

Bei den Versuchen mit Komplexsalzen wurde noch $\frac{1}{20}$ Mol. des betreffenden Sulfats zugegeben, z. B. 14 g $\text{NiSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ und bis zur völligen Lösung des zuerst ausfallenden Hydroxyds durch die Komplex-Bildung einige Stunden gewartet.

Zur Aufarbeitung wurde mit 50% H_2SO_4 unter Kühlung angesäuert, von der Schmiere abfiltriert, ausgeäthert, der Äther bis auf 40 ccm abgedampft und 12 Stdn. mit 75 ccm konz. Bisulfit-Lösung versetzt. Die Bisulfit-Lauge nimmt so allen Aldehyd auf, Verunreinigungen bleiben im Äther. Nach Trennung vom Äther wird wieder angesäuert und ausgeäthert, der Äther ganz verdampft und der Rückstand in 120 ccm 5-proz. Essigsäure gelöst und mit Phenyl-hydrazin gefällt. Natürlich haben wir diese Methode zur Trennung von Brenzcatechin und Protocatechualdehyd an Gemischen bekannter Zusammensetzung geprüft: 3 g Aldehyd + 3 g Brenzcatechin: 4.8 g Phenyl-hydrazon, ber. 4.95 g.

Die Schmierer wurden mit Wasser ausgekocht und der darin enthaltene Aldehyd nach dem Erkalten und Abfiltrieren ausgeäthert. Dabei zeigte sich, daß man beim Arbeiten mit Ni- und Co-Zusatz nach Formaldehyd stinkende, leicht wasserdampf-flüchtige Nebenprodukte erhält, während sonst diese Schmierer geruchlos und nichtflüchtig sind.

4. Georg Wittig: Über die Einwirkung von Ammoniak auf *o*-Oxyphenyl-1,3 diketone. (Vorläufige Mitteilung.)

(Eingegangen am 23. Oktober 1924.)

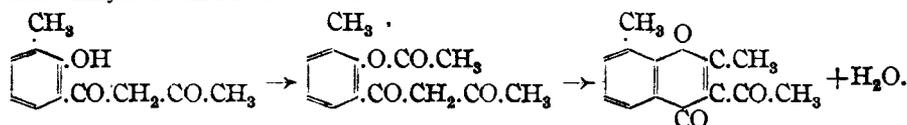
Da in letzter Zeit verschiedene Arbeiten über Chromanone erschienen sind, die meine Untersuchungen streifen, die ich im Anschluß an meine erste Veröffentlichung über Chromon-Derivate¹⁾ ausgeführt habe, berichte ich im Folgenden kurz über die vorläufigen Ergebnisse, um den ungestörten Fortgang der Arbeit zu ermöglichen.

In der Absicht, Keton-Derivate von Chromonen darzustellen, die aus diesen bekanntlich nicht oder nur schwer zugänglich sind, untersuchte ich die Einwirkung von Ammoniak und Keton-Reagenzien auf die *o*-Oxyphenyl-diketone, die sich leicht zu Chromonen kondensieren lassen.

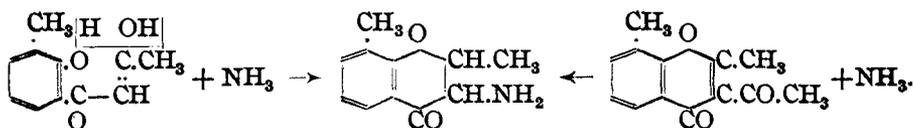
Aus dem 2-Methyl-6-acetylaceto-phenol kann man durch Einwirkung von Ammoniak unter verschiedenen Versuchsbedingungen drei Körper herstellen: Alkohol. Ammoniak liefert ein Gemisch von etwa 9 Tln. eines Körpers A vom Schmp. 100.5–101° und 1 Tl. eines Körpers B vom Schmp. 119–120°, wäßriges Ammoniak ausschließlich eine Substanz C vom Schmp. 98.5–99°. Körper A hat die Summenformel $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$, ist also aus 1 Mol. des Diketons und 1 Mol. Ammoniak unter Wasserabspaltung entstanden; B ist ihm wahrscheinlich isomer. Körper A bildet sich ohne Nebenprodukt, wenn man das 2,8-Dimethyl-3-aceto-chromon²⁾ mit alkohol.

¹⁾ B. 57, 88 [1924].

²⁾ Nach einer Arbeit mit Hrn. Bangert, die demnächst erscheint, erhält man 3-Aceto-chromone leicht durch Aufkochen von Oxyphenyl-diketonen mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat:

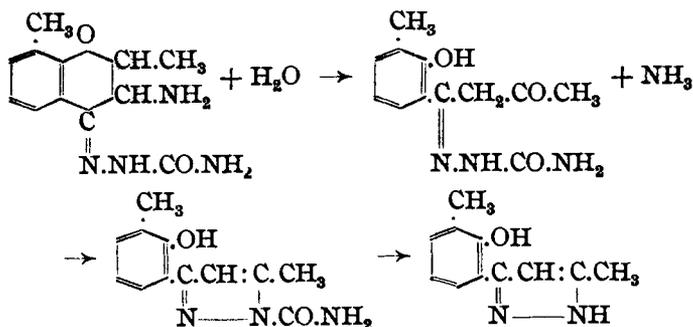


Ammoniak behandelt, wobei die Acetylgruppe abgespalten wird. Diese Bildungsweise macht es wahrscheinlich, daß der Körper A aus den genannten Ausgangsmaterialien nach folgendem Schema entstanden ist³⁾:



Im Einklang mit dieser Formulierung steht, daß das fragliche Produkt sich kaum in Natronlauge löst, leichter dagegen in Säuren, aus denen es unverändert wieder ausgefällt werden kann, und daß es nach längerem Stehen in Säuren unter Ammoniak-Abspaltung in das 2.8-Dimethyl-chromon übergeht.

Mit Semicarbazid reagiert der Körper A sofort unter Bildung zweier alkali-löslichen Körper. Da die gleichen Produkte bei der Einwirkung von Semicarbazid auf das 2-Methyl-6-acetylaceto-phenol entstehen, hat sich im Einklang mit ihren Analysenwerten und ihrem Verhalten des Semicarbazons das 2-Methyl-6-acetylaceto-phenols neben 5-Methyl-3-[3'-methyl-2'-oxy-phenyl]-pyrazol gebildet⁴⁾.



Diese eigenartige Ring-Aufspaltung und die Feststellung, daß sich der Körper A bisher nicht acylieren ließ, fordern weitere Untersuchungen bis zur endgültigen Festlegung seiner Konstitution.

Im Körper C, der die Summenformel $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}$ besitzt, liegt offenbar eine Molekülverbindung des Körpers A mit dem 2.8-Dimethyl-chromon vor, da er beim Vermischen der konz. benzolischen Lösungen der Komponenten auskristallisiert und in verdünnter benzolischer Lösung weitgehend dissoziiert ist, wie die Molekulargewichts-Bestimmungen zeigen. Außerdem liefert er bei der Einwirkung von Semicarbazid neben dem 2.8-Dimethyl-chromon die beiden oben genannten Umsetzungsprodukte aus dem Körper A.

Die Einwirkung von Diäthylamin auf das 2-Methyl-6-acetylaceto-phenol und auf das 2.8-Dimethyl-3-aceto-chromon, die aus mehreren Gründen interessierte, verläuft anders als die von Ammoniak. Das Oxy-phenyldiketon gibt unter Ringschluß ausschließlich das 2.8-Dimethyl-

³⁾ vergl. Schneider, B. 56, 1042 [1923].

⁴⁾ Bemerkenswert ist dabei die Beständigkeit des Semicarbazons des Diketons, da nach Posner, B. 34, 3973 [1901], eine weitere Kondensation zum Pyrazol-carbonamid zu erwarten wäre. Durch Aufkochen in Natronlauge läßt sich das Semicarbazon jedoch leicht in das 5-Methyl-3-[3'-methyl-2'-oxy-phenyl]-pyrazol überführen.

chromon, während das Aceto-chromon von alkohol. Diäthylamin selbst bei tagelangem Erhitzen im Druckrohr nicht angegriffen wird. Die Einwirkung anderer Amine soll ebenfalls untersucht werden.

Beschreibung der Versuche.

2-Methyl-6-acetylaceto-phenol⁵⁾.

Zu einer Lösung von 20 g 2-Methyl-6-aceto-phenol in 50 g reinem Essigester gibt man 8 g in Scheiben geschnittenes Natrium. Nach Beruhigung der stürmischen Reaktion kocht man das Reaktionsgemisch solange unter Rückfluß, bis eine klare, rote Lösung entstanden ist. Nach eintägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur gibt man Wasser und Essigsäure zu und bläst Luft durch die Flüssigkeit, um den Essigester zu verjagen. Nach dem Absaugen und Auswaschen des entstandenen Niederschlages erhält man das fast reine Diketon in einer Ausbeute von 85—90%. Aus verd. Methylalkohol bildet es farblose Nadeln vom Schmp. 85—86°.

0.1470 g Subst.: 0.3707 g CO₂, 0.0863 g H₂O.

C₁₁H₁₂O₃. Ber. C 68.7, H 6.3. Gef. C 68.8, H 6.6.

Unlöslich in Petroläther und Schwerbenzin; schwer löslich in Benzol; leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton.

4-Methyl-6-acetylaceto-phenol⁶⁾.

Bessere Vorschrift: Mengenverhältnisse wie beim 2-Methyl-6-acetylaceto-phenol. Man kocht das Reaktionsgemisch etwa 4 Stdn. bis zum Verschwinden des Natriums und läßt es wieder 24 Stdn. stehen. Den Brei saugt man ab und wäscht mit Äther nach. Nach dem Zersetzen des Phenolats mit verd. Essigsäure und dem Absaugen des Niederschlages erhält man das fast reine Diketon in einer Ausbeute von 90—95%.

2.8-Dimethyl-3-aceto-chromon⁵⁾.

1 Tl. 2-Methyl-6-acetylaceto-phenol und 1 Tl. Natriumacetat in 2 Tln. Essigsäure-anhydrid kocht man 2 Min., zersetzt die noch heiße Lösung mit Wasser, saugt das Aceto-chromon ab und kristallisiert es aus Schwerbenzin um. Schmp. 121.5—122.5°.

0.1109 g Subst.: 0.2941 g CO₂, 0.0557 g H₂O.

C₁₃H₁₂O₃. Ber. C 72.2, H 5.6. Gef. C 72.4, H 5.6.

Unlöslich in Petroläther, löslicher in Schwerbenzin, löslich in Benzol; leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton.

2.8-Dimethyl-3-amino-chromanon.

10 g 2-Methyl-6-acetylaceto-phenol überschichtet man mit 30 ccm absol. Alkohol und sättigt die Flüssigkeit mit trockenem Ammoniak. Nach dem Stehen der gelben Lösung über Nacht läßt man den Alkohol im Vakuum bis auf etwa 5 ccm verdunsten und saugt die gelben, so gut wie reinen Krystalle ab. Ausbeute 6 g. Aus Benzol + Benzin erhält man derbe, citronengelbe Nadeln vom Schmp. 100.5—101°. Kaum löslich in Petroläther, Schwerbenzin, löslich in Benzol und Alkohol, leicht löslich in Eisessig und Aceton. Mit Eisenchlorid erhält man in alkohol. Lösung eine intensiv blaugrüne Färbung; mit Spuren Eisenchlorid eine rote Farbe. In Säuren löslich und in Natronlauge kaum löslich.

⁵⁾ Nach Hrn. Bangert.

⁶⁾ B. 57, 95 [1924].

0.1928 g Subst.: 0.4907 g CO₂, 0.1170 g H₂O. — 0.2125 g Subst.: 14.2 ccm N (20.5°, 752 mm).

C₁₁H₁₃O₂N. Ber. C 69.1, H 6.9, N 7.3. Gef. C 69.4, H 6.8, N 7.5.

Bei mehrstündigem Stehen in kalter 2-n. Salzsäure geht es unter Abspaltung von Ammoniak in das 2.8-Dimethyl-chromon über. In kochender 2-n. Natronlauge zersetzt es sich unter Ammoniak-Entwicklung und Bildung von 3-Methyl-salicylsäure.

2.8-Dimethyl-2-amino-chromanon (?).

Die Mutterlauge vom 2.8-Dimethyl-3-amino-chromanon engt man im Vakuum weiterhin ein und verreibt die zurückbleibende schmierige Masse mit Natronlauge, wobei der Rückstand körnig wird. Nach dem Absaugen und Trocknen des Gemisches von 2.8-Dimethyl-2- und -3-amino-chromanon löst man es in Benzol, gibt Benzin zu, das einige Kryställchen 2.8-Dimethyl-2-amino-chromanon enthält, schüttelt um und saugt die abgeschiedenen Krystalle rasch ab. Durch Wiederholung dieser Operation erhält man etwa 0.3 g reines Produkt vom Schmp. 119—120°.

0.1227 g Subst.: 7.5 ccm N (15°, 750 mm). — C₁₁H₁₃O₂N. Ber. N 7.3. Gef. N 7.0.

(Kohlenwasserstoff-Bestimmung konnte wegen Substanzmangels noch nicht durchgeführt werden.)

Fast farblose Nadeln; kaum löslich in Petroläther und Schwerbenzin, löslich in Benzol und Alkohol, leicht löslich in Eisessig und Aceton. Mit Eisenchlorid in alkohol. Lösung erhält man eine grüngelbe Farbe. In Natronlauge kaum löslich und in Säuren löslich. Beim Aufkochen in verd. Säure erhält man das 2.8-Dimethyl-chromon.

[2.8-Dimethyl-3-amino-chromanon] + [2.8-Dimethyl-chromon].

I. 5 g 2-Methyl-6-acetylaceto-phenol kocht man in 100 ccm 25-proz. wäßriger Ammoniaklösung etwa 10 Minuten. Zuerst entsteht eine gelbe Lösung, aus der sich bald ein Öl abscheidet. Nach dem Erkalten saugt man das erstarrte Rohprodukt (4 g) ab und krystallisiert es aus Benzol + Benzin um. Schmp. 98.5—99°. Die Mischprobe mit dem 2.8-Dimethyl-3-amino-chromanon schmilzt um 85°.

0.1044 g Subst.: 0.2781 g CO₂, 0.0627 g H₂O. — 0.1895 g Subst.: 6.55 ccm N (21°, 745 mm). — 0.3732 g Subst.: 10.2 ccm n/10-HCl (nach Kjeldahl).

C₂₂H₂₃O₄N. Ber. C 72.3, H 6.4, N 3.8. Gef. C 72.67, H 6.7, N 3.8, 3.8.

Mol.-Gew.-Bestimmung durch Gefrierpunkts-Erniedrigung. 0.2077 g Subst.: 13.17 g C₆H₆, Δ 0.42°.

C₂₂H₂₃O₄N. Ber. M. 365. Gef. M. 191.5.

(Mit zunehmender Konzentration steigen die M.-Werte.)

Derbe, schwachgelbe Krystalle; unlöslich in Petroläther, löslicher in Schwerbenzin, leicht löslich in Benzol, Alkohol, Eisessig und Aceton. Kaum löslich in 2-n.-Laugen und -Säuren. Eisenchlorid färbt die alkohol. Lösung intensiv blaugrün; Spuren von Eisenchlorid geben eine rote Färbung.

II. 0.096 g 2.8-Dimethyl-3-amino-chromanon und 0.087 g 2.8-Dimethyl-chromon löste man in wenig Benzol, gab die Lösungen zusammen und fügte Schwerbenzin hinzu. Es krystallisierte das reine Additions-Produkt vom Schmp. 98.5—99° aus.

Benzoylierungs- und Acetylierungsversuche.

0.5 g 2.8-Dimethyl-3-amino-chromanon suspendierte man in überschüssiger Natronlauge, schüttelte die Flüssigkeit kräftig eine Viertelstunde mit Benzoylchlorid und erhielt quantitativ das Ausgangsprodukt zurück.

Ebenfalls veränderte eine klare Auflösung des Amino-chromanons in Claisenscher Lauge und eine variierte Behandlung mit überschüssigem Benzoylchlorid das Ausgangsprodukt nicht.

Arbeitete man in trockenem Pyridin als Lösungsmittel in der Hitze oder Kälte unter veränderten Bedingungen, gewann man stets ein dickes, nicht erstarrendes Öl, das im Vakuum um 180° überging und beim Verreiben mit Natronlauge erstarrte. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhielt man das Ausgangsprodukt.

0.5 g 2.8-Dimethyl-amino-chromanon kochte man einige Zeit mit 0.5 g Natriumacetat in 2 g Essigsäure-anhydrid. Nach dem Erkalten der Lösung zersetzte man sie vorsichtig mit Sodalösung. Das erstarrende Öl saugte man ab und erkannte es nach dem Umkrystallisieren aus Benzol + Benzin als 2.8-Dimethyl-chromon.

Semicarbazon des 2-Methyl-6-acetylaceto-phenols.

1 g 2-Methyl-6-acetylaceto-phenol oder 1 g 2.8-Dimethyl-3-amino-chromanon löst man in Alkohol und fügt eine Lösung von 0.6 g Semicarbazid-Chlorhydrat und 0.5 g Natriumacetat in wenig Wasser hinzu. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung eines farblosen, mikrokristallinischen Niederschlages, der nach einigen Stunden abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und mit Alkohol ausgekocht wird; Ausbeute 0.9 g. Schmp. $196-197^{\circ}$ unter Gasentwicklung (bei raschem Erhitzen des Schwefelsäurebades).

0.1234 g Subst.: 0.2615 g CO_2 , 0.0691 g H_2O . — 0.1578 g Subst.: 23.4 ccm N (15° , 749 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. C 57.8, H 6.1, N 16.9. Gef. C 57.8, H 6.3, N 17.0.

Unlöslich in den gebräuchlichen Solvenzien; löslich in Eisessig. In 2-n. Natronlauge löst sich das Semicarbazon leicht mit gelber Farbe und fällt beim Ansäuern wieder unverändert aus.

5-Methyl-3-[3'-methyl-2'-oxy-phenyl]-pyrazol.

I. Gibt man zu dem Filtrat vom Semicarbazon Wasser, so krystallisiert nach einigem Stehen das Pyrazol aus, das nach dem Umkrystallisieren aus Benzol + Benzin bei $133-133.5^{\circ}$ schmilzt.

0.1576 g Subst.: 0.4036 g CO_2 , 0.0915 g H_2O . — 0.1620 g Subst.: 21.5 ccm N (15° , 745 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ON}_2$. Ber. C 70.2, H 6.4, N 14.9. Gef. C 69.9, H 6.5, N 15.2.

Farblose, glänzende Nadeln; schwer löslich in Petroläther, Benzin; löslich in Benzol, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton. In Mineralsäuren und Alkalien löst sich das Pyrazol leicht, ohne Färbung. Eisenchlorid erteilt der alkohol. Lösung eine intensiv blaue Farbe.

II. Kocht man das Semicarbazon des Diketons in 2-n. Natronlauge 1–2 Min., erhält man nach dem Ansäuern mit Essigsäure (!) das Pyrazol in quantitativer Ausbeute.

Einwirkung von Semicarbazid auf das Additionsprodukt.

0.4 g Additionsprodukt löste man in Alkohol und fügte eine wäßrige Lösung von 0.14 g Semicarbazid-Chlorhydrat und 0.1 g Natriumacetat hinzu.

Schon nach einer Minute begann die Ausfällung des Semicarbazons des 2-Methyl-6-acetylaceto-phenols, das man nach einigen Stunden absaugte. Das Filtrat versetzte man mit Natronlauge, saugte das ausgefällte 2.8-Dimethyl-chromon ab und konnte nach dem Ansäuern des alkalischen Filtrates das Pyrazol nachweisen.

Marburg, Chemisches Institut.

5. R. Fricke und G. Spilker: Über die Darstellung des o-Äthyl-thiophenols durch Hydrierung von Thionaphthen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Münster i. Westf.]

(Eingegangen am 3. November 1924.)

Hydrierungsversuche an Thionaphthen ergaben neuartige, interessante Ergebnisse, über die wir hier vorläufig berichten möchten. So wurde bei der Hydrierung mit Natrium in Äthylalkohol. Lösung wider Erwarten in guter Ausbeute unter glatter Ringsprengung o-Äthyl-thiophenol erhalten, von dem verschiedene Derivate dargestellt wurden.

o-Äthyl-thiophenol.

In einem zweihalsigen Kolben von 1 $\frac{1}{2}$ l Inhalt, dessen einer Hals mit einem sehr langen Rückfluß-(Kugel-)Kühler armiert und dessen anderer Hals zugekorkt war, wurde eine Lösung von 70 g Thionaphthen in 490 g absol. Äthylalkohol auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt und durch den freien Kolbenansatz im Laufe einer Stunde 115 g Natrium, in Würfel geschnitten, zugegeben. Zunächst löste sich das Natrium unter lebhafter Wasserstoff-Entwicklung sehr rasch, nach Verlauf von 1 $\frac{1}{2}$ Stdn. jedoch war der Kolbeninhalt durch Ausscheidung von Alkoholat fast ganz erstarrt, sodaß zur weiteren Auflösung der auf der Oberfläche schwimmenden Natrium-Stücke zunächst 100 ccm 96-proz., sodann 100 ccm 50-proz. Äthylalkohol und endlich 150 g Wasser zugegeben wurden. Der nun vollkommen flüssige, schwach gelb gefärbte Kolbeninhalt, der zwei Schichten erkennen ließ (untere, schwerere ca. 70 ccm), wurde in einen Rundkolben gebracht und der Alkohol mit Hilfe eines 20 cm langen, mit Perlen gefüllten Hempelschen Fraktionieraufsatzes abdestilliert. Der Alkohol ging rein über, während ohne solchen Aufsatz Thionaphthen leicht vom Alkohol mitgerissen wird.

Der Rückstand wurde mit 400 ccm Wasser verdünnt, wobei die zuerst wahrnehmbare Schichtung aufhörte. Die nun milchig aussehende Flüssigkeit wurde mit insgesamt 250 ccm Äther extrahiert und dieser durch den oben beschriebenen Hempelschen Aufsatz abgetrieben. Das sich ergebende klare, dunkelbraune Rohprodukt (25 g) wurde fraktioniert: 1. Fraktion: Schwach gelbes, stark lichtbrechendes Öl, Sdp. 223–233°, ca. 18 g; 2. Fraktion¹⁾: Sdp. 233–250°, ca. 3 g. Als Rückstand verblieben etwa 2–3 g dunkelbraunes Öl. Das Öl der beiden Fraktionen wurde zur späteren Weiterverarbeitung zurückgestellt.

Die alkalische Lösung, d. h. der Rückstand der oben angegebenen Äther-Extraktion, wurde zur Entfernung von Äther-Resten auf dem Wasserbade in einer Schale etwas eingedampft, wobei sich geringe Harzausscheidung

¹⁾ ebenfalls schwach gelbes Öl.