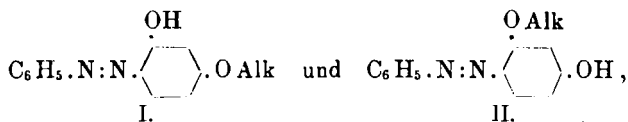


483. F. Henrich und H. Birkner: Über die Konstitution der Amino-resorcin-monomethyl- und -monoäthyl-äther aus *p*-Benzolazo-resorcin-monomethyl- und -äthyl-äther¹⁾.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

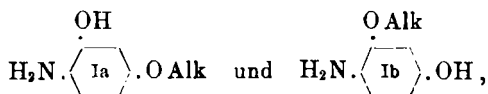
(Eingegangen am 20. Oktober 1913.)

Im Jahre 1887 erhielten W. Will und W. Pukall²⁾ bei der Einwirkung von Jodäthyl auf das Kaliumsalz des *p*-Benzolazo-resorcins als Nebenprodukt einen Monoäthyläther dieses Körpers. 2 Jahre später stellte J. Bechhold den analogen Methyläther durch gleichartiges Methylieren mit Jodmethyl dar. Über die Konstitution dieser beiden Äther ist bisher zwischen den beiden möglichen Formeln:



noch nicht mit Sicherheit entschieden worden. Bechhold hatte zwar eine Ortsbestimmung der Methoxylgruppe bei seinem Körper schon versucht. Als er das Reduktionsprodukt des Benzolazo-resorcin-monomethyläthers durch Zinnchlorür und Salzsäure mit Benzoylchlorid gekocht hatte, war ein Körper entstanden, der nach Bildung und Eigenschaften ein Orthokondensationsprodukt sein konnte. Darnach hätte dem Azoäther die Formel I zukommen müssen. Indessen reichte die Menge des Körpers zur Analyse und Charakterisierung nicht aus. — Beim Reduktionsprodukt des äthylierten Azokörpers hatten Will und Pukall durch Oxydation mit Chromsäure kein Chinon erhalten können. Diese Beobachtungen sprachen für die *ortho*-Stellung der Amino- und der freien Hydroxylgruppe in den Reduktionsprodukten der Azoäther, ein exakter Beweis dafür ist aber bisher noch nicht erbracht worden.

Nun hat der eine von uns bei seinen Studien über die Isomerie der Nitroso-resorcinäther³⁾ Amino-resorcinäther erhalten, die den Formeln:



entsprechen, wobei Alk = CH₃ und C₂H₅ ist. Ihre Konstitution ist durch eine, in Gemeinschaft mit H. Eisenach durchgeführte Unter-

¹⁾ Diese Untersuchung entstand auf Grund einer Anfrage von Hrn. Dr. B. Prager, der diese Verbindungen für die Neuauflage des Beilsteins bearbeitet hat.

²⁾ B. 20, 1123 [1887]. ³⁾ B. 22, 2375 [1889].

suchung¹⁾ sichergestellt worden. Durch Vergleich dieser Äther mit denen, die durch Reduktion der Benzolazo-resorcinäther I und II erhalten wurden, mußte sich eine Entscheidung treffen lassen. Nachdem die Reduktionsprodukte der Azoäther dargestellt waren, zeigte es sich, daß sie mit den Amino-resorcin-methyl- und -äthyläthern identisch sind, die der Formel Ia entsprechen. Daraus folgt, daß die Benzolazo-resorcin-monomethyl- und -monoäthyläther die Äthoxyl- resp. Methoxylgruppe in *para*-Stellung zur Azogruppe haben, also der Formel I entsprechen.

Die Untersuchung war dadurch erschwert, daß einige Literaturangaben über die Darstellung der Äther, ihre Reduktion u. a. in wesentlichen Punkten ungenau waren. Wir haben sie zu zuverlässigen Methoden umgearbeitet.

Zuerst stellten wir Benzolazo-resorcin-methyläther nach Bechholds Vorschrift aus dem Kaliumsalz durch Umsetzung mit Jodmethyl dar. Wie zu erwarten, war aber die Ausbeute viel besser, als wir mit Dimethylsulfat methylierten:

Benzolazo-resorcin, nach der von Kostanecki²⁾ verbesserten Will-Pukallschen Methode dargestellt, wurde in einer Menge von je 55 g mit einer Lösung von 20 g Kali in 500 ccm H₂O versetzt. Nach dem Filtrieren und Abkühlen auf 5° kamen 10 ccm Dimethylsulfat zur Lösung, und die Mischung wurde eine halbe Stunde an der Schüttelmaschine geschüttelt. Es bilden sich dabei hellbraune Krystalle, die abgesaugt wurden. Nun wurde von neuem mit je 10 ccm Dimethylsulfat geschüttelt und das Verfahren so lange fortgesetzt, als sich noch merkliche Mengen krystallisierter Substanz abscheiden. Es waren dazu etwa 50 ccm Dimethylsulfat nötig. Selbstverständlich muß die Flüssigkeit immer schwach alkalisch sein. Die Krystalle wurden mit verdünntem Alkali und mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus der ca. 6-fachen Menge Alkohol umkrystallisiert. So entstanden die schon von Bechhold beschriebenen blutroten Nadeln vom Schmp. 115°.

I. 0.1063 g Sbst.: 0.2663 g CO₂, 0.0516 g H₂O. — II. 0.1312 g Sbst.: 0.3290 g CO₂, 0.0643 g H₂O.

C₁₃H₁₂O₂N₂. Ber. C 68.21, H 5.29.
Gef. » 68.32, 68.40, » 5.43, 5.49.

Um den Benzolazo-resorcin-monoäthyläther darzustellen, befolgten wir zuerst die Vorschrift von Will und Pukall, erhielten aber stets schmierige Produkte, die nur mit wesentlichem Substanzverlust zum Krystallisieren zu bringen waren. Nach folgender Vorschrift erhält man ein wesentlich reineres Produkt in besserer Ausbeute (25–30%):

30 g rohes, aber von den Disazoverbindungen befreites Benzolazo-resorcin werden mit 150 ccm absolutem Alkohol gekocht und mit einer Lösung von

¹⁾ J. pr. [2] 70, 314.

²⁾ B. 21, 3119 [1888].

10 g Ätzkali in 120 ccm absolutem Alkohol versetzt; nach abermaligem Kochen und weiterem Zusatz von 50–80 ccm absolutem Alkohol wird möglichst heiß von dem ungelösten Rückstand abgesaugt, der teils aus dem Kaliumsalz des Benzolazo-resorcins besteht, größtenteils aber aus Chlorkalium, das sich von der Reinigung her in dem Farbstoff eingeschlossen befindet. Das Filtrat wird am gutgehenden Rückflußkühler 5–6 Stunden mit 30 g Jodäthyl im Wasserbade gekocht. Nach dieser Zeit wird das Reaktionsgemisch noch warm in 500 ccm Wasser unter gutem Umrühren gegossen. Dabei scheidet sich ein schwarzbraunes Öl ab, das bald zu zähflüssigen Klumpen erstarrt; nach weiterem Zusatz von 200 ccm Wasser und gutem Durcharbeiten der Flüssigkeit läßt man das Ganze über Nacht stehen. Dann wird das abgeschiedene in- zwischen größtenteils fest gewordene Produkt abgesaugt, auf Ton gut getrocknet und umkrystallisiert; die Ausbeute an Rohprodukt beträgt etwa 15 g.

Ein besonders reines Produkt wird erhalten, wenn man, statt direkt das rohe Benzolazo-resorcin zu verarbeiten, zuerst das Kaliumsalz darstellt und dieses dann, in 4 Tln. absolutem Alkohol gelöst, mit $\frac{2}{3}$ Tln. Jodäthyl 5–6 Stunden kocht. Im übrigen wird wie oben angegeben verfahren.

Zur Reinigung krystallisiert man aus verdünntem Alkohol aus.

0.1316 g Sbst.: 0.3364 g CO_2 , 0.0709 g H_2O . — 0.113 g Sbst.: 11.5 ccm N (19° , 746 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 69.37, H 5.82, N 11.59.

Gef. » 69.72, » 6.03, » 11.75.

Bei der Reduktion der Azokörper zu den Aminen wurden 5 g in ca. 50 ccm Alkohol gelöst und noch warm mit einer Lösung von 12 g Zinnchlorür in 100 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt. Die rote Farbe verschwindet bald und geht in eine gelbliche über. Beim Eindampfen auf die Hälfte des Volumens scheidet sich nach dem Abkühlen das Zinndoppelsalz des Anilins ab. Das Filtrat wird durch Schwefelwasserstoff von Zinn befreit und im Vakuum im Schwefelwasserstoffstrom eingedampft. Dabei scheidet sich das Chlorhydrat der Amino-resorcinäther in farblosen Nadelchen ab, die nochmals aus mäßig verdünnter Salzsäure umkrystallisiert werden. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Für salzsauren Amino-resorcin-monomethyläther wurde ein Schmelzpunkt von $205\text{--}206^\circ$ gefunden. Eine Analyse ergab stimmende Resultate:

0.0929 g Sbst.: 0.1641 g CO_2 , 0.0487 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NCl}$. Ber. C 47.83, H 5.75.

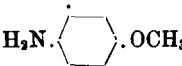
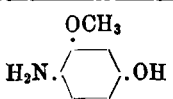
Gef. » 48.16, » 5.87.

Beim salzsauren Aminoresorcin-monoäthyläther wurde eine vollkommene Analyse ausgeführt:

0.1205 g Sbst.: 0.223 g CO_2 , 0.0693 g H_2O . — 0.1298 g Sbst.: 8.8 ccm N (15° , 732 mm). — 0.1656 g Sbst.: 0.1255 g AgCl. — 0.2264 g Sbst.: 0.2633 g AgJ.

$C_8H_{12}O_2NCl$. Ber. C 50.63, H 6.34, N 7.38, Cl 18.72, OC_2H_5 23.73.
 Gef. » 50.47, » 6.45, » 7.64, » 18.74, » 22.3.

Die Amino-resorcinäther Ia und Ib bereiteten wir durch Reduktion aus den entsprechenden Nitrosoäthern nach den Vorschriften, die der eine von uns mit seinen Schülern Rhodius und Eisenach ausgearbeitet hat. Zunächst wurde das Reduktionsprodukt des Benzolazo-resorcin-methyläthers mit den beiden isomeren Amino-resorcin-methyläthern verglichen und durch eine ganze Reihe von Reaktionen mit dem Reduktionsprodukt des *o*-Nitroso-resorcin-monomethyläthers identifiziert. Von jedem Körper wurden 50 mg in 8 ccm Wasser gelöst und die Reaktionen mit je 2 ccm dieser Lösung und der gleichen Menge des Reagenses angestellt.

Reagens	Reduktions- produkt des Ben- zolazo-resorcin- mono-methyl- äthers	OH  (<i>o</i> -Äther)	 (<i>p</i> -Äther)
1 Tr. verd. HCl + 1 Tr. FeCl ₃	dunkelkirschrot	dunkelkirschrot	blauviolett
1 Tr. verd. HCl + 1 Tr. NaNO ₂	rotbraun	rotbraun	bräunlichgelb
2 Tr. verd. H ₂ SO ₄ + 1 Tr. K ₂ Cr ₂ O ₇	tief purpurrot	tief purpurrot	tiefbraunrot
2 Tr. NaOH . .	schmutzig-grüne Färbung, dann Abscheidung roter Flocken	schmutzig - grün- braune Färbung, dann Abscheidung roter Flocken	—
2 Tr. konz. NH ₃ .	schmutzig-grüne Färbung, dann Abscheidung roter Flocken	gelblich-grünliche Färbung, dann Abscheidung roter Flocken	—
2 Tr. verd. HCl + Chlorkalk-Lösung	rötlichbraun	—	blauviolett

Konzentrierte Schwefelsäure gab im Gegensatz zur Angabe Bechholds keine charakteristische Reaktion, was wohl auf der größeren Reinheit unseres Produktes beruhte. Der *p*-Äther gibt außerdem mit Chromsäure-Lösung ein leicht isolierbares Chinon, die andren konnten trotz mehrfacher Versuche auf demselben Wege nicht in ein Chinon übergeführt werden.

Analoge Übereinstimmung zeigte sich beim Vergleich des Reduktionsproduktes des Benzolazo-resorcin-monoäthyläthers mit dem aus *o*-Nitroso-resorcin-äther.

Auch die bekannten *o*-Kondensationsprodukte¹⁾ mit Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid wurden mit den Reduktionsprodukten der Azoäther erhalten, so daß aller Zweifel an der *ortho*-Stellung der Amino- und Hydroxylgruppe in den Azomonoäthern behoben ist.

434. Siegfried Ruhemann: Über die Thioflavone.

(Eingegangen am 13. Oktober 1913.)

Vor kurzem²⁾ habe ich über eine allgemeine Methode berichtet, welche gestattet, die Flavone in bequemer Weise und in nahezu theoretischer Ausbeute zu gewinnen. Dieses Verfahren ließ sich auch mit Erfolg zur Synthese des Thioflavons verwenden. Seitdem ist eine Reihe von Homologen und Analogen dieses Körpers dargestellt worden, die im Folgenden beschrieben wird. Die zu ihrer Gewinnung erforderlichen Thiophenole wurden fast ausschließlich nach der von Gattermann ausgearbeiteten Methode³⁾ dargestellt, die auf dem mit Hilfe von schwefliger Säure und metallischem Kupfer bewerkstelligten Ersatz des Diazo-Restes durch die Sulfingruppe und der Reduktion der Sulfinsäuren durch Zinkstaub und Schwefelsäure beruht. Wie die Natrium-Verbindung des Thiophenols, so vereinigen sich auch die entsprechenden Metall-Derivate seiner Homologen mit dem Phenylpropionsäureester, und die Additionsprodukte werden durch Säuren in die Arylthio-zimtsäureester übergeführt. In ihrem Verhalten ähneln sie den Aryloxy-zimtsäureestern⁴⁾; sie lassen sich unter vermindertem Druck unzersetzt destillieren. Die Destillationsprodukte sind dickflüssige Öle und verharren in diesem Zustande meistens längere Zeit, ehe sie vollständig zu kristallinischen Massen erstarren, die alsdann

¹⁾ Vergl. F. Henrich und Schierenberg, J. pr. [2] **70**, 327.

²⁾ B. **46**, 2188 [1913]. In Gemeinschaft mit Hrn. S. I. Levy habe ich kürzlich gefunden, daß sich die Flavone aus den Aryloxy-zimtsäuren auch ohne Anwendung von Aluminiumchlorid in recht guter Ausbeute darstellen lassen. Wird nämlich die durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die in Benzol suspendierte β -Phenoxy-zimtsäure entstehende Lösung ihres Säurechlorids unter vermindertem Druck vom Benzol und Phosphoroxychlorid befreit, so hinterbleibt ein grün gefärbtes Öl. Beim Erhitzen im Vakuum spaltet sich Salzsäure ab, und es destilliert bei 240–250° unter ca. 12 mm Druck ein gelbes Öl, das alsbald erstarrt. Eine einmalige Krystallisation aus Petroläther genügt, das Flavon völlig rein zu erhalten.

³⁾ B. **32**, 1136 [1899].

⁴⁾ Ruhemann und Beddow, Soc. **77**, 986 [1901].