700. Carl Bülow und Ivo Deiglmayr:
 Ueber das Aethyl-acetylaceton und seine Condensationsproducte
 mit mehrwerthigen Phenolen.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 23. November 1904.)

In einem Beitrag zur Kenntniss 3-alkylsubstituierter Benzopyranole¹⁾ hatten wir die Constitution des schon früher von Bülow²⁾ dargestellten 2.3-Dimethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols] experimentell festgestellt, indem wir es mit Alkali aufspalteten und dabei Methyläthylketon, Resacetophenon, Resorcin und Essigsäure erhielten.

Unter Zugrundelegung dieser Resultate können wir die neue Condensation des Aethyl-acetylacetons³⁾ mit Resorcin folgendermaassen formuliren:

als wir Letzteres dann durch Kalilauge zerlegten, gelang es uns, Methylpropylketon und Resacetophenon neben geringen Mengen Essigsäure zu isoliren.

Die Aufspaltung verläuft also der Hauptgleichung

gemäss. In Nebenreaction bildet sich dann entweder aus dem einen oder dem anderen Theilkörper Essigsäure.

Aethyl-acetylaceton gewannen wir, indem wir zunächst auf ein Gemisch von 15 g Acetylaceton mit 150 ccm absolutem Aether: 3.4 g Natrium in Drahtform einwirken liessen. Die zuerst stürmische Reaction muss zum Schluss durch Erwärmen auf dem Wasserbade — immer unter Anwendung des Rückflusskühlers — zu Ende geführt werden. Man erhält endlich 20.1 g reines Natriumacetylaceton, das mit der äquivalenten Menge Jodäthyl (25.6 g) im Einschlussrohr 5 Stdn. auf 130—140° erhitzt wird.

¹⁾ Bülow und Deiglmayr, diese Berichte 37, 1791 [1903].

²⁾ Bülow, diese Berichte 36, 190 [1903].

³⁾ A. Combes, Compt. rend. 104, 920; Bull. soc. chim. [2] 48, 611; Ann. chim. [6] 12, 277.

Den in einen Scheidetrichter gegossenen, abgekühlten Röhreninhalt schüttelt man mit Wasser und Aether durch und trennt die ätherische von der wässrigen Lösung. Die Letztere, welche sauer reagirt, wird durch Zusatz von Natriumcarbonat schwach alkalisch gemacht und wiederholt ausgeäthert. Trocknet man endlich die vereinigten ätherischen Auszüge mittels Chlorcalcium, destillirt den Aether auf dem Wasserbade ab und unterwirft den Rückstand der fractionirten Destillation, so geht die Hauptmenge des gebildeten Aethylacetylacetons (5.5 g) bei 175—177° über. Die fast farblose Flüssigkeit erinnert im Geruch an das homologe Methylacetylaceton; es riecht etwas weniger angenehm.

Salzsaures 2-Methyl-3-äthyl-4-anhydromethyl-7-oxy-
[1.4-benzopyranol].

5.4 g Aethylacetylaceton versetzt man mit 5 ccm Eisessig, fügt einige Tropfen Essigsäureanhydrid hinzu und löst in dieser Flüssigkeit 4.6 g Resorcin auf. Dann leitet man in das abgekühlte Gemisch 6 Stdn. lang einen langsamen Strom gasförmiger, trockner Salzsäure. Lässt man die nun dunkelbraun gefärbte Masse im verschlossenen Gefäss 2 Tage in der Kälte stehen, so krystallisirt das chlorwasserstoffsaure 2-Methyl-3-äthyl-4-anhydromethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol] aus. Schneller gelangt man zum selben Ziel, wenn man das zähflüssige Reactionsproduct mit dem gleichen Volumen absoluten Aethers verdünnt und in diese Solution nochmals eine Stunde Chlorwasserstoff einleitet. Das Oxoniumsalz scheidet sich dabei in schönen, glitzernden, grünlichgelben Krystallen ab, die nach dem Abnutschen mit chlorwasserstoffhaltigem, absolutem Alkohol-Aether-Gemisch gewaschen werden. Für die Analyse krystallisirt man das Product aus heissem Alkohol, der mit einigen Tropfen conc., wässriger Salzsäure versetzt worden war, um, wäscht es mit Aether und verbrennt es nach mehrstündigem an der Luft Liegenlassen.

Das Hydrochlorid löst sich in Methyl- und Aethyl-Alkohol, in Aceton, Chloroform und Wasser, ist aber unlöslich in Aether, Ligroin und Benzol.

0.1364 g Sbst.: 0.3049 g CO₂, 0.0832 g H₂O. — 0.1500 g Sbst.: 0.0862 g AgCl.

C₁₃H₁₄O₂.HCl + H₂O. Ber. C 60.82, H 6.63, Cl 13.84.

Gef. » 60.96, » 6.77, » 14.20.

Das pikrinsaure Salz der Aethylacetylaceton-Resorcin-Condensation gewannen wir, indem wir 2 g des Chlorwasserstoffadditionsproductes in der eben genügenden Menge kalten Alkohols lösten, die Lösung zum Sieden erhitzen und dann eine 10-proc. Pikrinsäurelösung

hinzufügen. Die filtrirte Flüssigkeit lässt man auf die Weise ganz langsam erkalten, dass man den sie enthaltenden Kolben in ein grosses Gefäss mit heissem Wasser stellt. Nach 12 Stdn. filtrirt man die auskrystallisirten, gelben Nadeln ab und wäscht sie, um Disso- ciation zu vermeiden, mit Alkohol-Aether, der ein klein wenig Pikrin- säure enthält. Das pikrinsaure 2-Methyl-3-äthyl-4-anhydromethyl-7- oxy-[1.4-benzopyranol] ist löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Aether und Ligroin. Die gelbe Lösung in conc. Schwefelsäure zeigt schwach blaue Fluorescenz.

0.1433 g Sbst. (im Toluolbad bei 105° getrockn.): 0.2770 g CO₂, 0.0501 g H₂O. — 0.1700 g Sbst.: 15.1 ccm N (20.6°, 733 mm).

C₁₉H₁₇O₈N₃. Ber. C 52.88, H 3.94, N 9.77.

Gef. » 52.72, » 3.88, » 9.79.

Aufspaltung des 2-Methyl-3-äthyl-4-anhydromethyl-7-oxy- [1.4-benzopyranols] durch wässrige Kalilauge.

In einem 1-Literrundkolben mit kurzem Halse löst man 15 g des Chlorwasserstoffadditionsproductes in 200 ccm Wasser auf und fügt eine aus 30 g Aetzkali und 120 ccm Wasser hergestellte Kalilauge hinzu. Dann erhitzt man, mit vorgelegtem Kühler und unter Ersatz des verdampfenden Wassers, 2 Stdn. zum Sieden. Man erhält ein ätherisch riechendes Destillat, dem man das übergegangene Methyl- propyl-keton durch häufiges Ausschütteln mit Aether entzieht. Die vereinigten Auszüge trocknet man mittels Chlorcalcium, destillirt das Lösungsmittel bei 40° auf dem Wasserbade ab und charakterisirt das zurückbleibende Keton durch Ueberführung in sein *p*-Nitrophenylhy- drazon, indem man es mit einer Lösung von 3.7 g *p*-Nitrophenylhy- drazin in 15 ccm Eisessig einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Schliesslich giebt man gerade soviel Wasser hinzu, bis die entstandene Trübung durch Schwenken eben noch verschwindet und lässt dann die Reaktionsflüssigkeit 24 Stdn. im Eisschrank stehen. Die nach dieser Zeit ausgeschiedenen, orangerothern Nadeln saugt man scharf ab und wäscht sie durch öfteres Decken mit Wasser aus. Das Methyl- propyl-keton-*p*-nitrophenylhydrazon zeigt die für diese Kör- per charakteristische, weinrothe Färbung seiner verdünnt ätzalkali- schen Lösung.

0.1637 g Sbst.: 29.1 ccm N (24°, 731 mm).

C₁₁H₁₅O₃N₂. Ber. N 19.00. Gef. N 19.27.

Stumpft man den im Rundkolben verbleibenden, ätzalkalischen Rückstand zu etwa $\frac{7}{8}$ mit verd. Schwefelsäure, den Rest durch im Ueberschuss eingeleitete Kohlensäure ab, extrahirt nun einige Male mit Aether, trocknet wie gewöhnlich den Auszug und verjagt dann

das Lösungsmittel, so hinterbleibt ein braunrother, zäher Rückstand. Stellt man ihn auf Eis, so erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei, den man zuerst auf Thon streicht, den verbleibenden Rest mit siedendem, salzsäurehaltigem Wasser aufnimmt, filtrirt und mit Thierkohle kocht. Aus dem Filtrat scheiden sich gelbe Nadeln ab, die durch wiederholte Reinigung weiss werden und endlich, nach dem Trocknen im Exsiccator über Schwefelsäure, den für Resacetophenon angegebenen Schmelzpunkt von 142–143° zeigen. Eine wässrige Lösung der Präparate wird durch Zusatz von wenig Eisenchlorid weinroth.

Säuert man die ausgeätherte, concentrirte, kohlensaure Flüssigkeit mit verd. Schwefelsäure an und zieht sie dann zehn Mal mit Aether aus, verdampft den Extract, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und setzt einen Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu, so gebraucht man zur Neutralisation etwa 30 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Kalilauge. Die neutrale Lösung wird zur Trockne gedampft und mit etwas arseniger Säure fein verrieben. Dieses Gemenge giebt beim Erhitzen stärksten Kakodylgemuch, wodurch die Anwesenheit von Essigsäure in den Spaltungsproducten unseres Aethylacetylaceton-Resorcin-Condensationsproductes nachgewiesen ist

701. R. Scholl und F. Kačer: Ueber das 2.3-Diamino-anthrachinon und einige Azine der Anthrachinonreihe.

(Aus dem chem. Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

(Eingegangen am 23. November 1904.)

In einer Mittheilung über die Nitramine der Anthrachinonreihe¹⁾ hat der Eine von uns u. a. das 3-Nitro-2-nitramino-anthrachinon und dessen Verseifungsproduct, das 3-Nitro-2-amino-anthrachinon, beschrieben. Wir haben die zweite Verbindung zum 2.3-Diamino-anthrachinon reducirt und dieses mit *o*-Diketonen zu Azinen condensirt, da es uns im Hinblick auf die Constitution des Indanthrens als *N*-Dihydro-1.2.2'.1'-anthrachinonazins²⁾ interessirte festzustellen, ob Azine mit 2.3-Stellung der Azinstickstoffe im Anthrachinoncomplex sich durch Reduction in indanthrenähnliche blaue Farbstoffe verwandeln lassen würden. Der Versuch hat in verneinendem Sinne entschieden und damit für die bisherige Annahme der 1.2-Stellung des Azinringes im Indanthren eine neue Stütze geliefert.

2.3-Diamino-anthrachinon, $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH_2)_2[2.3]$.

10 g gepulvertes 3-Nitro-2-aminoanthrachinon werden mit einer 10 g

¹⁾ Diese Berichte 37, 4427 [1904].

²⁾ Scholl, diese Berichte 36, 3410 [1903].