

114. Über 4,6-Diamino-1,3-diacetyl-benzol und seine Überführung in Derivate des lin. Benzo-dipyridins¹⁾

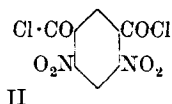
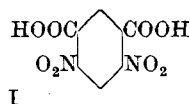
(30. Mitteilung über Stickstoff-Heterocyclen²⁾)

von Paul Ruggli und Heinrich Reichwein.

(8. VII. 37.)

Nachdem in einer früheren Mitteilung³⁾ Ringschlüsse mit 4,6-Diamino-isophtaldehyd mitgeteilt wurden, soll im folgenden das diesem Aldehyd entsprechende Keton, das 4,6-Diamino-1,3-diacetylbenzol (VII), beschrieben werden, das als „doppelseitiges o-Aminoacetophenon“ gleichfalls zur Synthese solcher Heterocyclen geeignet ist.

Der Gedanke, durch Nitrierung des von Ruggli und Staub⁴⁾ dargestellten m-Diacetylbenzols zwei Stickstoffatome in die richtigen Stellungen zu bringen, erschien aussichtslos, da m-Nitrierung zu erwarten ist. Versuche, im leicht zugänglichen Diacetoresorcin die Hydroxyle mit Zinkoxyd und Ammoniumchlorid oder mit Ammoniumsulfid und Ammoniak gegen Aminogruppen auszutauschen, führten nicht zum Ziel. Ebenso wenig gelang die Umlagerung von Diacetyl-m-phenylen-diamin durch Erhitzen mit syrupsöser Phosphorsäure⁵⁾.



Wir wählten als Ausgangsmaterial die 4,6-Dinitro-isophtalensäure (I), welche vor einiger Zeit von P. Ruggli und O. Schmid⁶⁾ durch Oxydation des 4,6-Dinitro-1,3-xylols mit Chromtrioxyd in konz. Schwefelsäure erhalten wurde; ihre Darstellung wurde verbessert. Wir haben zunächst ihr Säurechlorid (II) mit Natracetessigester umgesetzt, um die Seitenketten dann in zwei Stufen zu Acetyl abzubauen, erhielten aber nur harzige Körper. Ebenso wenig gelang die Überführung des Säurechlorids in das zu andern Zwecken erwünschte Säurecyanid, eine Reaktion, die bekanntlich auch in einfacheren Fällen oft auf Schwierigkeiten stösst.

Wir setzten daher das Dinitro-isophtaloyl-chlorid (II) mit Diazomethan um. Die Reaktion von Säurechloriden mit dieser Substanz ist in andern Beispielen schon von mehreren Forschern untersucht worden. Nierenstein erhielt bekanntlich aus einigen

¹⁾ III. Mitteilung über Benzo-dipyridine. I. Helv. **19**, 439 (1936); II. Helv. **20**, 272 (1937).

²⁾ Letzte Mitteilung Helv. **20**, 373 (1937).

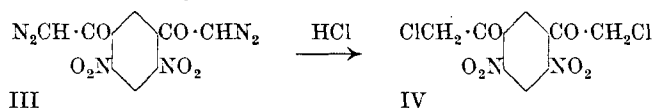
³⁾ Helv. **20**, 272 (1937).

⁴⁾ Helv. **19**, 962 (1936).

⁵⁾ Vergl. eine ähnliche Reaktion bei H. Köhler, D.R.P. 56971, Frdl. **3**, 21.

⁶⁾ Helv. **18**, 249 (1935).

aromatischen Säurechloriden, z. B. Benzoylchlorid, mit Diazomethan das entsprechende Chlorketon (ω -Chlor-acetophenon), während *Bradley* und *Robinson*¹⁾ bei Wiederholung des Versuchs mit derselben Substanz in guter Ausbeute Diazo-acetophenon isolierten. Die Einwirkung von Diazomethan auf *o*-Nitro-benzoylchlorid führt nach den eingehenden Untersuchungen von *F. Arndt*, *B. Eistert* und *W. Partale*²⁾ zum Diazo-keton. Dieselbe Reaktion trat auch in unserem Falle ein; es bildete sich das 4,6-Dinitro-1,3-bis-(diazo-acetyl)-benzol (III) in sehr guter Ausbeute als ein recht beständiger Körper, der allerdings bei starkem Reiben oder raschem Erhitzen verpufft; in Berührung mit konz. Schwefelsäure tritt die Zersetzung unter Feuererscheinung ein.



Die Substanz spaltet mit Salzsäure Stickstoff ab und geht in 4,6-Dinitro-1,3-bis-chloracetyl-benzol (IV) über, verhält sich also analog wie die einseitige Verbindung³⁾.

Die Reduktion dieses dinitrierten Chlorketons (IV) stiess lange Zeit auf Schwierigkeiten, da bei Anwendung der üblichen Methoden stets Harzbildung eintrat. Als schliesslich festgestellt wurde, dass das Keton in konz. Schwefelsäure unzersetzt löslich ist und darin Temperaturen bis 100° verträgt, haben wir die Reduktion in diesem Lösungsmittel mit Kupferpulver durchgeführt und erhielten das 4,6-Diamino-1,3-di-chloracetyl-benzol (V). Diese Substanz interessierte uns insofern, als man eine doppel-seitige intramolekulare Alkylierbarkeit der Aminogruppen durch die ClCH₂-Gruppe des Chloracetyl-Restes erwarten konnte, welche zu einem „Doppel-indoxyl“ und bei nachfolgender Oxydation zu einem „Poly-indigo“ führen könnte. Die im experimentellen Teil beschriebenen Versuche ergaben je nach Ausführung verschiedene dunkle Niederschläge. Am besten verlief der Versuch mit dem Acetyl-derivat des Diamins (VI); es ergab einen verküpbaren schwarzen Farbstoff, der in konz. Schwefelsäure blau löslich war. Seine Eigenschaften werden noch untersucht. Ähnliche Reaktionen zeigt das analoge Jodderivat (VI).

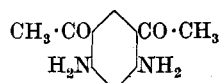


¹⁾ Soc. 1928, 1310.

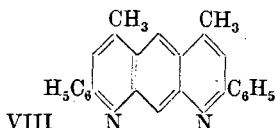
²⁾ B. 60, 1364 (1927); Z. angew. Ch. 40, 1101 (1927) und eine Reihe weiterer Mitteilungen.

³⁾ *F. Arndt*, *B. Eistert* und *W. Partale*, B. 60, 1366 (1927).

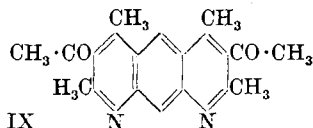
Das Halogen lässt sich aus dem Chlor-keton (V) durch Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig entfernen; es entsteht das 4,6-Diamino-1,3-diacetyl-benzol (VII). Mit diesem Diketon lassen sich ähnliche Chinolinringschlüsse ausführen wie mit dem entsprechenden Dialdehyd¹⁾. Man erhält z. B. mit Acetophenon 2,7-Diphenyl-4,5-dimethyl-benzo-dipyridin (VIII), mit Acetyl-aceton 2,4,5,7-Tetramethyl-3,6-diacetyl-benzo-dipyridin (IX). Beide sind durch Pikrate näher charakterisiert. Mit Acetessigester entsteht 2,7-Dioxy-3,6-diacetyl-4,5-dimethyl-benzo-dipyridin (X), dem auch die entsprechende Keto- bzw. Carbostyryl-Form (XI) zugeschrieben werden kann. Bei dieser letzteren Kondensation könnten drei weitere Körper entstehen, von denen zwei durch die Analyse auszuschliessen sind, während die dritte Möglichkeit (2,4,5,7-Tetramethyl-benzo-dipyridin-3,6-dicarbonsäure, durch etwaige Verseifung entstanden) mit den Eigenschaften nicht übereinstimmen würde, denn eine solche Substanz müsste ein Pikrat geben, sowie sich decarboxylieren lassen, was nicht der Fall ist.



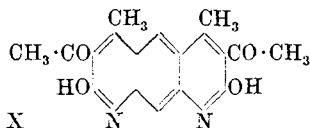
VII



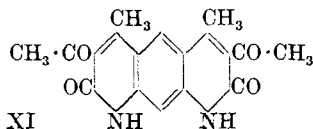
VIII



IX



X



XI

Experimenteller Teil.

4,6-Dinitro-isophthalsäure (I).

Die früher beschriebene Methode²⁾ lässt sich mit einigen Abänderungen rascher und sicherer ausführen: 50 g technisches Chromtrioxyd (*Merck*) werden in einem mit Tropftrichter, Rührer und Thermometer versehenen Stutzen mit 80 cm³ konz. Schwefelsäure übergossen und mit Eis-Kochsalz auf - 5° gekühlt. Unter starkem Rühren wird erst langsam, dann rascher eine Lösung von 20 g³⁾ 4,6-Dinitro-1,3-xylol in 150 cm³ konz. Schwefelsäure (unter Er-

¹⁾ P. Ruggli und P. Hindermann, *Helv.* **20**, 272 (1937).

²⁾ P. Ruggli und O. Schmid, *Helv.* **18**, 249 (1935).

³⁾ Grössere Ansätze geben schlechtere Ausbeute.

wärmen gelöst, dann gekühlt) derart zugetropft, dass die Innentemperatur zwischen 10 und 20° bleibt; die Reaktion erfordert dann nur eine Stunde. Nach vollständigem Eintragen wird weitergerührt, bis die Temperatur wieder auf — 5° gefallen ist. Man giesst auf 1,5 kg Eis, wobei meist 1 bis 4 g 2,4-Dinitro-5-methyl-benzoesäure ungelöst bleiben und abgesaugt werden. Die saure Lösung wird zweimal mit je 250 cm³ Äther ausgezogen, dieser zweimal mit je 50 cm³ Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und abdestilliert. Es hinterbleiben 15—16 g hellgelbes Rohprodukt, welches direkt weiter verarbeitet wird. Die Reinigung wurde früher beschrieben.

Die als Nebenprodukt erhaltene Dinitro-methyl-benzoesäure kann in Portionen von 20 g in gleicher Weise oxydiert und damit die Ausbeute verbessert werden.

4,6-Dinitro-isophtalsäure-chlorid (II).

Die früher bereits kurz erwähnte Substanz¹⁾ wird dargestellt, indem man 100 g rohe Dinitro-isophtalsäure mit 300 cm³ Thionylchlorid im Schliffkolben 6—8 Stunden unter Rückfluss kocht, bis alles gelöst ist. Das überschüssige Thionylchlorid wird auf dem Wasserbad, dann im Vakuum abdestilliert. Der erstarrte dunkle Rückstand wird in 200 cm³ kochendem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und heiss filtriert, worauf 100 g Säurechlorid vom Smp. ca. 100° krystallisieren; durch Einengen der Mutterlauge erhält man weitere 10 g.

Das Chlorid ist in Äther und Benzol leicht löslich; durch Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff erhält man farblose Nadelchen vom Smp. 106—108°.

6,521 mg Subst. gaben 6,332 mg AgCl
 $C_8H_2O_6N_2Cl_2$ Ber. Cl 24,23 Gef. Cl 24,02

Umsetzungen des Säurechlorids mit (alkoholfreiem) Natracetessigester gaben nur harzige Produkte. Die Überführung in das entsprechende Säure-cyanid, die mit wasserfreier Blausäure, Silber- oder besser Quecksilbercyanid²⁾ versucht wurde, gab eine dunkelbraune Substanz, die ohne Schmelzpunkt in der Flamme versprüht und in organischen Medien fast unlöslich war. Sie konnte aus Ammoniak mit Säure umgefällt werden, gab aber keine auf ein Dicyanid stimmenden Zahlen (Gef. C 45,03 H 3,57 N 13,60%).

4,6-Dinitro-1,3-bis-diazo-acetyl-benzol (III).

In eine Lösung von 5 g Diazomethan in 200 cm³ Äther, dargestellt aus 20 g Nitroso-methyl-harnstoff³⁾, werden portionsweise unter Umschwenken 10 g 4,6-Dinitro-isophtalsäure-chlorid eingetragen. Nachdem die heftige Gasentwicklung beendet ist, wird der

¹⁾ Ruggli und Schmid, Helv. 18, 251 (1935).

²⁾ Vergl. Gibbs und Blackstock, Am. Soc. 34, 1081 (1912); L. Claisen, B. 31, 1023 (1898); L. Claisen und J. Shadwell, B. 12, 351 (1879).

³⁾ Vergl. F. Arndt, Z. angew. Ch. 43, 444 (1930); 46, 47 (1933).

gelbe Niederschlag abgesaugt, 9 g. Löslich in heissem Alkohol, Benzol, Toluol und Xylol. Aus heissem Alkohol krystallisiert das Diazoketon in schönen hellgelben Nadeln vom Zersp. 146—149°. Es verpufft bei raschem Erhitzen oder starkem Reiben, beim Berühren mit konz. Schwefelsäure unter Feuererscheinung.

3,745 mg Subst. gaben 5,415 mg CO₂ und 0,520 mg H₂O

2,340 mg Subst. gaben 0,567 cm³ N₂ (19°, 732 mm)

C₁₀H₄O₆N₆ Ber. C 39,47 H 1,32 N 27,63%

Gef. „ 39,43 „ 1,53 „ 27,34%

Zur Vermeidung von Verpuffungen muss die Substanz mit Kupferoxyd gemischt verbrannt werden.

Die Ketonfunktion liess sich mit den üblichen Reagentien nicht nachweisen. Alle Reduktionsversuche, z. B. mit Aluminiumamalgam, führten zu harzigen Körpern; bei der katalytischen Hydrierung wurde nur wenig Wasserstoff aufgenommen. Schwefelwasserstoff wirkt auf die Lösung nur bei Pyridinzusatz und gibt ein verharzendes Öl. Die Einwirkung von Jod gibt je nach den Bedingungen Ausgangsmaterial oder Schmiere, Brom führt unter Gasentwicklung zu undefinierten Körpern.

4,6-Dinitro-1,3-di-chloracetyl-benzol (IV).

50 g Diazokörper werden mit 100 cm³ Alkohol übergossen und unter Umschwenken oder Rühren portionsweise mit 100 cm³ konz. wässriger Salzsäure versetzt. Unter Stickstoffentwicklung erwärmt sich das Gemisch von selbst und muss im Bedarfsfall durch gelinde Kühlung vor dem Überschäumen bewahrt werden. Nach Erkalten wird der Niederschlag abgesaugt; man erhält ca. 50 g gelbes Krystallpulver, das nach Trocknen auf dem Wasserbad für die weitere Verarbeitung meist genügend rein ist. Zur Analyse wurden je 5 g aus 250 cm³ siedendem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert; hellgelbe Nadeln, die bei 150° sintern und sich bei 155—159° zersetzen. Sie sind in kalten Lösungsmitteln schwerlöslich, ziemlich gut dagegen in heissem Xylol, Toluol, Anisol, Eisessig und Alkohol. Der Körper verträgt auch konz. Schwefelsäure von 100° und lässt sich unverändert daraus umkrystallisieren.

5,009 mg Subst. gaben 6,885 mg CO₂ und 0,860 mg H₂O

4,630 mg Subst. gaben 0,369 cm³ N₂ (21°, 738 mm)

6,096 mg Subst. gaben 5,402 mg AgCl

C₁₀H₆O₆N₂Cl₂ Ber. C 37,38 H 1,87 N 8,72 Cl 22,12%

Gef. „ 37,49 „ 1,92 „ 8,97 „ 21,92%

Die Ketofunktion ist ebensowenig nachzuweisen wie beim entsprechenden einseitigen o-Nitro-chlor-acetophenon¹⁾. Mit Kalium- oder Silberacetat tritt Verharzung ein, ebenso mit acetonischem Natriumjodid (letzteres abweichend vom entsprechenden Amin; vgl. nächstes Präparat). Zahlreiche Versuche zur weiteren Chlorierung oder Bromierung der Seitenkette mit Phosphorhalogeniden, die in der einseitigen Reihe ausführbar sind, gaben neben etwas Schmiere nur Ausgangsmaterial. Einleiten von Chlor in die siedende (jodhaltige) Eisessiglösung gab nur bei Belichtung eine neue Substanz, ein weisses Pulver vom Zersp. 130—145°, das weder deutlich krystallin noch einheitlich war.

¹⁾ Vergl. F. Arndt und B. Eistert, B. 60, 1365 (1927).

4, 6-Diamino-1, 3-di-chloracetyl-benzol (V).

Die Reduktion des Nitro-chlor-ketons ergab bei Anwendung von Stannochlorid in Eisessig-Chlorwasserstoff, Zinkstaub und Eisessig, Aluminiumamalgam, Ferrosulfat und Ammoniak nur harzige Produkte. Die katalytische Hydrierung zeigte bei Anwesenheit von Nickelkatalysator nur geringe Wasserstoffaufnahme, mit Palladium etwas mehr. Das Ziel wurde nur beim Arbeiten in konz. Schwefelsäure erreicht.

10 g Dinitro-di-chloracetyl-benzol werden in 100 cm³ konz. Schwefelsäure auf 60° erwärmt, wobei sich fast alles löst, und unter starkem Rühren langsam mit 18 g Naturkupfer C versetzt, wobei die Temperatur durch gelegentliche Kühlung auf etwa 60° gehalten wird. Nach beendigem Zusatz fällt die Temperatur von selbst, worauf man kühlt¹⁾, auf Eis giesst und mit Wasser auf 1 1/2 Liter verdünnt. Nach Absitzen wird der Niederschlag (Kupfer und Amin) abgesaugt und auf dem Wasserbad getrocknet. Drei solche Portionen werden im Soxhlet-Apparat unter Zusatz von Tierkohle einige Stunden mit 300 cm³ Aceton ausgezogen, von der Tierkohle abfiltriert and abdestilliert. Man erhält 20 bis 24 g Amin, das für die weitere Verarbeitung genügend rein ist.

Farblose Nadeln, die sich bei raschem Erhitzen ohne scharfen Schmelzpunkt bei etwa 200° zersetzen; bei langsamem Erhitzen liegt der Zersetzungspunkt zwischen 170 und 190°.

5,120 mg Subst. gaben 8,660 mg CO₂ und 1,790 mg H₂O

3,850 mg Subst. gaben 0,362 cm³ N₂ (23°, 738 mm)

3,959 mg Subst. gaben 4,390 mg AgCl

C ₁₀ H ₁₀ O ₂ N ₂ Cl ₂	Ber. C 45,98	H 3,83	N 10,73	Cl 27,20%
	Gef. „ 46,13	„ 3,91	„ 10,53	„ 27,40%

Umsetzungsversuche: Die Substanz zeigte keine nennenswerte Reaktion bei kurzem Kochen mit alkoholischem Ammoniak oder Nitranilin, auch nicht beim Kochen mit Kupferpulver in Xylol. Mit alkoholischem Kaliumacetat entstand vorwiegend ein amorphes Pulver. Bei vierstündigem Schütteln mit der 30fachen Menge einer 10-proz. Trimethylaminlösung entstand ein wasserlösliches Pulver, vermutlich eine Einlagerungsverbindung, die aber nicht rein erhalten wurde.

Ringschlussversuche. Die intramolekulare Selbstalkylierung wurde auf verschiedene Weise versucht. Beim Kochen mit Nitrobenzol trat zunächst Lösung ein, dann fiel ein unlösliches schwarzes Pulver, möglicherweise ein hochmolekulares Indigoid aus, das nach Auswaschen chlorfrei, aber nicht verküppbar war. Auch von heisser konz. Schwefelsäure wurde es nicht gelöst oder sulfoniert. Bei andern Versuchen wurde das unten beschriebene Diacetylderivat des Diamino-di-chlorketons in heissem Alkohol gelöst und mit einigen Tropfen verdünnter Natronlauge versetzt. Sofort trat eine braun-

¹⁾ Statt der beschriebenen Weiterverarbeitung kann man auch zunächst durch eine Glassinter-Nutsche filtrieren und das Filtrat dann auf Eis giesen und verdünnen.

grüne, beim Kochen rote Färbung ein und es fiel, namentlich beim Durchsaugen von Luft, ein fast schwarzer Niederschlag aus, der mit alkalischem Hydrosulfit verküppbar war und an der Luft wieder ausfiel. In kalter konz. Schwefelsäure war er mit blauer Farbe löslich und mit Wasser wieder fällbar. Die Substanz wird weiter geprüft.

Das Diacetylderivat des 4,6-Diamino-1,3-di-chloracetyl-benzols wurde durch 1½stündiges Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid im Wasserbad erhalten. Beim Stehen krystallisieren hellgelbe, nach Umlösen aus Benzol oder besser Xylol farblose Nadelchen, die bei 175—176° unter Hellbraunfärbung schmelzen. Die Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff fielen auch nach wiederholter Krystallisation nicht befriedigend aus.

$C_{14}H_{14}O_4N_2Cl_2$	Ber. C 48,69	H 4,06	N 8,12	Cl 20,58%
	Gef. ,, 48,07; 47,75; 46,54	„ 5,01; 4,77; 4,56	„ 8,57	„ 20,19%

4,6-Diamino-1,3-di-jodacetyl-benzol (VI).

0,5 g reines Diamino-di-chloracetyl-benzol werden in 10 cm³ kaltem Aceton gelöst und mit 10 cm³ 15-proz. acetonischer Natriumjodidlösung versetzt. Schon in der Kälte beginnt die Ausscheidung von Kochsalz; nach 10 Minuten langem Kochen giesst man in Wasser und krystallisiert die hellen Flocken aus Benzol (0,1 g:60 cm³) oder besser aus Xylol bzw. Anisol von 120° um. Feine lange, schwach gelbliche Nadelchen, löslich in heissem Dioxan, Xylol und Anisol, mässig in Aceton, schwer in Essigester, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Zersetzungspunkt unscharf bei 165—170° (Dunkelfärbung, Joddämpfe).

	6,694 mg Subst. gaben 7,050 mg AgJ
$C_{10}H_{10}O_2N_2J_2$	Ber. J 57,18 Gef. J 56,93%

4,6-Diamino-1,3-di-acetyl-benzol (VII).

Zur Entfernung der Chloratome aus dem Diamino-di-chloracetyl-benzol wurde die Reduktion mit Ferrosulfat und Ammoniak und mit Zinkstaub und Salzsäure oder Eisessig versucht. Nur die letztere Methode führte zu einer krystallisierten Substanz. 8 g Diamino-di-chloracetyl-benzol (Rohprodukt) werden in 100 cm³ Eisessig unter Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst und unter mechanischem Rühren innerhalb einer Stunde mit 12 g Zinkstaub in kleinen Portionen versetzt, bis die zunächst entstehende Dunkelfärbung sich aufgehellt hat. Man saugt heiss vom Zinkstaub ab, giesst in ½ Liter Wasser und übersättigt unter Kühlung mit konz. Natronlauge, um die Fällung zu vervollständigen. Nach längerem Stehen wird der helle Niederschlag abgesaugt, 3,5 g. Man krystallisiert wiederholt aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle um und erhält schöne farblose Nadeln vom Smp. 234—235° (leichte Gasentwicklung).

	4,225 mg Subst. gaben 9,635 mg CO ₂ und 2,625 mg H ₂ O
	4,380 mg Subst. gaben 0,563 cm ³ N ₂ (23°, 738 mm)
$C_{10}H_{12}O_2N_2$	Ber. C 62,50 H 6,25 N 14,58%
	Gef. ,, 62,19 „ 6,95 „ 14,40%

Das Diacetylderivat ergab nach Umlösen aus Alkohol und Xylol hellgelbe Nadelchen vom Zersp. 240—245°, die nicht ganz analysenrein waren.

2,7-Diphenyl-4,5-dimethyl-benzo-dipyridin (VIII).

2 g 4,6-Diamino-1,3-di-acetyl-benzol werden mit 9 cm³ Acetophenon und 3 cm³ 25-proz. methylalkoholischem Kaliumhydroxyd während einer Viertelstunde auf 110° erwärmt und dann mit 30 cm³ Alkohol versetzt. Nach kurzem Stehen werden die ausgeschiedenen gelben Krystalle abgesaugt, auf dem Wasserbad getrocknet (1,7 g) und aus Xylol umkrystallisiert. Lange gelbe Nadelbüschel vom Zersp. 284—285°.

4,547 mg Subst. gaben 14,405 mg CO₂ und 2,290 mg H₂O

4,375 mg Subst. gaben 0,304 cm³ N₂ (19°, 745 mm)

C ₂₆ H ₂₀ N ₂	Ber. C 86,67	H 5,56	N 7,78%
	Gef. „ 86,40	„ 5,64	„ 7,96%

Dipikrat. Man löst in kaltem Chloroform (schwerlöslich, 1 g : 500 cm³) und setzt chloroformische Pikrinsäure in kleinem Überschuss zu. Die Farbe schlägt nach Orange um, und es krystallisieren kleine gelbe Nadelchen in fast quantitativer Ausbeute. Zersetzungspunkt unscharf bei 210—260°. Die Substanz scheint sich beim Umkrystallisieren zu verändern und wurde daher direkt analysiert.

C ₂₆ H ₂₀ N ₂ , 2 C ₆ H ₃ O ₇ N ₃	Ber. N 13,69	Gef. N 13,44%
--	--------------	---------------

2,4,5,7-Tetramethyl-3,6-diacetyl-benzo-dipyridin (IX).

Im Einschmelzrohr werden 0,6 g Diamino-diacetyl-benzol mit 3 cm³ Acetylaceton und einem cm³ Piperidin 1½ Stunden im Ölbad auf 225—230° erhitzt. Die Krystallisation wird durch allmählichen Zusatz von etwa 20 cm³ Äther vervollständigt und das gelbe Krystallpulver nach Waschen mit Alkohol aus Xylol umkrystallisiert; Zersp. 246—248° (von 240° an Dunkelfärbung).

3,594 mg Subst. gaben 9,900 mg CO₂ und 1,975 mg H₂O

3,454 mg Subst. gaben 0,277 cm³ N₂ (21°, 728 mm)

C ₂₀ H ₂₀ O ₂ N ₂	Ber. C 75,00	H 6,25	N 8,75%
	Gef. „ 75,12	„ 6,15	„ 8,92%

Das Dipikrat wird in kalter chloroformischer Lösung dargestellt. Feine gelbe Nadelchen, die sich von 180° an zersetzen.

2,851 mg Subst. gaben 0,364 cm³ N₂ (21,5°, 743 mm)

C ₂₀ H ₂₀ O ₂ N ₂ , 2 C ₆ H ₃ O ₇ N ₃	Ber. N 14,40	Gef. 14,46%
---	--------------	-------------

2,7-Dioxy-3,6-diacetyl-4,5-dimethyl-benzo-dipyridin (X) bzw.

2,7-Diketo-3,6-diacetyl-4,5-dimethyl-1,2,7,8-tetrahydro-benzo-dipyridin (XI).

0,8 g Diamino-diacetyl-benzol werden mit 3 cm³ Acetessigeste und 20 cm³ Xylol unter Rückfluss gekocht. Nach 15 Minuten beginnt ein gelber krystalliner Niederschlag auszufallen. Nach einstündigem Kochen lässt man erkalten und saugt das gelbe Krystallpulver ab. Nach Einengen der Mutterlauge beträgt die Ausbeute 1,05 g. Die Substanz lässt sich schön aus Eisessig unter Zusatz

der dreifachen Wassermenge umkrystallisieren. Schöne gelbe Nadeln vom Zersp. ca. 415° (von 310° an langsame Dunkelfärbung). Leicht löslich in Chloroform oder verdünnter Natronlauge; aus der letzteren wird der Körper durch Säuren gefällt.

3,653 mg Subst. gaben 8,865 mg CO₂ und 1,720 mg H₂O
 4,875 mg Subst. gaben 0,372 cm³ N₂ (17°, 740 mm)
 C₁₈H₁₆O₄N₂ Ber. C 66,66 H 4,94 N 8,64%
 Gef. „ 66,19 „ 5,27 „ 8,74%

Universität Basel, Anstalt für organische Chemie.

115. Beitrag zur Indigosynthese aus o-substituierten Acetophenonen

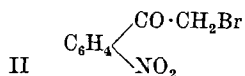
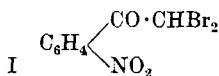
(31. Mitteilung über Stickstoff-Heterocyclen¹⁾)

von Paul Ruggli und Heinrich Reichwein.

(8. VII. 37.)

Im Jahre 1870 erhielten *A. Emmerling* und *C. Engler*²⁾ durch Erhitzen von „syrupförmigem“ Nitro-acetophenon (durch Nitrieren von Acetophenon in der Wärme erhalten) mit Natronkalk und Zinkstaub Spuren Indigo, doch konnte diese Beobachtung zunächst nicht wiederholt werden³⁾, da das Ausgangsmaterial nicht einheitlich war und vermutlich vorwiegend die *m*-Nitroverbindung enthielt. Erst als man reines *o*-Nitro-acetophenon verwendete, gelang der Versuch sicher, aber immer noch mit sehr kleiner Ausbeute⁴⁾. Die Aufklärung der Reaktion erfolgte teilweise durch Versuche von *R. Camps*⁵⁾, vor allem aber durch die Arbeiten von *E. Bamberger* und *F. Elger* (Methyl-anthranil als Zwischenprodukt)⁶⁾.

1883 zeigte *A. Gevekoht*⁷⁾ in weiterer Verfolgung der früheren Versuche, dass ω -Halogenderivate des *o*-Nitro-acetophenons beim Behandeln mit Ammoniumsulfid in Alkohol mit Sicherheit Indigo geben, und zwar gibt das Dibrom-*o*-nitro-acetophenon (I) mehr Indigo als das Monobrom-derivat (II), doch ist eine Ausbeute nicht angegeben.



¹⁾ Letzte Mitteilung vorangehend.

²⁾ B. **3**, 887 (1870).

³⁾ *H. Wichelhaus*, B. **9**, 1106 (1876); *Emmerling* und *Engler*, B. **9**, 1422 (1876); *A. Gevekoht*, A. **221**, 331 (1883).

⁴⁾ *Engler*, B. **28**, 309 (1895).

⁵⁾ B. **32**, 3232 (1899); Arch. Pharm. **240**, 423 (1902).

⁶⁾ B. **36**, 1611 (1903).

⁷⁾ A. **221**, 330 (1883); B. **16**, 2540 (1883); D.R.P. 23785 der *Badischen Anilin- und Sodafabrik*; Frdl. **1**, 139.