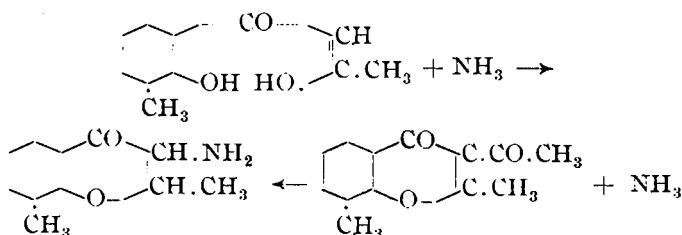


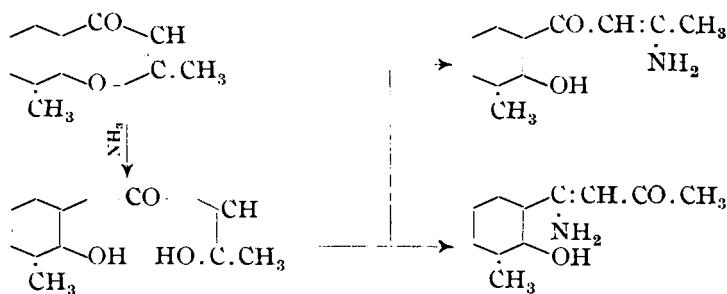
**195. Georg Wittig und Hermann Blumenthal:
Über die Einwirkung von Ammoniak und Ammoniak-Derivaten auf
o-Acetylaceto-phenole.**

(Eingegangen am 23. März 1927.)

Vor Jahren erhielten Schneider und Bode¹⁾ bei der Einwirkung von alkohol. Ammoniak auf das 2-Methyl-3-aceto-5,6-benzo-chromon²⁾ einen Körper, den sie auf Grund seiner Eigenschaften als das 2-Methyl-3-amino-[β -naphtho-chromenol-(4)] ansprachen. In anderem Zusammenhang gewann der eine von uns³⁾ aus dem 2-Methyl-6-acetyl-aceto-phenol durch Behandlung mit alkohol. Ammoniak zwei ähnliche Aminoderivate, von denen man das Hauptprodukt auch unter gleichen Bedingungen aus dem 2,8-Dimethyl-3-aceto-chromon darstellen konnte und deshalb unbedenklich als das Ammoniak-Additionsprodukt des 2,8-Dimethyl-chromons bezeichnete:



Bedenklich sollte allerdings die Bildung des Semicarbazons des 2-Methyl-6-acetylaceto-phenols aus dem Amino-chromanon stimmen, da die Einwirkung von Semicarbazid diese merkwürdige Ringöffnung veranlaßt haben mußte. Diese Reaktion legte die Vermutung nahe, daß sich die Aufspaltung des Pyron-Ringes bereits unter dem Einfluß des alkohol. Ammoniaks vollzogen hat, die den schon bekannten⁴⁾ Aufspaltungen von Chromonen mittels Natriumäthylats zu *o*-Acylaceto-phenolen in Parallel zu setzen ist. Demnach hätte sich ein Aminierungsprodukt eines 1,3-Diketons gebildet, das man direkt aus dem 2-Methyl-6-acetylaceto-phenol⁵⁾ gewinnen konnte:



¹⁾ B. 56, 1042 [1923].

²⁾ Schneider nennt die Substanz (nicht ganz korrekt) Naphtho-chromon.

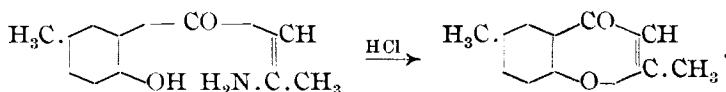
³⁾ B. 58, 19 [1925]. ⁴⁾ B. 57, 89 [1924].

⁵⁾ Claisen, B. 59, 147 [1926], stellte inzwischen die entspr. Aminoderivate des Benzoyl-acetons her.

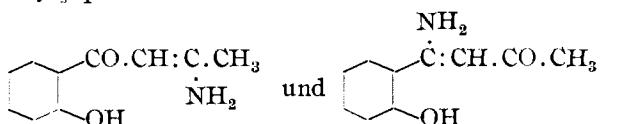
Für die Richtigkeit dieser Auffassung ließ sich der Beweis erbringen. Aus Zweckmäßigkeitegründen übertrug man die Untersuchungen auf die *p*-Kresol-Reihe, wobei man ebenfalls wie in der *o*-Kresol-Reihe bei der Einwirkung von Ammoniak auf das Aceto-chromon und *o*-Acetylaceto-phenol zwei isomere Aminokörper erhielt, von denen das Hauptprodukt methyliert wurde. Zum identischen Methyläther gelangte man, als der Methyläther des 4-Methyl-6-acetylaceto-phenols mit alkohol. Ammoniak behandelt wurde; hieraus ergibt sich notwendig die ring-offene Konstitution des Ammoniak-Derivates.

Eine Übertragung der Beweisführung auf das Aminierungsprodukt von Schneider ließ erkennen, daß auch hier eine Ringspaltung erfolgt war. Damit sind alle von Schneider⁶⁾ und die in Anlehnung an Schneider von dem einen von uns⁷⁾ gebrachten Formulierungen hinfällig.

Es war nun die Frage nach der Stellung der Aminogruppe im 1,3-Diketon zu beantworten. Das verschiedenartige Verhalten der Isomeren, die man bei ihrer Darstellung nebeneinander erhielt, gegenüber Säuren ermöglichte die Ortsbestimmung. Während die *o*-Oxyphenyl-1,3-diketone bei energischem Eingriff von sauren Medien in Chromone übergehen⁸⁾, vollzieht sich der gleiche Ringschluß schon unter milden Bedingungen — nach mehrstündigem Stehen in verd. Säuren — bei den Amino-1,3-diketonen, deren ring-offene Konstitution oben festgelegt wurde:



Die isomeren Amino-1,3-diketone, die als Nebenprodukte bei der Behandlung von Aceto-chromonen bzw. *o*-Acetylaceto-phenolen mit alkohol. Ammoniak entstanden, lieferten beim Stehen in verd. Säuren alkali- und säure-unlösliche Körper, von denen sich (wegen Substanzmangels) immerhin so viel ermittelten ließ, daß sie mit den Chromonen nicht identisch waren. Aus diesem Befunde folgt zwanglos, daß die Amino-Produkte, die den Pyron-Ringschluß leicht eingehen, als *o*-[β -Amino-crotonyl]-phenole aufzufassen sind, die isomeren Nebenprodukte hingegen als *o*-[α -Amino- β -acetyl-vinyl]-phenole:



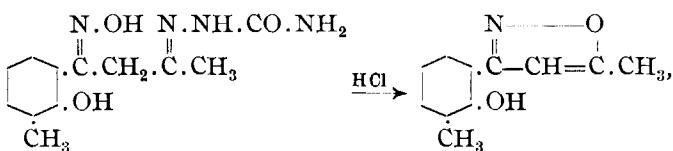
Von dieser gewonnenen Basis aus sind die folgenden Reaktionen ohne weiteres verständlich und liefern umgekehrt weitere Stützen für die Konstitution der aminierten *o*-Acetylaceto-phenole. Bei der Einwirkung von Semicarbazid auf *o*-[β -Amino-crotonyl]-phenole wechselt jenes mit der NH₂-Gruppe den Platz, wobei unter Abspaltung von Ammoniak das Semicarbazon des *o*-Acetylaceto-phenols entsteht. Der Ort der Semicarbazon-Gruppe ließ sich im Semicarbazon des 2-Methyl-6-acetyl-aceto-phenols bestimmen. Das durch nachträgliche Oximierung gewonnene Semicarbazon-oxim gab bei der Verseifung mit Salzsäure unter Abspaltung

⁶⁾ B. 56, 1042 [1923].

⁷⁾ B. 58, 19 [1925].

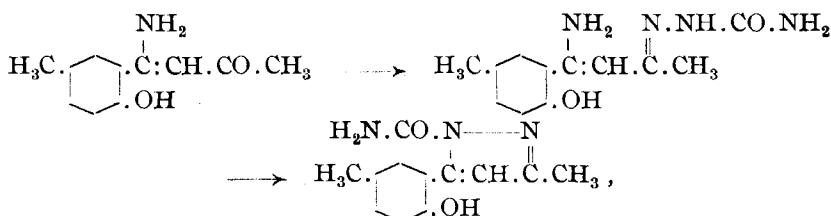
⁸⁾ B. 57, 89 [1924].

der Semicarbazon-Gruppe das α -[2-Oxy-3-methyl-phenyl]- γ -methyl-isoxazol:



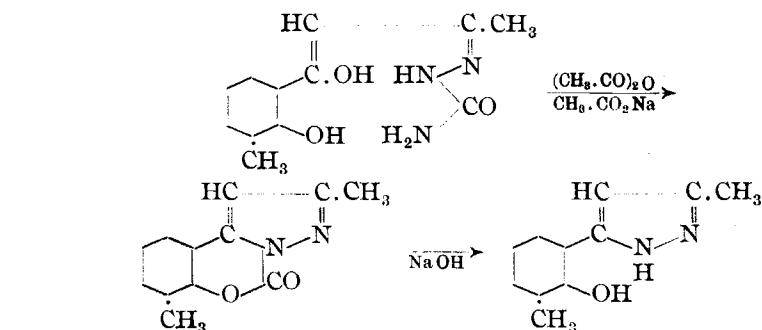
dessen Identität mit dem von Wittig und Bangert⁹⁾ beschriebenen Körper nachgewiesen wurde. Hieraus folgt der Sitz der Semicarbazon-Gruppe am 2-Kohlenstoffatom. Da weiter bei der Bildung des Semicarbazons die Aminogruppe verdrängt wurde, so sprechen diese Beobachtungen gleichzeitig für die gleiche Stellung der Aminogruppe im o-[Amino-crotonyl]-phenol.

Entsprechend der Tendenz der Keton-Reagenzien, im Benzoyl-aceton¹⁰⁾ die phenyl-fernen Carbonylgruppen anzugreifen, führte die Semicarbazon-Bildung beim 4-Methyl-6-[α -amino- β -acetyl-vinyl]-phenol zu einem Körper, in dem die Aminogruppe verblieb. Erst beim Verreiben mit konz. Schwefelsäure bildete er unter Ammoniak-Abspaltung das 3-Methyl-5-[5'-methyl-2'-oxy-phenyl]-pyrazol-1-carbonamid:



zu dem man direkt durch Einwirkung von Semicarbazid-Chlorhydrat auf das 4-Methyl-6-acetylaceto-phenol¹¹⁾ gelangen konnte.

Zu einem Ammoniak-Abspaltungsprodukt des Oxyphenyl-pyrazol-carbonamids führte die Einwirkung von Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat auf das Semicarbazon des 2-Methyl-6-acetylaceto-phenols. Man isolierte einen alkali- und säure-unlöslichen Körper, der sich mit heißem Alkali in das 3(5)-Methyl-5(3)-[3'-methyl-2'-oxy-phenyl]-pyrazol verwandelte. Offenbar handelt es sich um das Lacton der 3-Methyl-5-[3'-methyl-2'-oxy-phenyl]-pyrazol-1-carbonsäure, worauf auch die Analysen-Ergebnisse deuten:



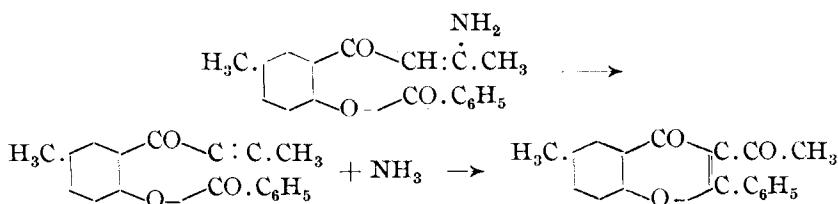
⁹⁾ B. 58, 2640 [1925]. ¹⁰⁾ vergl. v. Auwers und Ottens, B. 58, 2072 [1925].

¹¹⁾ Nach v. Auwers und Ottens, a. a. O.

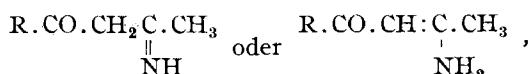
Die Lacton-Bildung verlief nicht quantitativ, da man als Nebenprodukt das Monoacetat des 3(5)-Methyl-5(3)-[3'-methyl-2'-oxy-phenyl]-pyrazols faßte. Daß nicht das Acetylierungs-Produkt der NH-, sondern der OH-Gruppe vorlag, zeigte eine Gegenüberstellung des Diacetates, Monoacetates und des freien Pyrazols in dem Verhalten gegenüber Kaliumpermanganat in acetonischer Lösung. Während das unveresterte Pyrazol unter Abbau der Oxyphenyl-Gruppe oxydiert wurde, blieben die beiden Acetate unverändert, ein Zeichen dafür, daß die Phenolgruppen geschützt, also verestert, waren.

Widerspruchsvoll schien zunächst die von Schneider¹²⁾ gemachte Beobachtung, daß mit der Benzoylierung seines Aminoproductes gleichzeitig eine Wasser-Abspaltung verknüpft ist, die er als eine Oxazol-Bildung interpretierte. Die jetzt aufgestellten Konstitutionsformeln ließen normale, zur Wasser-Abspaltung nicht befähigte Benzoate von o-[β-Amino-crotonyl]-phenolen erwarten, die sich in der o- und p-Kresol-Reihe ohne Schwierigkeit darstellen ließen. Eine Nacharbeitung des Schneiderschen Benzoylierungsproduktes führte zu dem Ergebnis, daß dieses ebenfalls ein normales Benzoat darstellt, wie das Verhalten und die Analysen lehren. Dementsprechend konnte man bei milder Behandlung des Benzoates des 4-Methyl-6-[β-amino-crotonyl]-phenols mit Säuren das Benzoat des 4-Methyl-6-acetylaceto-phenols gewinnen.

Als man dazu überging, nachträglich die Benzoate der Aminocrotonyl-phenole zur Wasser-Abspaltung zu bewegen, führte die Behandlung mit konz. Schwefelsäure unter momentaner Verseifung und Ammoniak-Eliminierung zu Chromonen, das Erhitzen der betr. Substanzen über den Schmelzpunkt zu einer unerwarteten, interessanten Reaktion. Unter Ammoniak-Entwicklung entstanden 3-Aceto-flavone, die sich mit kochender Soda-Lösung zu den bekannten Flavonen abbauen ließen:



Um schließlich noch die Frage zu beantworten, ob in den Aminierungsprodukten der o-Acetylaceto-phenole Ketimide oder „Enamine“¹³⁾ vorliegen,



untersuchte man neben der Einwirkung von primären Aminen, wie $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$ und $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$, die sekundärer Amine auf o-Acetylaceto-phenole. Während jene normale Methylamino- bzw. Anilino-1,3-diketone lieferten, bildete das Diäthylamin kein Kondensationsprodukt mit dem o-Acetylaceto-phenol, sondern verwandelte dieses 1,3-Diketon in das zugehörige Chromon, löste also überraschenderweise die gleichen Wirkungen wie eine

¹²⁾ a. a. O. ¹³⁾ Den „Enolen“ nachgebildet.

Säure aus. Damit entzogen sich diese Versuche der Beantwortung der gestellten Frage, deren Lösung nicht weiter angestrebt wurde.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die zur Durchführung der Versuche Mittel zur Verfügung stellte, sprechen wir unsrer ergebenen Dank aus.

Beschreibung der Versuche.

A. Abkömmlinge des p-Kresols.

4-Methyl-6-[α -amino- β -acetyl-vinyl]-phenol.

20 g 4-Methyl-6-acetylacetophenol¹⁴⁾ sättigt man in alkohol. Lösung (100 ccm) mit trocknem Ammoniak, wobei ein dicker Krystallbrei entsteht, der beim Stehen über Nacht wieder zu einer klaren Lösung wird. Nach dem Eindunsten im Vakuum kocht man den Krystallkuchen mit Benzol aus, wobei 1 g Rückstand verbleibt. Aus Methylalkohol farblose Nadeln, die bei 131.5—132° unt. Zers. schmelzen.

22.060 mg Sbst.: 56.000 mg CO₂, 13.580 mg H₂O. — 7.120 mg Sbst.: 0.49 ccm N (20°, 721 mm).

C₁₁H₁₃O₂N. Ber. C 69.1, H 6.9, N 7.3. Gef. C 69.2, H 6.9, N 7.4.

In 2-n. Natronlauge mit gelber Farbe, in 2-n. Säuren farblos löslich. Mit Eisenchlorid in Alkohol schwach grüngelbe Färbung.

4-Methyl-6-[β -amino-crotonyl]-phenol.

I. Aus dem Filtrat des 4-Methyl-6-[α -amino- β -acetyl-vinyl]-phenols scheiden sich bei Zugabe von Petroläther 12 g des Isomeren in Gestalt gelbgrün fluoreszierender Nadeln ab, die unscharf bei 82—87° schmelzen. Beim Stehen an der Luft verlieren sie Krystall-Benzol, werden gelb und undurchsichtig und schmelzen schließlich scharf bei 101—102°.

0.1455 g Sbst.: 9.7 ccm N (16°, 743 mm). — C₁₁H₁₃O₂N. Ber. N 7.3. Gef. N 7.6.

II. Bei längerem Stehen einer mit Ammoniak gesättigten alkohol. Lösung von 2,6-Dimethyl-chromon oder 2,6-Dimethyl-3-aceto-chromon entsteht der gleiche Körper. Ausbeute 80%.

Wieder in 2-n. Natronlauge mit gelber Farbe, in 2-n. Säuren farblos löslich, aus denen die Substanz nach kurzem Verweilen bei Zusatz von Soda unverändert herausfällt, während mehrständiges Stehen zum 2,6-Dimethyl-chromon führt. In alkohol. Lösung mit Eisenchlorid grünschwarze Färbung.

4-Methyl-6-[β -anilino-crotonyl]-phenol.

4-Methyl-6-acetylacetophenol und 1 $\frac{1}{4}$ Mol. Anilin erhitzt man in Alkohol 1 $\frac{1}{2}$ Stdn. auf dem Wasserbade, wobei man das Lösungsmittel langsam verdunsten lässt. Den Rückstand krystallisiert man nach dem Digerieren mit verd. Schwefelsäure aus Methylalkohol um. Gelbe Blättchen vom Schmp. 105—106°. Ausbeute fast quantitativ.

0.1120 g Sbst.: 5.3 ccm N (21°, 750 mm). — C₁₇H₁₇O₂N. Ber. N 5.2. Gef. N 5.3.

Beim Verreiben mit konz. Schwefelsäure liefert das Anilid 2,6-Dimethyl-chromon, beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat 2,6-Dimethyl-3-aceto-chromon und beim Behandeln mit Semicarbazid bildet sich das Semicarbazon des 4-Methyl-6-acetylacetophenols. Mit alkohol. Eisenchlorid schmutziggrüne Farbe.

¹⁴⁾ B. 58, 21 [1925].

Methyläther des 4-Methyl-6-[β -amino-crotonyl]-phenols.

I. 1 g 4-Methyl-6-[β -amino-crotonyl]-phenol schüttelt man in 30 ccm 2-n. Natronlauge mit einem guten Überschuß von Dimethylsulfat. Aus Benzol-Benzin farblose Krystalle vom Schmp. 79.5–80°.

II. 1 g Methyläther des 4-Methyl-6-acetylacetophenols¹⁵⁾ läßt man in einer mit Ammoniak gesättigten alkohol. Lösung 12 Stdn. stehen, nimmt das Lösungsmittel im Vakuum fort und krystallisiert den erstarrten Rückstand um. Die bei 79.5–80° schmelzenden Krystalle geben mit dem nach I erhaltenen Produkt keine Schmelzpunkts-Depression.

0.1000 g Sbst.: 6.0 ccm N (20°, 746 mm). — C₁₂H₁₅O₂N. Ber. N 6.8. Gef. N 6.7.

Beim Kochen mit 2-n. Schwefelsäure oder mit starker Essigsäure gewinnt man den Methyläther des 4-Methyl-6-acetylacetophenols wieder zurück.

Benzoat des 4-Methyl-6-[β -amino-crotonyl]-phenols.

5 g 4-Methyl-6-[β -amino-crotonyl]-phenol schüttelt man in 2-n. Natronlauge mit 5 g Benzoylchlorid. Nach dem Absaugen des Niederschlages wird das Filtrat in der gleichen Weise benzoiliert. Nach dem Verreiben mit Methylalkohol und Umkristallisieren aus Benzol-Benzin farblose Nadeln, die bei 162° unt. Zers. schmelzen. Ausbeute 3 g.

0.1162 g Sbst.: 0.3101 g CO₂, 0.0557 g H₂O. — 0.1811 g Sbst.: 7.3 ccm N (9°, 753 mm).

C₁₈H₁₇O₃N. Ber. C 73.2, H 5.8, N 4.7. Gef. C 72.8, H 5.4, N 4.8.

Beim Lösen in konz. Schwefelsäure und Ausspritzen mit Wasser entsteht 2,6-Dimethyl-chromon, beim 1/2-stdg. Kochen mit 2-n. Natronlauge *p*-Homo-salicylsäure.

Benzoat des 4-Methyl-6-acetylacetophenols.

Das vorstehende Benzoat wird in heißem Alkohol gelöst und mit 2-n. Schwefelsäure 2 Min. gekocht. Nach Zugabe von Wasser scheidet sich der Körper rein ab.

0.1230 g Sbst.: 0.3284 g CO₂, 0.0592 g H₂O.

C₁₈H₁₆O₄. Ber. C 73.0, H 5.4. Gef. C 72.8, H 5.4.

In 2-n. Natronlauge mit gelber Farbe löslich; mit alkohol. Eisenchlorid weinrote Farbe.

Versuche, das Benzoat direkt aus dem 4-Methyl-6-acetylacetophenol darzustellen, führten zu Schmieren.

3-Acetyl-6-methyl-flavon.

Das Benzoat des 4-Methyl-6-[β -amino-crotonyl]-phenols erhitzt man im Schwefelsäure-Bad auf 170–180°, bis keine Ammoniak-Entwicklung mehr erfolgt. Nach dem Verreiben mit Methylalkohol und Umkristallisieren aus Benzol-Benzin bildet das Flavon weiße Krystalle vom Schmp. 108–109°.

0.1058 g Sbst.: 0.3025 g CO₂, 0.0497 g H₂O.

C₁₈H₁₄O₃. Ber. C 77.7, H 5.1. Gef. C 78.0, H 5.3.

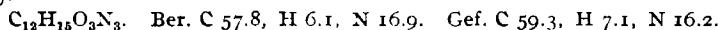
In konz. Schwefelsäure Fluoreszenz. Nach 1-stdg. Kochen mit wäßrig-alkoholischer, starker Sodalösung entsteht ein Öl, das beim Anreiben mit Methylalkohol erstarrt zum 6-Methyl-flavon, dessen Identität mit dem bekannten vom Schmp. 122° sichergestellt wurde.

¹⁵⁾ B. 33, 472 [1900]. ¹⁶⁾ vergl. Wittig, B. 58, 23 [1925].

Semicarbazone des 4-Methyl-6-acetylacetophenols

1 g 4-Methyl-6-acetylacetophenol oder 1 g 4-Methyl-6-[β -amino-crotonyl]-phenol lässt man mit 0.6 g Semicarbazid-Chlorhydrat und 0.5 g Natriumacetat in alkohol.-wässriger Lösung stehen. Nach einigen Stunden wird die farblose, pulvrig-fällige abgesaugt, mit Wasser und heißem Alkohol gewaschen. Ausbeute 0.9 g. Schmp. 190–220° unter Zersetzung.

0.1812 g Sbst.: 0.3942 g CO₂, 0.1146 g H₂O. — 0.1240 g Sbst.: 18 ccm N (20°, 746 mm).



Abgeänderte Versuchsbedingungen führten zum gleichen unreinen Semicarbazone.

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

Kocht man das unreine Semicarbazone 2 Min. mit 2-n. Natronlauge und säuert mit Essigsäure an, so scheidet sich das einheitliche Pyrazol ab, das nach dem Umfällen aus Salzsäure den Schmp. 102° besitzt. Ausbeute nahezu quantitativ. Aus Schwerbenzin graue Nadeln vom Schmp. 103–104°.

0.1390 g Sbst.: 18.7 ccm N (21°, 746 mm). — C₁₁H₁₂ON₂. Ber. N 14.9. Gef. N 14.9.

Löslich in Säuren und Laugen. Mit alkohol. Eisenchlorid dunkelblaue Färbung.

O-Acetat des 3(5)-Methyl-5(3)-[5'-methyl-2'-oxy-phenyl]-pyrazols.

2 g Pyrazol werden 3 Min. mit Essigsäure-anhydrid gekocht und nach Zugabe von Wasser abgesaugt. Aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 138–139°.

0.0950 g Sbst.: 10 ccm N (15°, 740 mm).



Diacetat des 3(5)-Methyl-5(3)-[5'-methyl-2'-oxy-phenyl]-pyrazols.

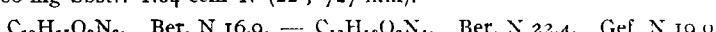
1 g O-Acetat des Pyrazols oder (direkt) 1 g des unveresterten Pyrazols verwandelt man durch 1/2-stdg. Kochen mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat in das Diacetat. Nach Zugabe von Wasser setzt sich ein erstarrendes Öl ab, das aus verd. Methylalkohol farblose Nadeln vom Schmp. 79–80° liefert.

0.1319 g Sbst.: 11.85 ccm N (18°, 758 mm). — C₁₅H₁₆O₃N₂. Ber. N 10.3. Gef. N 10.3.

3-Methyl-5-[5'-methyl-2'-oxy-phenyl]-pyrazol-1-carbonamid.

I. 0.5 g 4-Methyl-6-[α -amino- β -acetyl-vinyl]-phenol lässt man mit 0.3 g Semicarbazid-Chlorhydrat und 0.3 g Natriumacetat in alkohol.-wässriger Lösung 12 Stdn. stehen. Nach dem Auskochen mit Methylalkohol besitzen die abgeschiedenen gelblichen Krystalle den Schmp. 155–163°.

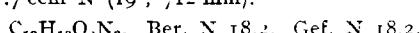
5.880 mg Sbst.: 1.04 ccm N (22°, 727 mm).



Das unreine Semicarbazone bildet beim Verreiben mit konz. Schwefelsäure das Pyrazol-carbonamid.

II. Darstellung: 4-Methyl-6-acetylacetophenol setzt sich mit 1 Mol. Semicarbazid-Chlorhydrat in alkohol.-wässriger Lösung zum Pyrazol-carbonamid um, das man durch Stehen in Natriumacetat-Lösung von der Salzsäure befreit. Aus Methylalkohol glänzende Nadeln vom Schmp. 169–170° unter Gasentwicklung.

0.1038 g Sbst.: 17.7 ccm N (19°, 712 mm).



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

1.5 g 4-Methyl-6-acetylacetophenol oder 1 g 4-Methyl-6-[β -amino-crotonyl]-phenol erwärmt man mit 1 g Phenyl-hydrazin in alkohol. Lösung 1 Stde. auf dem Wasserbade. Die abgeschiedenen Krystalle schmelzen bei 174—175°. Ausbeute 1.5 g.

0.0960 g Sbst.: 9.2 ccm N (17°, 743 mm). — C₁₇H₁₆ON₂. Ber. N 10.6. Gef. N 10.8.

B. Abkömmlinge des o-Kresols.

2-Methyl-6-[β -methylamino-crotonyl]-phenol¹⁷⁾.

1 g 2-Methyl-6-acetylacetophenol bildet mit überschüssigem Methylamin in Alkohol zunächst einen Krystallbrei, der langsam in Lösung geht. Dann scheiden sich nach 12 Stdn. gelbe Krystalle ab, die aus Methylalkohol gelbgrüne Krystalle vom Schmp. 109—110° bilden. Ausbeute 0.6 g.

0.1022 g Sbst.: 6.2 ccm N (16°, 745 mm). — C₁₂H₁₆O₂N. Ber. N 6.8. Gef. N 6.9.

2-Methyl-6-[β -anilino-crotonyl]-phenol.

Darstellung vergl. S. 1089. Gelbe Blättchen vom Schmp. 90—91°.

0.1162 g Sbst.: 5.5 ccm N (13°, 746 mm). — C₁₂H₁₆O₂N. Ber. N 5.2. Gef. N 5.5.

2-Semicarbazone-4-oxim des 2-Methyl-6-acetylacetophenols.

2 g Semicarbazone des 2-Methyl-6-acetylacetophenols¹⁸⁾ löst man in 12 ccm 2-n. Natronlauge unter Zugabe von 0.8 g Hydroxylamin-Chlorhydrat und lässt die Lösung über Nacht stehen. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure und Umkristallisieren aus Alkohol farblose Mikrokristalle vom Schmp. 198°.

0.1010 g Sbst.: 18.9 ccm N (21°, 754 mm). — C₁₂H₁₆O₃N₄. Ber. N 21.2. Gef. N 21.0.

Mit Eisenchlorid in Alkohol tiefe Blaufärbung. Beim Verreiben mit konz. Salzsäure geht das Semicarbazone-oxim langsam in Lösung. Nach 1/2-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbad und nach Zugabe von Wasser scheidet sich das α -[2-Oxy-3-methyl-phenyl]- γ -methyl-isoxazol¹⁹⁾ vom Schmp. 91° ab.

Lacton der 3-Methyl-5-[3'-methyl-2'-oxy-phenyl]-pyrazol-1-carbonsäure.

5 g Semicarbazone des 2-Methyl-6-acetylacetophenols¹⁸⁾ trägt man in eine siedende Lösung von 20 g Essigsäure-anhydrid und 5 g Natriumacetat. Nach Beruhigung der heftigen Reaktion wird die Lösung noch 2 Min. gekocht, mit Wasser versetzt und schließlich mit Soda alkalisch gemacht. Die zähe Masse liefert nach dem Waschen mit Wasser durch Dekantieren, nach dem Trocknen und Verreiben mit wenig Benzol 1 g Rückstand, der aus Methylalkohol farblose Nadeln vom Schmp. 200—201° bildet.

0.1054 g Sbst.: 0.2604 g CO₂, 0.0472 g H₂O. — 0.0706 g Sbst.: 8.3 ccm N (15°, 745 mm).

C₁₂H₁₆O₂N₂. Ber. C 67.3, H 4.7, N 13.1. Gef. C 67.4, H 5.0, N 13.4.

Unlöslich in Säuren und Laugen. Mit alkohol. Eisenchlorid nur schwache Grünfärbung.

¹⁷⁾ Das 2-Methyl-6-[β -amino-crotonyl]-phenol wurde unter 2,8-Dimethyl-3-amino-chromanon bereits B. 58, 21 [1925] beschrieben; ebenda auch die entspr. Derivate.

¹⁸⁾ B. 58, 23 [1925]. ¹⁹⁾ B. 58, 2640 [1925].

Beim Kochen in Eisessig und wenig 2-n. Salzsäure (5 Min.) oder in 2-n. Natronlauge (1 Min.) entsteht quantitativ 3(5)-Methyl-5(3)-[3'-methyl-2'-oxy-phenyl]-pyrazol²⁰⁾.

O-Acetat des 3(5)-Methyl-5(3)-[3'-methyl-2'-oxy-phenyl]-pyrazols.

I. Das benzolische Filtrat des Lactons dampft man ein und verreibt den Rückstand mit Methylalkohol; 0.5 g. Aus Alkohol lange Nadeln vom Schmp. 137.5—138°.

II. Vergl. Darstellung S. 1091.

0.1713 g Sbst.: 18.5 ccm N (10°, 740 mm). — C₁₃H₁₄O₂N₂. Ber. N 12.2. Gef. N 12.4.

Beim Kochen (1/2 Stde.) mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat bildet sich das zugehörige Diacetat vom Schmp. 62.5—63.5°.

0.1748 g Sbst.: 15.7 ccm N (9°, 747 mm). — C₁₅H₁₆O₃N₂. Ber. N 10.3. Gef. N 10.6.

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

Vergl. S. 1092. Schmp. 132.5—133°.

0.0878 g Sbst.: 8.3 ccm N (17°, 744 mm). — C₁₇H₁₆ON₂. Ber. N 10.6. Gef. N 10.7.

C. Abkömmlinge des α-Naphthols.

2-[β-Amino-crotonyl]-1-naphthol.

10 g 2-Acetylacetophenol²¹⁾ oder 2-Methyl-7,8-benzochromon²¹⁾ suspendiert man in Alkohol und lässt die mit Ammoniak gesättigte Flüssigkeit 12 Stdn. stehen. Nach Zugabe von Wasser werden die gelben Krystalle abgesaugt und aus Methylalkohol umkristallisiert. Schmp. 153—154°. Ausbeute 8 g²²⁾.

0.3195 g Sbst.: 17.7 ccm N (13°, 747 mm). — C₁₄H₁₃O₂N. Ber. N 6.2. Gef. N 6.4.

2-[β-Anilino-crotonyl]-1-naphthol.

Darstellung wie auf S. 1089. Aus Benzol-Benzin gelbe Blättchen vom Schmp. 156—157°.

0.0990 g Sbst.: 4.0 ccm N (20°, 751 mm). — C₂₀H₁₇O₂N. Ber. N 4.6. Gef. N 4.5.

D. Abkömmlinge des β-Naphthols.

1-[β-Amino-crotonyl]-2-naphthol²³⁾.

Aus 1-Acetylacetophenol²⁴⁾ durch Behandeln mit alkohol. Ammoniak. Aufarbeitung nach Schneider²³⁾.

Benzoat des 1-[β-Amino-crotonyl]-2-naphthols.

Benzoylierung nach Schneider²³⁾ führt zu Krystallen vom Schmp. 159° unt. Zers. (aus Benzol).

0.0995 g Sbst.: 0.2766 g CO₂, 0.0447 g H₂O. — 0.0900 g Sbst.: 3.6 ccm N (18°, 747 mm).

C₂₁H₁₇O₃N. Ber. C 76.1, H 5.2, N 4.2. Gef. C 75.8, H 5.0, N 4.5.

Beim Verreiben mit konz. Schwefelsäure entsteht das 2-Methyl-5,6-benzo-chromon.

²⁰⁾ B. 58, 23 [1925]. ²¹⁾ A. 446, 173 [1926].

²²⁾ Das Auftreten des Isomeren wurde nicht beobachtet.

²³⁾ Bereits von Schneider und Bode, B. 56, 1042 [1923], unter 2-Methyl-3-amino-[β-naphtho-α-chromenol-(4)] beschrieben.

²⁴⁾ A. 446, 174 [1926].

3-Acetyl-5,6-benzo-flavon.

Vorstehendes Benzoat wird im Bad auf 200° erhitzt, wobei Ammoniak entweicht. Die Schnielze liefert nach dem Verreiben mit Methylalkohol und Krystallisieren aus Alkohol Nadeln vom Schmp. 170.5—171°.

0.1194 g Sbst.: 0.3501 g CO₂, 0.0488 g H₂O.

C₂₁H₁₄O₃. Ber. C 80.2, H 4.5. Gef. C 80.0, H 4.6.

2-Methoxy-1-acetylacetophenon.

Zu 4 g 2-Methoxy-1-acetylacetophenon²⁵⁾ in 5 g Essigester fügt man 0.55 g Natrium-Draht. Nach dem Nachlassen der stürmischen Reaktion wird das Kondensat noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, mit Essigsäure zersetzt und der ätherische Auszug mit Natronlauge durchgeschüttelt, wobei das Diketon in die Lauge hineingeht. Das nach dem Ansäuern abgeschiedene Öl erstarrt und liefert aus Methylalkohol kleine Krystalle vom Schmp. 70—71°.

0.0986 g Sbst.: 0.2684 g CO₂, 0.0486 g H₂O.

C₁₅H₁₄O₃. Ber. C 74.4, H 5.8. Gef. C 74.2, H 5.5.

Nach 12-stdg. Stehen des Diketons in ammoniakalischem Alkohol entsteht der Methyläther des 1-[β-Amino-crotonyl]-2-naphthols²⁶⁾.

3(5)-Methyl-5(3)-[2'-oxy-naphthyl]-pyrazol.

0.5 g 1-[β-Amino-crotonyl]-2-naphthol²⁷⁾ lässt man mit 0.3 g Semicarbazid-Chlorhydrat und 0.3 g Natriumacetat in alkohol.-wässriger Lösung 8 Tage stehen. Nach Zugabe von Wasser werden die abgeschiedenen Krystalle abgesaugt und mit Natronlauge ausgezogen. Rückstand 0.4 g 2-Methyl-5,6-benzo-chromon. Das Filtrat liefert nach dem Ansäuern mit Essigsäure eine geringe Menge des Pyrazols. Aus Benzol-Benzin kleine Nadeln vom Schmp. 144—145°.

5.580 mg Sbst.: 0.645 ccm N (17°, 730 mm). — C₁₄H₁₂ON₂. Ber. N 12.5. Gef. N 12.8.

Löslich in Laugen und Mineralsäuren. Mit alkohol. Eisenchlorid blau-grüne Färbung.

Marburg, Chem. Institut d. Universität.

196. Herman A. Bruson: Über die Polymerisation des Indens. Das Tetra-Inden.

(Eingegangen am 2. April 1927.)

Die Polymerisation des Indens ist schon mehrfach bearbeitet worden. Krämer und Spilker¹⁾ erhielten durch Behandeln einer 20-proz. Inden-Lösung in Benzol oder Äther mit 15—20 Proz. konz. Schwefelsäure ein hochmolekulares, harzartiges Para-Inden.

Weger²⁾ erwähnt ein tetramolekulares Inden, das er durch Schütteln von Inden mit einigen Prozenten konz. Schwefelsäure erhalten hat,

²⁵⁾ B. 54, 712 [1921]. ²⁶⁾ B. 56, 1042 [1923].

²⁷⁾ 1-Acetylacetophenon bleibt gegenüber Semicarbazid in alkalischer Lösung unverändert, in neutraler Lösung bildet es quantitativ 2-Methyl-5,6-benzo-chromon.

¹⁾ B. 23, 3278 [1890], 33, 2260 [1900].

²⁾ Ztschr. angew. Chem. 22, 344 [1909]. — Weger und Billmann, B. 36, 644 [1903].