitung unterzogen. Aus der grossen Leichtigkeit, mit welcher auch dieses sich gleichwie die anderen bekannten 1.3-Diketone, mit Hydroxylamin und substituirten Hydrazinen zu Isoxazolen und Pyrazolen condensiren lässt, muss man folgern, dass bei einer Reaction, in deren Totalverlauf beide »Ketogruppen« der 1.3-Diketone unter Ringschluss in Mitleidenschaft gezogen werden, die Eine als Carbonyl, die Andere in der Enolform wirkt. Welche von ihnen als —C:O— , welche als =C.OH— in Reaction tritt, ist aus den genannten Endproducten nicht festzustellen, da es z. B. noch nicht gelang, mit Sicherheit zu unterscheiden, welche der beiden Verbindungen:



durch Einwirkung des unsymmetrisch gebauten Benzoylacetons auf Hydroxylamin thatsächlich entsteht.

Diese Frage dürfte durch die systematische Bearbeitung des Benzopyranolgebietes ihrer Lösung entgegengehen. Da nämlich mit aller nöthigen Sicherheit nachgewiesen werden konnte, dass bei der Combination des letztgenannten Diketons mit Resorcin das Phenyl in *ortho*-, das Methyl in *para*-Stellung zum Pyranolringsauerstoffatom zu stehen kommt, so muss man schliessen: In der Keto-Enolformel des Benzoylacetons ist die Enolgruppe dem Phenyl, die Keto-Gruppe dem Methyl benachbart.

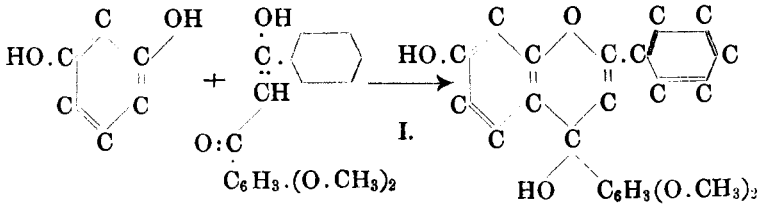
Desgleichen folgt aus dem Zusammenschluss von Benzoylacetophenon mit 1.3-Dioxybenzol und der Aufspaltung des entstandenen Pyranolabkömmlings²⁾, dass auch in diesem Falle die Enolgruppe dem Phenyl, das Benzyl dem Carbonyl benachbart ist. Und endlich haben ganz vor Kurzem Bülow und Wagner³⁾ nachgewiesen: Condensirt man Benzoylbrenztraubensäure, bezw. deren Ester mit geeigneten Phenolen, so tritt das Carboxyl zum Pyranolsauerstoff in 4-Stellung, woraus sich ergibt, dass in der genannten Diketocarbonsäure die Atomgruppierung —C.OH= wiederum neben dem Benzolkern steht.

¹⁾ Bülow und Riess, diese Berichte 35, 3900 [1902].

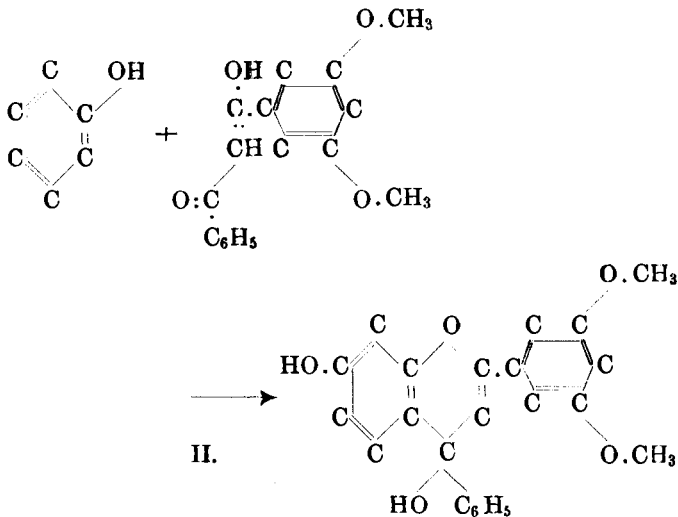
²⁾ Bülow und Grotowsky, diese Berichte 35, 1519 [1902].

³⁾ Bülow und Wagner, diese Berichte 36, 1941 [1903].

Diese Untersuchungsergebnisse sind von einer gewissen Bedeutung für die Frage nach der Constitution des neuen, von uns aus Resorcin und 2,5-Dimethoxybenzoylacetophenon gewonnenen Condensationsproductes, da die Reaction im Sinne der beiden folgenden Gleichungen:



oder



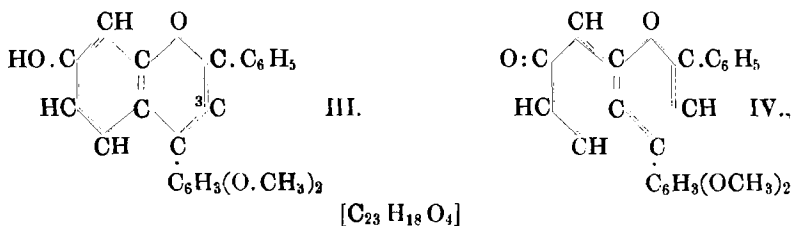
verlaufen kann. Bei der Aufspaltung der Verbindung I würden in Hauptreaction Acetophenon und 2,4-Dioxy-3',5'-Dimethoxybenzophenon, in Nebenreaction: Resorcin, Dimethoxybenzoesäure, Dimethoxyacetophenon und Benzoesäure entstehen, während sich aus II vor allem Dimethoxyacetophenon und Benzoresorcin, nebenbei Resorcin, Benzoesäure, Acetophenon und Dimethoxybenzoesäure bilden sollten.

Beide Spaltungsmöglichkeiten unterscheiden sich also nur dadurch, dass, neben sonst gleichartigen Producten, im ersten Falle 2,4-Dioxy-3',5'-dimethoxybenzophenon, im zweiten aber Benzoresorcin auftreten sollte. Letztgenannte Verbindung konnten Bülow und v. Sicherer¹⁾ ohne besondere Schwierigkeiten unter den Spaltungskörpern des 2,4-

¹⁾ Bülow und v. Sicherer, diese Berichte 34, 2374 [1901].

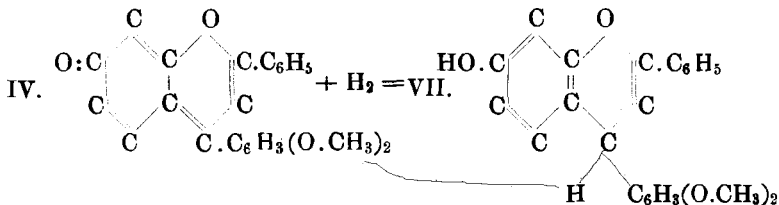
Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols] auffinden. Man darf deshalb wohl annehmen, dass, wenn es unter den Zersetzungsproducten unserer neuen Combination vorhanden gewesen wäre, wir auch in der Lage gewesen sein würden, es von den übrigen zu trennen. Das gelang nicht, und allerdings ebensowenig die Isolirung des 2.4-Dioxy-3'.5'-dimethoxybenzophenons. Dies erscheint indessen weniger auffallend, da das complicirter gebaute Keton wohl dem Zerfall leichter ausgesetzt ist als jenes. Die übrigen, von der Theorie geforderten Spaltungserzeugnisse konnten wir nachweisen.

Diese Thatsachen, zusammengestellt mit den zuerst erörterten, lassen den Schluss zu, dass die Kuppelung im Sinne obiger Gleichung I verläuft; die Enolgruppe ist also wiederum dem Phenyl benachbart, und das Condensationsproduct dem Formelbild entsprechend als 2-Phenyl-4-(3'.5'-dimethoxy)-phenyl-7-oxy [1.4-benzopyranol] zu bezeichnen. Es addirt, wie seine Verwandten, leicht stärkere Säuren, damit schön krystallisirende, salzartige Verbindungen bildend. Während nun aber diejenigen der Salzsäure und Schwefelsäure, den Analyseergebnissen zufolge, krystallwasserhaltig sind, nimmt das pikrinsaure Salz insofern eine Sonderstellung ein, als die ihm zu Grunde liegende Base nicht der Carbinolform I unserer Bildungsgleichung entspricht, sondern ein Molekül Wasser weniger enthält. Diese Thatsache lässt sich nur durch zwei Formelbilder ausdrücken:



von denen III wegen des nach beiden Seiten hin doppelt gebundenen Ringkohlenstoffatoms (3) ausscheidet. Es bleibt also nichts übrig, als der Pikratbase die chinoide Form zuzuschreiben, in völligem Einklang mit den Bülow-Wagner'schen Untersuchungsergebnissen über das Kuppelungsproduct aus Resorcin und Benzoylbrenztraubensäureester. Unter allen Umständen ist damit erwiesen, dass derartige Benzopyranole äusserst leicht aus der carbinolischen in die chinoide Form übergehen. Der freien Base kommt, ihrer procentischen Zusammensetzung gemäss, im exsiccator-trocknen Zustande die Bruttoformel C₂₃H₁₈O₃ zu. Es wäre danach möglich, dass in ihr die Verbindung I vorliegt, eine Annahme, die sich indessen nicht erweisen lässt, da es uns auf keine Weise gelang, sie, was bis jetzt in ähnlichen Fällen noch immer ausführbar gewesen ist, zu aciduliren. Dies dürfte viel eher darauf

farblose Verbindungen gewinnen, die keine Salze mehr zu bilden im Stande sind. Dem Vorgange würden die Formelbilder:



Ausdruck geben. Durch Oxydation lässt sich VII wieder in die Muttersubstanz IV zurückverwandeln. Reducirt man indessen in eisessigsaurer Lösung so lange, bis die Küpeneigenschaft verschwunden ist, so treten unter gleichzeitiger Acetylierung der phenolischen Hydroxylgruppe, zwei weitere Wasserstoffatome an das Molekül heran, wahrscheinlich unter Lösung der doppelten Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3.

Ebenso auffallend wie bei der Bülow-Wagner'schen 2-Phenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-4-carbonsäure ist das Ausbleiben der Fluorescenzerscheinung bei einer concentrirt schwefelsauren Lösung des 2-Phenyl-4-(3'.5'-dimethoxy)-phenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols]. Da sie bei der entsprechenden, indessen nicht dimethoxylirten Verbindung besonders schön in Erscheinung tritt, so müssen wir ihr Ausbleiben bis auf Weiteres der auslöschenden Wirkung der in 3. und 5. Stellung stehenden Methoxygruppen des 4-Phenyls zuschreiben.

I. Condensation mit Resorcin.

Hydrochlorid des 2-Phenyl-4-(3'.5'-dimethoxy)-phenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols].

Unter gelindem Erwärmen werden 10.0 g 3.5 Dimethoxybenzoyl-acetophenon und 3.9 g Resorcin in 35.0 g Eisessig gelöst. Nach dem Erkalten leitet man zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, dann unter Kühlen mit Eiswasser 3 Stunden lang trocknes Chlorwasserstoffgas ein, wobei sich die Flüssigkeit allmählich rothbraun färbt. Lässt man nun das Reactionsgemisch bei 0° weitere zwölf Stunden stehen, so erstarrt das Ganze langsam zu einem Krystallbrei. Dann fügt man das gleiche Volumen Aether hinzu, rührt gut durch und saugt am nächsten Tage das so gut wie vollständig ausgeschiedene Hydrochlorid des neuen Benzopyranols ab. Es wird mit Aether gewaschen. Ausbeute ca. 80 pCt. der Theorie.

Für die Analyse wurde das Rohproduct zur Entfernung kleiner Mengen anhaftenden Diketons zuerst wiederholt mit Aether behandelt und dann mehrmals aus salzsäurehaltigem, verdünntem Alkohol

(Alkohol 70 pCt., Wasser 20 pCt., concentrirte Salzsäure 10 pCt.) umkrystallisirt. Das abgenutzte reine Präparat wäscht man mit salzsauer gemachtem, absolutem Alkohol, dann mit Aether, trocknet durch Liegenlassen an der Luft und verbrennt es nach Verlauf von 2—3 Stunden.

Im feuchten Zustande spaltet das Salz ziemlich leicht Wasser und Salzsäure ab, weshalb eine directe Krystallwasser-Bestimmung nicht möglich ist. Von concentrirter Schwefelsäure wird das Dimethoxybenzopyranol ohne Schwierigkeit aufgenommen, die Lösung zeigt keine Fluorescenz. Es löst sich leicht in salzsäurehaltigem, siedendem Alkohol, desgleichen in Eisessig und krystallisirt beim Erkalten in goldgelben, flimmernden Blättchen aus. Uebergießt man das Salz mit Wasser, so dissociirt es, je nach den angewandten Mengenverhältnissen mehr oder weniger weitgehend; versetzt man seine verdünnt-alkoholische Lösung mit Natriumacetat, so scheidet sich die Farbstoffbase in scharlachrothen Flocken aus, die von schwacher, kalter Natronlauge nur sehr wenig gelöst wird, während siedendes Aetzkalkali sie leicht tiefgreifend zersetzt. Pyridin färbt sich durch das Hydrochlorid roth — die Intensität der Färbung nimmt durch Erhitzen zu. Alkoholische Lösungen werden durch Zusatz von Natriumbisulfit schnell entfärbt.

0.1814 g Sbst.: 0.4335 g CO₂, 0.0856 g H₂O. — 0.1356 g Sbst.: 0.3316 g CO₂, 0.0610 g H₂O. — 0.1074 g Sbst.: 0.2572 g CO₂, 0.0502 g H₂O. — 0.1064 g Sbst.: 0.2558 g CO₂, 0.0486 g H₂O. (Die Verbrennung war nach eintägigem Liegenlassen der Substanz ausgeführt.) — 0.2708 g Sbst.: 0.0935 g AgCl. — 0.1540 g Sbst.: 0.0537 g AgCl.

C₂₃H₁₈O₄.HCl + 1½ Mol. Wasser.

Ber. C 65.40,

H 5.20.

Gef. » 65.18, 65.17, 65.32, 65.61, » 5.14, 5.0, 5.30, 5.07.

Ber. Cl 8.42. Gef. Cl 8.5, 8.5.

Base des Resorcin-Dimethoxybenzoylacetophenon- Condensationsproductes.

2 g des Hydrochlorids werden in einer Mischung von 150 ccm Alkohol, 50 ccm Wasser und einigen Tropfen Salzsäure heiss gelöst. Nach dem Filtriren und Abkühlen versetzt man die Lösung allmählich mit einer genügenden Menge 10-procentiger Natriumacetatsolution, wobei sich die Base in zunächst amorphen, blutrothen Flocken ausscheidet, die nach achttägigem Stehenlassen in der Flüssigkeit zum größten Theil in die krystallinische Form übergegangen sind. Dann decantirt man, fügt nochmals verdünnte Acetatlösung hinzu, lässt wiederum einige Tage stehen, filtrirt und wäscht mit Wasser so lange nach, bis der Ablauf, auf Platin eingedampft, keinen Rückstand hinterlässt. Die

freie Base bildet feine, rothe Nadelchen, die im Capillarrohr erhitzt bei 75° zusammensintern und bei 110° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, ziemlich löslich in Aether, schwer in Ligroin und so gut wie unlöslich in Wasser. Bemerkenswerth ist, dass die einmal getrocknete Verbindung, selbst in feinsten Vertheilung, in der Kälte von verdünnter Natronlauge nicht aufgenommen wird, eine Reaction, die darauf schliessen lässt, dass die Base, deren Bruttoformel nach den Ergebnissen der Analyse $C_{23}H_{20}O_5$ ist, in chinoïder Form vorliegt.

0.1198 g Sbst.: 0.3216 g CO_2 , 0.0572 g H_2O .

$C_{23}H_{20}O_5$. Ber. C 73.40, H 5.32.

Gef. » 73.21, » 5.30.

Man erhält das pikrinsaure Salz, wenn man 0.5 g des salzsauren Salzes in 300 ccm 96-procentigem Alkohol löst und zur siedenden Flüssigkeit 10 ccm einer 5-procentigen, kochenden, alkoholischen Pikrinsäuresolution hinzufügt und nun sofort filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich das Salz zuerst in krystallinischen Blättchen oder in feinen, orangefarbenen, verfilzten Nadelchen aus. Man filtrirt sie ab und wäscht den Rückstand zuerst mit etwas Pikrinsäure haltendem Alkohol, dann mit Aether nach. Das Pikrat wird von den meisten gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln nur sehr schwer aufgenommen. Im Capillarrohr erhitzt, zersetzt sich der Körper von 220° an und ist bei 240—245° geschmolzen.

0.1348 g Sbst.: 0.2912 g CO_2 , 0.0450 g H_2O . — 0.1166 g Sbst.: 0.2522 g CO_2 , 0.0374 g H_2O . — 0.1650 g Sbst.: 10.8 ccm N (23°, 736 mm).

$C_{29}H_{21}N_3O_{11}$. Ber. C 59.1, H 3.6, N 7.15.

Gef. » 58.92, 59.0, » 3.7, 3.56, » 7.13.

$C_{29}H_{23}N_3O_{12}$. Ber. C 57.5, H 3.8, N 6.94.

Die Base ist also im Pikrat in chinoïder Form gebunden.

Das platinchlorwasserstoffsäure Salz entsteht, wenn man in eine heisse, filtrirte Lösung von 0.5 g Hydrochlorid in 30 ccm salzsäurehaltigem Alkohol (Alkohol 75 pCt., Wasser 15 pCt, concentrirte Salzsäure 10 pCt.) mit 6.0 g zehnprocentiger Platinchloridlösung versetzt. Nach dem Erkalten scheiden sich orangegelbe Nadelchen ab, welche nach eintägigem Stehenlassen abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und lufttrocken analysirt werden.

0.3749 g Sbst. hinterlassen nach dem Glühen 0.0636 g Pt.

$C_{46}H_{38}O_8PtCl_6$. Ber. Pt 17.0. Gef. Pt 16.96.

Das schwefelsäure 4.7 - Anhydro-2 - Phenyl-4 - (3'.5'-dimethoxy)-phenyl-7-oxy-[1.4-benzopyramol] stellt man vortheilhaft aus dem rohen, salzsauren Combinationsproduct her, indem man 1.0 g des Salzes in 80 ccm gewöhnlichen, siedenden Alkohols löst und 80 ccm heisse, verdünnte Schwefelsäure hinzugiebt. Nach dem Filtriren scheidet sich das Salz in langen, orangerothern Na-

deln ab, die man für die Analyse noch einmal aus mit 25-proc. verdünnter Schwefelsäure versetztem Alkohol umkrystallisirt. Da das schwefelsaure Salz beständig ist, so blieb es zum Trocknen drei Tage lang nur mit Filtrirpapier bedeckt an der Luft liegen.

Im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet, verliert es einen Theil seines Krystallwassers und auch noch den Rest, wenn man auf 95° erwärmt.

Der Schmelzpunkt des wasserfreien Salzes liegt zwischen 220—230°. Schüttelt man es mit Wasser durch, so tritt Dissociation ein.

0.1241 g Stbst., krystallwasserhaltig: 0.2615 g CO₂, 0.0532 g H₂O. —
0.1464 g Stbst., krystallwasserfrei: 0.3234 g CO₂, 0.0604 g H₂O.

C₂₃H₁₈O₄.H₂SO₄.1½H₂O. Ber. C 57.15, H 4.76.

Gef. » 57.47, » 4.76.

C₂₃H₁₈O₄.H₂SO₄. Ber. C 60.50, H 4.38.

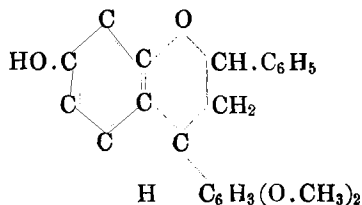
Gef. » 60.25, » 4.58.

Aus diesen Analysenresultaten folgt, dass auch dem schwefelsauren Salz die chinoide Form der Base zu Grunde liegt.

2-Phenyl-4(3'.5'-dimethoxy)-phenyl-7-oxy-[1.4-dihydropyran].

Zum Zwecke der Reduction des Pyranolringes wurde die Lösung von 20 g Hydrochlorid in 40 ccm Eisessig mit überschüssigem Zinkstaub 3—4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Ist nach Ablauf dieser Zeit die zuerst gelbe Lösung farblos geworden, so wird filtrirt und das Filtrat in 30 ccm Wasser gegossen, dem eine kleine Menge schwefliger Säure zugesetzt worden war. Dabei scheidet sich das Reductionsproduct in weissen, amorphen Flocken ab, die bald abgesaugt, mit H₂SO₃-haltigem Wasser gewaschen und schliesslich im Exsiccator, auf Thonteller gestrichen, getrocknet werden. Da die Verbindung auf keine Weise krystallinisch zu erhalten ist, so wurde sie zur Reinigung verschiedene Male in Alkohol gelöst und immer wieder durch ganz verdünnte, schweflige Säure ausgefällt. Zum Schlusse wurde das exsiccatorrockne Präparat längere Zeit im langsamen Wasserstoffstrome bei 50° getrocknet.

Das so gewonnene Dihydropyran, dem wir die Constitutionsformel:



zuertheilen, ist ein fast vollkommen weisses, amorphes Pulver, welches sich in den gebräuchlichen, organischen Solventien, Ligroin aus-

nommen, löst. Von verdünntem Alkohol wird es in der Kälte nur schwierig, von concentrirter Schwefelsäure leicht mit schwacher, gelbrother Farbe aufgenommen. Im Schmelzröhrchen erhitzt, beginnt es bei 65° zu erweichen, um bei etwa 110° zu schmelzen.

0.1238 g Sbst.: 0.3391 g CO₂, 0.0662 g H₂O.

C₂₃H₂₂O₄. Ber. C 76.25, H 6.08.

Gef. » 76.44, » 6.07.

Das 7-acetylrte Dihydropyran stellt man dar, indem man 2.0 g der salzsauren Combination in 20 ccm Eisessig löst, 30.0 g Essigsäureanhydrid hinzufügt und das Gemisch mit überschüssigem Zinkstaub sechs Stunden am Rückflusskühler kocht. Nach dieser Zeit ist die Lösung noch nicht absolut entfärbt. Man filtrirt vom Rückstand ab und giesst das Filtrat im dünnen Strahl in ganz verdünnte, schweflige Säure. Das acetylrte Reductionsproduct scheidet sich in gelblichen Flocken ab, die nach dem Abfiltriren und Trocknen durch Lösen und Wiederausfällen gereinigt werden. Man trocknet es schliesslich im evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure.

Zerreibt man das Pyran, so wird es stark elektrisch. Es löst sich leicht in Alkohol, Eisessig und Benzol, ist aber unlöslich in Ligroin, Wasser und verdünnter Natronlauge. Es sintert beim Erhitzen im Capillarrohr bei 85° zusammen und schmilzt zwischen 120° und 125°.

0.1126 g Sbst.: 0.3006 g CO₂, 0.0608 g H₂O.

C₂₅H₂₄O₅. Ber. C 74.3, H 5.94.

Gef. » 74.5, » 6.10.

Ein Oxim der Resorcin-3.5-Dimethoxybenzophenon-Kuppelung, welches sich von der chinoiden Form des Benzopyranols dadurch ableitet, dass der an Kohlenstoffatom 7 hängende Chinoxauerstoff durch den zweiwerthigen Hydroxylaminrest = N.OH ersetzt worden ist, bildet sich, wenn man 2.1 g des salzsauren Salzes in 30 ccm Alkohol löst, 1.3 g Natriumbicarbonat hinzufügt, aufkocht und die rothe Flüssigkeit mit einer wässrigen Lösung von 0.4 g salzsaurem Hydroxylamin versetzt. In kurzer Zeit tritt Reaction ein, daran kenntlich, dass die Solution farblos wird. Trotzdem kocht man das Gemisch noch ¼ Stde. auf dem Wasserbade unter Rückfluss und giesst dann die abgekühlte Lösung in 250 ccm Wasser, welches mit Essigsäure angesäuert ist. Dabei scheidet sich sofort ein weisser, flockiger Körper aus, der nach einiger Zeit abgesaugt und dann mit Wasser gut ausgewaschen wird. Er wird auf Thonteller gestrichen und im evacuirten Exsiccator getrocknet. Auch dieses Präparat konnte nicht krystallinisch erhalten werden. Es löst sich mit gelblicher Farbe in Alkohol, Chloroform, Benzol und Aether, und ist unlöslich in Ligroin. Von verdünnten

Alkalien wird das Oxim sehr leicht unter Gelbfärbung gelöst; Säurezusatz fällt es wieder aus. In Schmelzpunktsröhrchen erhitzt, beginnt es bereits bei 50° zu erweichen und schmilzt etwa zwischen 60–65°.

0.1432 g Sbst.: 5.0 ccm N (21°, 741 mm).

$C_{23}H_{19}O_4N$. Ber. N 3.7. Gef. N 3.9.

Versuch der Oximierung im Einschmelzrohr bei 160°.

2.0 g salzsaures Benzopyranol wurden mit 1.0 g salzsaurem Hydroxylamin und 30 ccm Alkohol, dem 3 Tropfen Salzsäure hinzugefügt worden waren, vier Stunden im Druckrohr auf 160° erhitzt. Man lässt erkalten und dampft die rothbraune, klare Flüssigkeit auf die Hälfte des Volumens ein, wobei sich später beim Abkühlen eine braunschwarze, schmierige Masse, die zum Theil krystallinisch erstarrt, abscheidet. Nun behandelt man das Ganze mit Aether. Filtrirt man die ätherische Lösung und dampft sie vorsichtig ein, so hinterbleiben zu Büscheln vereinigte Nadelchen, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, unter Zusatz von etwas gereinigter Thierkohle, fast vollkommen farblos erhalten werden können. Sie schmelzen bei 83°. Die Verbindung ist identisch mit dem schon früher von uns beschriebenen¹⁾ 3-Phenyl-5-[3.5-dimethoxyphenyl]-isoxazol.

Bei dieser Reaction ist also rückläufig der Pyranolkern aufgespalten worden, wobei sich das unverändert abgetrennte 1.3-Diketon mit dem Hydroxylamin zum Isoxazol vereinigte. Den sonstigen Zersetzungsproducten wurde nicht weiter nachgeforscht.

0.1564 g Sbst.: 7.2 ccm N (18°, 746 mm).

$C_{77}H_{15}O_3N$. Ber. N 4.93. Gef. N 5.2.

Aufspaltung des Resorcin-Condensationsproductes mittels 15-procentiger Kalilauge.

In einem grossen Rundkolben werden 10.0 g Hydrochlorid in 100 g Wasser und mit einer Lösung von 38.0 g Kaliumhydroxyd in 150 g Wasser versetzt. Die zum Aufschäumen neigende Flüssigkeit wird zunächst zwei Stunden lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Dreht man nun den Kühler abwärts, so destillirt mit den Dämpfen ein Oel über, welches deutlich den Geruch des Acetophenons besitzt. Man unterbricht die Operation, wenn reines Wasser übergeht; das verdampfende ersetzt man durch Zutropfenlassen. Das wässrige Destillat wird mit Kochsalz gesättigt und ausgeäthert. Die ätherische, mit Chlorcalcium getrocknete Lösung hinterlässt nach dem Verjagen

¹⁾ Bülow und Riess, diese Berichte 35, 3904 [1902].

des Lösungsmittels 2.5 g eines stark riechenden, schwach gelb gefärbten Oeles. Es wird fractionirt destillirt. Die zwischen 190—210° (I = 0.5 g) und zwischen 290—291° (II = 1.35 g) übergehenden Antheile werden gesondert aufgefangen.

Fraction I zeigt deutlich den Geruch und die Eigenschaften des Acetophenons. Zu seiner weiteren Identificirung wurde das bei 184° schmelzende *p*-Nitrophenylhydrazon hergestellt, welches auch in seinen sonstigen Eigenschaften vollkommen mit einem aus reinem Kahlbaum'schen Methylphenylketon gewonnenen gleichartigen Präparat übereinstimmte.

Fraction II ist eine farb- und geruchlose Flüssigkeit, die sich in den gebräuchlichen organischen Solventien leicht löst. Sie erwies sich als 3.5-Dimethoxyacetophenon.

0.1436 g Sbst.: 0.3532 g CO₂, 0.0858 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₃. Ber. C 66.7, H 6.67.

Gef. » 67.08, » 6.63.

Charakterisirt wurde das 3.5-Dimethoxyacetophenon durch Ueberführung in das Semicarbazon. Löst man es in wenig Eisessig, fügt die äquimolekulare Menge einer concentrirten, wässrigen Lösung von salzsaurem Semicarbazid hinzu und erwärmt die Mischung einige Zeit auf dem Wasserbade, so scheiden sich nach dem Erkalten krystallinische Blättchen aus, welche abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden. Sie schmelzen bei 192°. Dies Semicarbazon ist etwas schwerer löslich als das entsprechende aus Acetophenon hergestellte, ist ihm aber im Uebrigen äusserst ähnlich.

0.1614 g Sbst.: 26.4 ccm N (21°, 732 mm).

C₁₁H₁₅ON₃. Ber. N 17.7. Gef. N 17.9.

Durch Condensation des dimethoxylirten Ketons mit *p*-Nitrophenylhydrazin in eisessigsaurer Lösung gewinnt man hellorangerothe Nadelchen vom Schmp. 156°. Dies Hydrazon ist in den meisten gebräuchlichen, organischen Solventien ziemlich gut löslich.

Die bei der Spaltung des Benzopyranols im Rundkolben zurückbleibende alkalische Flüssigkeit wird nach dem Verdünnen mit dem dreifachen Volumen Wasser filtrirt, der grösste Theil des freien Aetzalkalis durch verdünnte Schwefelsäure abgestumpft, und zur Ueberführung des verbleibenden Restes in Bicarbonat drei Stunden lang Kohlensäure eingeleitet. Dabei scheiden sich braune Flocken aus, die abgesaugt und mit etwas Wasser nachgewaschen werden. Die Menge war zu gering und zu schmierig, um aus ihr chemische Individuen charakterisiren zu können. Das Filtrat wurde wiederholt ausgeäthert. Der schwach gelb gefärbte, über Chlorcalcium getrocknete Auszug hinterliess nach dem Abdampfen des Lösungsmittels ein röth-

lich gefärbtes, öliges Product, welches im Vacuum über Schwefelsäure und Paraffin allmählich zu langen Spiessen erstarrte. Man streicht sie zur Entfernung einer ganz geringen Menge öligler Substanz auf porösen Thon und krystallisirt den Rückstand aus ganz wenig Wasser unter Zusatz von Thierkohle um. Man erhält so ein bei 110° schmelzendes Präparat, das sich als Resorcin erweist, da es die Phtalsäure-Fluorescein- und die Lakmoid-Reaction giebt und benzoylirt eine Verbindung liefert, deren Schmelzpunkt bei 117° liegt: Dibenzoylresorcin.

Die, wie oben angegeben, ausgeätherte, Bicarbonat enthaltende Flüssigkeit wird auf die Hälfte ihres Volumens eingedampft und nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Dabei fallen gelbbraune, schmutzige Flocken aus, die man absaugt und mit Wasser nachwäscht. Zur Reinigung löst man die Substanz in verdünnter Sodalauge und fällt sie wiederum durch Schwefelsäure aus. Zum Schluss krystallisirt man sie unter Zusatz von Thierkohle aus verdünntem Alkohol um und erhält so lange, farblose Nadeln vom Schmp. 180° , welche alle Eigenschaften der 3.5 Dimethoxybenzoesäure zeigen.

0.1146 g Sbst.: 0.2488 g CO_2 , 0.0566 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$. Ber. C 59.34, H 5.49.

Gef. » 59.21, » 5.48.

396. Friedrich J. Alway: Die Nitrosobenzaldehyde.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Nebraska-Wesleyan-Universität.]

(Eingegangen am 20. Juni 1903.)

In einer vorläufigen Mittheilung¹⁾ habe ich die Bildung des *N-p*-Formylphenyläthers des *p*-Nitrobenzaldoxims, durch die Einwirkung von Zinkstaub auf eine Lösung von *p*-Nitrobenzaldehyd in Eisessig, erwähnt. Dabei habe ich die Hoffnung ausgedrückt, dass eine gute Darstellungsmethode der Verbindung auf diesem Wege ausgearbeitet werden könne. Es hat sich jedoch ergeben, dass die Ausbeute bei dieser Methode, wegen der gleichzeitigen Bildung von anderen Körpern und der Langsamkeit der Condensation des Nitrobenzaldehydes mit dem Hydroxylaminobenzaldehyd, nicht befriedigend ist. Eine Modification der Methode hat indessen die gewünschte, glatte Darstellung des Körpers gestattet. Hierbei wird die Condensation durch concentrirte Schwefelsäure herbeigeführt. Weiter hat sich herausgestellt,

¹⁾ Diese Berichte 36, 793 [1903].