

dann der Werth der Affinität zwischen ca. 2a und ca. 2b eingeschlossen. Oder, wie oben in Zahlen: wenn der Affinitätswerth einwerthiger Atome und Gruppen zwischen 80 und 90 liegt, so liegt vielleicht der Affinitätswerth der zweiwerthigen zwischen 160 und 170 u. s. w. Ein Atom mit z. B. der Kraft 170 vermag 2 Atome von je der Kraft 80 zu fesseln und behält noch die disponible Affinität 10 übrig; bindet es dagegen 2 Atome von je der Kraft 90, so besitzen nun diese beiden, oder besitzt eines derselben die noch disponible Affinität (vom Werthe 10), welche, wie bereits in den Berichten IX, 1394, erwähnt ist, möglicher Weise zu Molekularverbindungen Veranlassung giebt, Cohäsion und Löslichkeit bedingt, die bald saure, bald alkalische Reaction sogenannter neutraler Salze (z. B.  $\text{PO}_4 \text{Na}_3$ ) verursacht u. s. w.

Lässt man obige Annahmen gelten, so ist auch nicht einzusehen, warum nur die Kraft mehrwerthiger und nicht gleichfalls diejenige einwerthiger Atome der Theilung fähig sein soll; vielmehr kann man alsdann recht wohl begreifen, dass einwerthige Atome oder Gruppen X und Y sich zu  $\text{X}_2\text{Y}$ ,  $\text{XY}_2$  u. s. w. zu vereinigen vermögen und wir haben vielleicht in  $\text{JCl}_3$ ,  $\text{KHFH}$  und ähnlichen Substanzen Verbindungen dieser Art vor uns; es ist dann auch die Möglichkeit gegeben, dass in einer Verbindung von z. B. der Formel  $\text{C}_2\text{X}_4\text{O}$  unter Umständen jedes X mit jedem C in Verbindung stehen und so vielleicht eine labile Modifikation zu Stande kommen könne; und es ist denkbar, dass, um noch ein Beispiel anzuführen, im Benzol jedes Kohlenstoffatom die Kraft, die ihm nach Bindung eines Wasserstoffatoms bleibt, gleichmässig auf die beiden benachbarten Kohlenstoffatome vertheile.

Vielleicht erscheinen diese Betrachtungen als sehr überflüssige, oder als viel zu weitgehende; aber ich glaube, dass man doch auf solche oder ähnliche Anschauungen zurückgreifen müssen, wenn sich die Zahl der „Umlagerungen“, der labilen Modifikationen und physikalischen Isomeren noch vermehrt, und wenn man den „Einfluss der Stellung und der benachbarten Moleküle“ noch genauer studirt haben wird.

### 153. C. Lorenz: Ueber Abkömmlinge des Piperonals.

[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. CCCCL; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.]

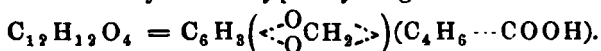
Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> habe ich nachgewiesen, dass die Methylenkaffeesäure und die Methylenalphahomokaffeesäure sich unschwer durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid, resp. Propionsäureanhydrid auf ein Gemisch von Piperonal und Natriumacetat erhalten lassen,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 756.

und gleichzeitig die diesen Säuren entsprechenden Hydrosäuren beschrieben. Bei dieser Gelegenheit habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass bei Digestion eines Gemisches aus Piperonal, Natriumacetat und dem Anhydrid der normalen Buttersäure eine Säure entstehen müsse, deren Bruttoformel mit der der Hydropiperinsäure zusammenfällt. Letztere steht zu dem Piperonal ebenfalls in sehr naher Beziehung und ist zuerst von Foster<sup>1)</sup>, später von Fittig und Mielck<sup>2)</sup> untersucht worden.

Um zu ermitteln, ob auf dem angegebenen Wege eine mit der Hydropiperinsäure identische oder damit isomere Säure sich bildet, habe ich die Einwirkung von Buttersäureanhydrid auf mit Natriumacetat vermisches Piperonal näher untersucht.

#### Methylendioxyphenylangelicasäure.



Dieselbe entsteht, wenn man ein Gemenge aus 5 Theilen Piperonal, 3 Theilen Natriumacetat und 8 Theilen Buttersäureanhydrid in einem mit Kühler versehenen Kolben sechs Stunden im Sieden erhält. Die beim Erkalten zu einem braunen Krystallkuchen erstarrende Masse löst sich in heissem Wasser zu einer trüben Flüssigkeit, die mit Aether ausgeschüttelt wird. Den ätherischen Auszug behandelt man mit einer Lösung von Natriumcarbonat. Durch Salzsäure wird aus letzterer die gebildete Methylendioxyphenylangelicasäure in Gestalt weisser, krystallinischer Flocken gefällt.

Die neue Säure ist in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol habe ich sie zuweilen in langen, verfilzten Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt nicht genau zu bestimmen war. Die Säure begann bereits bei 120° sich zusammenzuziehen, während die letzten Antheile derselben erst gegen 160° niederschmolzen.

Bei der Elementaranalyse der Verbindung wurden die folgenden Zahlen erhalten:

	Theorie		Versuch
C <sub>12</sub>	144	65.46	64.98
H <sub>12</sub>	12	5.45	6.41
O <sub>4</sub>	64	29.09	—
	220	100.00	

Wie ersichtlich, stimmen dieselben nur annähernd mit den von der Theorie geforderten Werthen überein.

Das nachstehende, bei der Analyse des Silbersalzes der Säure erhaltene Resultat:

<sup>1)</sup> Foster, Ann. Chem. Pharm. CXXIV, 115.

<sup>2)</sup> Fittig und Mielck, Ann. Chem. Pharm. CLII, 56.

Berechnet für $C_{12}H_{11}AgO_4$	Gefunden
Ag 33.03 pCt.	32.86 pCt.

lässt gleichwohl keinen Zweifel darüber, dass die neue Säure nach der eben angeführten Formel zusammengesetzt ist.

#### Methylenedioxyphenylvaleriansäure.

Durch Behandlung mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung wird die Methylenedioxyphenylangelicasäure in eine Hydrosäure verwandelt, welche ich bis jetzt noch nicht in eine für die Analyse geeignete Form habe bringen können. Diese Hydrosäure wurde stets als ein Oel von stark sauren Eigenschaften erhalten; sie kann ihrer Bildungsweise nach nicht wohl etwas anderes als die der Methylenedioxyphenylangelicasäure entsprechende Methylenedioxyphenylvaleriansäure sein, weshalb ich den letzteren Namen bereits in der Ueberschrift gebraucht habe.

Die Hydropiperinsäure und die Methylenedioxyphenylangelicasäure sind, wie schon bemerkt, nach derselben Bruttoformel zusammengesetzt; beide sind durch Oxydation schliesslich in Piperonal resp. Piperonylsäure überzuführen; in den Molecülen beider muss daher ein Piperonylsäurerest:  $C_6H_5(\text{---}\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{---})CH_2$  angenommen werden. Die beiden Verbindungen besitzen gleichwohl durchaus verschiedene Eigenschaften und sind mithin nur isomer und nicht identisch.

In der früheren Abhandlung habe ich darauf hingewiesen, dass im chemischen Verhalten und den physikalischen Eigenschaften die Piperinsäure weit mehr als die Hydropiperinsäure mit der Methylenkaffeesäure, das ist der Methylenedioxyphenylacrylsäure und der Methylenalphahomokaffeesäure, das ist der Methylenedioxyphenylmethacrylsäure übereinstimmt, obschon man nach den vorliegenden Untersuchungen in der Kohlenstoffseitenkette der Piperinsäure zwei doppelte Bindungen, und in den Kohlenstoffseitenketten der genannten übrigen drei Säuren in gleicher Weise nur je eine doppelte Bindung annehmen muss. Da ausserdem unter der Einwirkung von Natriumamalgam die Piperinsäure in alkalischer Lösung nur zwei, und nicht vier Wasserstoffatome addirt, erschien es mir wichtig, beide Verbindungen einer erneuten Untersuchung zu unterwerfen. Dabei bin ich jedoch im Allgemeinen zu genau denselben Resultaten, wie Strecker <sup>1)</sup>, Foster <sup>2)</sup> und Fittig <sup>3)</sup> gelangt, welche Forscher früher über diese Verbindungen gearbeitet haben. Den Schmelzpunkt der

<sup>1)</sup> Strecker, Ann. Chem. Pharm. CV, 317 und CXVIII, 280.

<sup>2)</sup> Foster, ibid. CXXIV, 115.

<sup>3)</sup> Fittig und Mielck, ibid. CLII, 25; CLXXII, 184, Fittig und Remsen, ibid. CLIX, 129.

Piperinsäure habe auch ich bei 216—217°, den der Hydropiperinsäure, welcher verschieden angegeben wird, bei 75—76° gefunden. Die nachfolgenden, bei der Elementaranalyse der Piperinsäure und der Hydropiperinsäure gefundenen Werthe zeigen von Neuem, dass über die Anzahl der in den Moleculen beider Säuren vorhandenen Wasserstoffatome Zweifel nicht wohl obwalten können.

Elementaranalyse der Piperinsäure:

	Theorie		Versuch
C <sub>12</sub>	144	66.06	65.84
H <sub>10</sub>	10	4.58	4.80
O <sub>4</sub>	64	29.36	—
	218	100.00	

Elementaranalyse der Hydropiperinsäure:

	Theorie		Versuch
C <sub>12</sub>	144	65.46	65.31
H <sub>12</sub>	12	5.45	5.74
O <sub>4</sub>	64	29.09	—
	220	100.00	

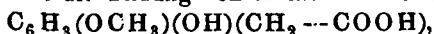
Mit der obigen Formel der Hydropiperinsäure stimmt auch das nachstehende bei der Analyse ihres Silbersalzes erhaltene Resultat genau überein:

	Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> AgO <sub>4</sub>	Geunden
Ag	33.03 pCt.	33.11 pCt.

Durch die Einwirkung oxydirender Agentien ist die Piperinsäure:

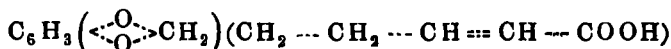
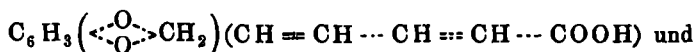
C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> ( $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{---} \end{array}$ CH<sub>2</sub>)(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>·COOH) nur ausserordentlich schwierig

in Piperonylsäure, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> ( $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{---} \end{array}$ CH<sub>2</sub>)COOH, umzuwandeln; es bildet sich dabei aber immer Piperonal, das ist der Aldehyd der Pyperonylsäure in wechselnden Mengen. Obschon ich nun bei meinen Versuchen von sehr grossen Mengen reiner Piperinsäure ausgegangen bin, habe ich doch in keinem Falle durch eine partielle Aboxydation der Seitenkette der Piperinsäure entstandene Körper, welche als Zwischenproducte zwischen der Piperonylsäure und der Piperinsäure zu betrachten sein würden, beobachtet, während analog zusammengesetzte Verbindungen unter gleichen Bedingungen bei der Aboxydation von anderen aromatischen Körpern mit ungesättigten Seitenketten, wie Herr Tiemann mir mittheilt, im hiesigen Laboratorium stets aufgefunden worden sind. Ich brauche nur an die Bildung von Homovanillinsäure:



bei der Oxydation des Eugenols: C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)(OH)(CH=CH---CH<sub>3</sub>), der Ferulasäure: C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)(OH)(CH=CH---COOH) u. s. w. zu erinnern. Dieser Umstand, sowie die bereits betonte Anlagerung von nur zwei Wasserstoffatomen an die Piperinsäure bei der Ein-

wirkung von Natriumamalgam auf eine alkalische Lösung derselben, scheinen darauf hinzudeuten, dass die Kohlenstoffatome in der Seitenkette der Piperinsäure und Hydropiperinsäure nicht, wie dies Fittig annimmt, in der durch die Formeln:



resp.  $C_6H_3 \left( \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{CH}_2 \right) (\text{CH} = \text{CH} \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{COOH})$

veranschaulichten, sondern in anderer Weise angeordnet sind.

Ueber die Constitution der mit der Hydropiperinsäure isomeren Methylendioxyphenylangelicasäure, sowie die der daraus entstehenden Methylendioxyphenylvaleriansäure kann man dagegen nach der von A. Baeyer <sup>1)</sup> ausgeführten Untersuchung der Phenylangelicasäure und Phenylvaleriansäure kaum noch im Zweifel sein.

Für die von mir dargestellte Methylendioxyphenylangelicasäure ist danach die Formel:  $C_6H_3 \left( \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{CH}_2 \right) (\text{CH} = \text{C} \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{array})$  und für die von mir beschriebene Methylendioxyphenylvaleriansäure die Formel:  $C_6H_3 \left( \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{CH}_2 \right) (\text{CH}_2 \cdots \text{CH} \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{array})$  anzunehmen.

Um meinerseits zur Charakterisirung der mit einander nahe verwandten vier Verbindungen: Piperinsäure, Hydropiperinsäure, Methylendioxyphenylangelicasäure und Methylendioxyphenylvaleriansäure beizutragen, habe ich das Verhalten derselben zu Reagentien in einer Tabelle zusammengestellt.

In wässrigen Lösungen der neutralen Ammoniaksalze der bezeichneten Säuren werden durch die angeführten Reagentien die umstehend verzeichneten Reactionen hervorgerufen.

Das natürliche Vorkommen von Verbindungen, welche zu dem Piperonal in naher Beziehung stehen, fordert dazu auf, die Derivate dieses Körpers genauer zu studiren, und habe ich daher auf diesen Aldehyd eine Reihe von Reactionen angewandt, welche für die Aldehyde im Allgemeinen charakteristisch sind.

Zunächst habe ich constatirt, dass beim Schütteln der alkoholischen Lösung des Piperonals mit Natriumbisulfit eine schwer lösliche, weisse Verbindung entsteht, welche durch Säuren und Alkalien unter Freiwerden von Piperonal zersetzt wird.

Mit einer durch schweflige Säure entfärbten Rosanilinlösung behandelt, giebt das Piperonal zunächst einen tiefgelben Farbstoff, der

<sup>1)</sup> A. Baeyer und Jackson, diese Berichte XIII, 115.

Reagentien	Piperinsäure, $C_{12}H_{10}O_4$ Schmelzpunkt 216—217°	Hydropiperin- säure, $C_{12}H_{12}O_4$ , Schmelzpunkt 75—76°	Methylenedioxy- phenylangelica- säure, $C_{12}H_{12}O_4$ , Schmelzp. nicht genau zu be- stimmen	Methylenedioxy- pnylvaleriansäure, bei gewöhnlicher Temperatur ölig
Calcium- chlorid	weisses flocki- ges, in der Hitze unlös- liches Salz	keine Fällung	weisses, kry- stallinisches, in heissem Wasser lösliches Salz	weisses, in heissem Wasser schwer lös- liches Salz
Bariumchlorid	weisser, kry- stallinischer, in heissem Was- ser löslicher Niederschlag	ebenso	ebenso	ebenso
Zinksulfat	gelbes, schwer- lösliches Salz	gelbes, schwer- lösliches Salz	weisses, kry- stallinisches, in heissem Wasser schwer lösliches Salz	weisses, kristallini- sches, in heissem Wasser schwer lös- liches Salz
Knpfersulfat	grünlichblauer, in Wasser etwas löslicher, in Ammoniak mit blauer Farbe löslicher Nieder- schlag	grünes, kry- stallinisches, in Wasser schwerlösliches, in überschüssi- gem Ammoniak mit grüner Farbe lösliches Salz	grünes, käsiges, in Ammoniak mit blauer Farbe lösliches Salz	blaugrünes, kristalli- nisches, in Wasser schwer, in Ammoniak mit tiefblauer Farbe lösliches Salz
Silbernitrat		weisses, am Lichte leicht sich schwärzen- des Salz, wel- ches sich mit Ammoniak leicht zersetzt	weisses, käsiges, beim Umkry- stallisiren sich zersetzendes Salz	weisses, käsiges, be- ständiges, in über- schüssigem Ammoniak lösliches Salz
Bleiacetat		gelblicher, kry- stallinischer, in Essigsäure leicht löslicher Niederschlag	weisser, in Essigsäure nicht löslicher Nieder- schlag	weisses, in Essigsäure schwer lösliches Salz
Concentrirte Schwefelsäure und die freien Säuren geben	braunrothe Lö- sung, beim Er- hitzen tritt Ver- kohlung ein	kirschrothe Lösung	erst beim Er- wärmen kirsch- rothe Lösung	kirschrothe Lösung.

in sehr kurzer Zeit durch immer dunklere Nüancen sich in einen blutrothen verwandelt <sup>1)</sup>.

Ebenso wie der Methylaldehyd durch Schwefelwasserstoff in Sulfaldehyd umgewandelt wird, entsteht unter gleichen Bedingungen auch aus dem Piperonal ein Sulfoderivat, dessen Bildung sich durch das Auftreten des bekannten widerlichen Geruchs der Sulfaldehyde zu erkennen giebt, das sich aber von beigemengtem Schwefel nicht trennen liess und aus diesem Grunde in eine für die Analyse geeignete Form nicht gebracht werden konnte.

### Condensationsproducte aus Piperonal und Ammoniak.

#### Erstes Condensationsproduct.

Wenn man Piperonal mit alkoholischem Ammoniak bei Gegenwart von etwas Blausäure digerirt, so scheiden sich gut ausgebildete schiefe Prismen aus, welche bei 213° schmelzen, in Alkohol, Aether und Eisessig unlöslich sind und sich gegen Säuren und Basen im Allgemeinen durchaus indifferent verhalten. Die Substanz ist stickstoffhaltig und nach der damit angestellten Elementaranalyse nach der Formel  $C_{24}H_{18}N_2O_6$  zusammengesetzt:

	Theorie		Versuch
$C_{24}$	288	66.98	66.62
$H_{18}$	18	4.19	4.48
$N_2$	28	6.51	—
$O_6$	96	22.32	—
	430	100.00	

Sie hat sich daher aus Piperonal und Ammoniak nach der Gleichung:  $3(C_8H_6O_3) + 2(H_3N) = 3(H_2O) + C_{24}H_{18}N_2O_6$  gebildet.

Es ist mir bis jetzt nicht gelungen, diese Verbindung bei vollständigem Ausschluss von Blausäure, deren Betheiligung an der Reaction aus obiger Gleichung nicht ersichtlich ist, zu erhalten. Bei Abwesenheit von Blausäure bildete sich stets ein Condensations-

<sup>1)</sup> Auf die Wichtigkeit dieser von H. Schiff (Ann. Chem. Pharm. CXL, 181) aufgefundenen, von H. Caro weiter studirten Reaction hat V. Meyer (diese Berichte XIII, 2848) neuerdings wieder aufmerksam gemacht. Die Versuche des Hrn. Caro, von welchen derselbe seiner Zeit auch mich gütigst in Kenntniss gesetzt hat, haben mich bereits vor mehreren Jahren veranlasst, die fragliche Reaction etwas eingehender zu prüfen. Dabei hat sich jedoch herausgestellt, dass einerseits eine ganze Reihe von Ketonen, z. B. Aceton, Acetophenon u. s. w., in der Kälte in einer durch schweflige Säure entfärbten Rosanilinlösung ebenfalls Farbenercheinungen, wenn auch etwas träge, hervorrufen, und dass andererseits viele Aldehyde, darunter namentlich aromatische Oxyaldehyde, die betreffende Lösung ebenso langsam wie manche Ketone färben. Die Rosanilinsulfid-*Reaction* ist demnach nicht ausschliesslich für Aldehyde charakteristisch und erscheint namentlich ungeeignet zur Entscheidung der Frage, ob in irgend einer Verbindung ein Aldehyd- oder ein Keton-Rest angenommen werden muss.

product von etwas abweichenden Eigenschaften, welches ich in dem folgenden Abschnitte beschrieben habe.

### Zweites Condensationsproduct.

Digerirt man Piperonal mit gesättigter alkoholischer Ammoniaklösung mehrere Stunden in einer verschlossenen Flasche, schliesslich unter Zusatz von etwas Aether, bei 60—70°, so scheiden sich beim Erkalten gelbe Krystalle aus, welche in Wasser und Aether unlöslich sind, von heissem Alkohole aber aufgenommen werden und sich aus verdünntem Alkohole umkrystallisiren lassen. Man erhält die Verbindung so in grossen Nadeln, welche bei 172° schmelzen. Die angestellte Elementaranalyse führte wiederum zu der Formel:  $C_{24}H_{18}N_2O_6$ . Der Körper ist daher ebenfalls ein aus drei Molecülen Piperonal und zwei Molecülen Ammoniak unter Austritt von drei Molecülen Wasser entstandenes Condensationsproduct.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
$C_{24}$	288	66.98	—	66.78
$H_{18}$	18	4.19	—	4.64
$N_2$	28	6.51	6.42	—
$O_6$	96	22.32	—	—
	430	100.00.		

Die Substanz zeigt keine deutlich ausgesprochenen basischen Eigenschaften, sie ist in Salzsäure unlöslich und wird von Eisessig beim Erwärmen unter Rückbildung von Piperonal zersetzt.

Die soeben beschriebenen beiden Condensationsproducte stehen zu dem Piperonal voraussichtlich in gleicher Beziehung, wie das Hydrobenzamid und das Amarin zu dem Benzaldehyd. Meine bisherigen Versuche lassen es jedoch unentschieden, welcher der beiden beschriebenen Körper der condensirtere oder weniger condensirte ist.

### Condensationsproduct aus Anilin und Piperonal.

Wie die übrigen aromatischen Aldehyde<sup>1)</sup> geht auch das Piperonal mit dem Anilin eine Verbindung ein. Behufs Darstellung derselben werden gleiche Molecüle von Piperonal und Anilin erwärmt, bis das erstere anfängt, zu sublimiren. Ueberlässt man die erkaltete homogene Masse längere Zeit sich selbst oder reibt man dieselbe mit einem Glasstabe, so erstarrt sie zu gelblich weissen, strahlenförmig von einem Mittelpunkte ausgehenden Nadeln, welche am besten durch Umkrystallisation aus Ligroïn zu reinigen sind und so vollständig farblos erhalten werden. Die reine Verbindung schmilzt bei 65° und

<sup>1)</sup> Siehe Schiff, Ann. Chem. Pharm. CXXXI, 118.



ist, wie die nachstehenden bei der Analyse derselben erhaltenen Zahlen zeigen, nach der Formel:  $C_{14}H_{11}NO_2$  zusammengesetzt und mithin aus einem Molecül Piperonal und einem Molecül Anilin unter Austritt von einem Molecül Wasser entstanden.

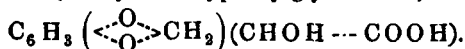
## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
$C_{14}$	168	74.67	74.66	—
$H_{11}$	11	4.89	5.21	—
N	14	6.22	—	6.02
$O_2$	32	14.22	—	—
	225	100.00.		

Säuren zersetzen die Verbindung unter Gelbfärbung.

Methylendioxymandelsäure.

(Methylendioxyphenylglycolsäure.)



Behufs Darstellung derselben wurden 5 Theile Piperonal mit 5.3 Theilen siebenzehnpcentiger Blausäure in einer auf Druck geprüften Selterwasserflasche sechs Stunden bei 60—70° digerirt. Das entstandene ölige Cyanhydrin, welches fast nicht mehr nach Blausäure roch, befreite ich durch Waschen mit Wasser völlig von derselben und verseifte es nach Zusatz von Alkohol durch Kochen mit Salzsäure. Die dabei resultirende Lösung wurde wiederholt mit Aether geschüttelt, nahezu zur Trockne verdampft und der salmiakhaltige Rückstand nochmals mit Aether ausgezogen. Die vereinigten ätherischen Auszüge hinterliessen beim Verdunsten eine braune schmierige Masse, welche sich beim Erwärmen unter Zurücklassung eines braunen Harzes löste. Bei dem Verdunsten im luftverdünnten Raum schied sich nach längerer Zeit die Methylendioxymandelsäure in körnigen, schwach roth gefärbten Krystallen aus. Die Verbindung ist ungemein leicht zersetzlich, verharzt bereits beim Kochen ihrer wässrigen Lösung, ist aber eine starke Säure, welche Alkalicarbonate unter Aufbrausen zersetzt.

Sie schmolz bei wiederholtem Umkrystallisiren constant bei 152 bis 153°

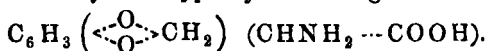
## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch.		
			I.	II.	III.
$C_9$	108	55.10	54.96	55.15	—
$H_8$	8	4.08	4.63	4.67	4.3
$O_5$	80	40.82	—	—	—
	196	100.00.			

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Methylendioxymandelsäure mit violetter Farbe auf, indem stets ein Theil der Verbindung verkohlt. Eine weit stärkere resp. vollständige Verkohlung tritt ein, sobald man Wasser hinzufügt.

In einer mit Ammoniak neutralisirten wässrigen Lösung der Säure bringen Bariumchlorid, Calciumchlorid, Bleiacetat und Kupfersulfat keine Niederschläge hervor. Zinksulfat fällt aus dieser Lösung ein gelblich weisses, voluminöses Zinksalz, und auf Zusatz von Silbernitrat scheidet sich ein weisses, an der Luft schnell schwarz werdendes Silbersalz aus.

Methylendioxyphenylamidoessigsäure.



F. Tiemann<sup>1)</sup> hat gezeigt, dass nach der allgemeinen Formel:  $\text{R---CH} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{---} \quad \text{CN} \end{array}$  zusammengesetzte Amidonitrile unschwer durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf die Cyanhydrine der Aldehyde gewonnen werden können.

Ich habe mich dieses Verfahrens bedient, um das Piperonal zunächst in ein solches Amidonitril umzuwandeln, aus welchem durch Verseifung der Cyangruppe die correspondirende Amidosäure dargestellt wurde.

Dem Producte der Reaction von alkoholischem Ammoniak auf die äquivalente Menge vom Cyanhydrin des Piperonals wurde verdünnte Salzsäure so lange zugesetzt, als dadurch keine dauernde Trübung entstand. Nachdem dann das gebildete Amidonitril behufs Verseifung längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt worden, wurde der Alkohol schliesslich verjagt und die saure wässrige Lösung von ausgeschiedenen harzigen Zersetzungsproducten abfiltrirt. Der Rückstand, welchen dieses Filtrat beim Verdampfen auf dem Wasserbade hinterliess, wurde unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure in wenig Wasser aufgenommen, und aus der filtrirten wässrigen Lösung die gebildete Amidosäure durch vorsichtiges Versetzen mit Ammoniak gefällt. Durch Eindampfen der vom Niederschlage getrennten Flüssigkeit und behutsamen Zusatz von Essigsäure zu der concentrirten Lösung lassen sich noch weitere Mengen der Amidosäure gewinnen.

Die rohe Amidosäure löst sich mit gelber Farbe in Ammoniak; aus dieser Lösung sind die noch vorhandenen färbenden Verunreinigungen durch wenige Tropfen Bleiacetatlösung zu entfernen. Ueberschüssiges Bleiacetat wird aus der vom schmutzigen Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffgas gefällt und etwa gebildetes Schwefelammonium durch Erhitzen der vom Schwefelblei

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 381.

getrennten Lösung zersetzt. Nachdem endlich auch vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt worden, kann man die reine Amidosäure durch Essigsäure fällen.

Man erhält sie so in Gestalt weisser Nadeln, welche bei  $210^{\circ}$  schmelzen.

Das nachfolgend verzeichnete Resultat der Bestimmung des Stickstoffs in der Amidosäure zeigt, dass ich es mit einer reinen Substanz zu thun hatte.

Berechnet für $C_9H_9NO_4$	Gefunden
N 7.19 pCt.	7.23 pCt.

Die Säure ist selbst in heissem Wasser schwer löslich, in Alkohol und Aether nahezu unlöslich. Sie löst sich dagegen leicht sowohl in Säuren als auch in Basen auf. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit fleischrother Farbe; beim Erhitzen wird die Lösung braun, Zusatz von Wasser stellt dann die ursprüngliche Farbe wieder her.

In einer Auflösung von Methylendioxyphenylamidoessigsäure in wenig überschüssigem Ammoniak erzeugt Bariumchlorid einen amorphen, weissen, selbst in vielem heissem Wasser schwer löslichen, Calciumchlorid einen ebenfalls weissen, amorphen, jedoch in heissem Wasser leicht löslichen Niederschlag. Das auf gleiche Weise erhaltene Bleisalz ist eine amorphe, in heissem Wasser lösliche, das Zinksalz eine weisse, flockige, in Wasser unlösliche Masse. Kupfersulfat giebt ein blaues, beim Kochen grün werdendes, in heissem Wasser unlösliches Kupfersalz, welches in Ammoniak mit blauer Farbe sich löst. Das Magnesiumsalz der Amidosäure ist löslich; Eisenoxydsalze endlich erzeugen in einer Auflösung des Ammoniaksalzes eine grüne, Eisenoxydsalze eine orangefarbige Fällung.

#### 154. C. Liebermann und G. Tobias: Ueber die Synthese der Homologen des Anthracens.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

(Eingegangen am 1. April.)

Bei einer unserer zahlreichen Darstellungen von Amyloxanthranol, bei welcher wir die Mengen der reagirenden Substanzen und die Reaktionsart unserer Meinung nach nur unwesentlich variirt hatten, erhielten wir ein vom Amyloxanthranol verschiedenes Endprodukt. Der alkoholische Auszug, welcher das Letztere enthalten sollte, wurde zwar durch Wasser ölig gefällt, das Oel erstarrte aber nicht alsbald wie früher, sondern blieb lange Zeit schmierig bis es endlich halbfest wurde und durch Abpressen gereinigt werden konnte. In Petroleum-