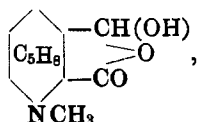


darstellt. Vielleicht ist die Cocayloxyessigsäure von Einhorn die Methylverbindung,



dieser Säure. Auch in dieser Richtung hoffe ich bald einige weitere Aufklärungen zu erlangen.

Bei der vorstehenden Arbeit bin ich von den HHrn. Dr. Sachse und A. Hartmann aufs Beste unterstützt worden, wofür ich denselben an dieser Stelle meinen Dank sage.

Organ. Labor. d. Techn. Hochschule zu Berlin.

108. F. Haber; Ueber einige Derivate des Piperonals.

(Eingegangen am 25. Februar.)

Im Anschluss an die in Gemeinschaft mit Hrn. Professor Liebermann mitgetheilte Ueberführung des *o*-Nitropiperonals in Bidioxy-methylenindigo¹⁾, habe ich einige weitere Derivate des Piperonals untersucht.

Dipiperonylacrylsäureketon, $(\text{CH}_2\text{O}_2=\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH})_2\text{CO}$.²⁾

2.4 g Piperonal wurden mit 2 g Aceton und 25 ccm 1 $\frac{1}{2}$ procentiger Natronlange kurze Zeit geschüttelt und dann sich selbst überlassen. Allmählich schied sich ein bald erstarrendes Oel ab, das nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol sehr feine gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 185^o bildete.

	Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_3$	Gefunden
C	70.81	71.17 pCt.
H	4.35	4.94 »

Das Keton ist in Ligroin und in Wasser unlöslich, in Alkohol ziemlich schwer, leicht in Chloroform und Aceton löslich.

Concentrirte Schwefelsäure wird durch Spuren der Substanz intensiv blau gefärbt. Die Farbe geht allmählich in violettroth über.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1566.

²⁾ Der Kürze wegen habe ich für den Rest $\text{CH}_2\text{O}_2=\text{C}_6\text{H}_5-$ nach einem brieflichen Vorschlage von Hrn. W. Perkin jun. die Bezeichnung Piperonyl gewählt.

Mit Phenylhydrazin bildet das Keton eine rothe, ölige Substanz, die beim Umkrystallisiren wieder in Phenylhydrazin und Keton zerfällt. Auch ein Oxim konnte nicht gewonnen werden.

Dinitrodipiperonylacrylsäureketon,
 $[\text{CH}_2\text{O}_2=\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)\text{CH}=\text{CH}]_2\text{CO}$.

Das Dipiperonylacrylsäureketon wird in Eisessiglösung mit dem $1\frac{1}{2}$ fachen der theoretischen Menge an rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1.48) versetzt. Die Farbe der Lösung geht von schwarzroth in goldroth über und bei geeigneter Concentration krystallisirt das nitrite Keton theilweise bei längerem Stehen aus. Durch Ausgiessen auf Eis und Umkrystallisiren aus Aceton gewinnt man das Nitroproduct in gelben Nadeln, die in Alkohol schwer, in Aceton und Eisessig mässig löslich sind und unter starker Zersetzung gegen 218° schmelzen.

Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_9\text{N}_2$	Gefunden
N 6.63	6.50 pCt.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit schön rothvioletter, sehr vergänglicher Farbe.

Piperonylacrylsäuremethylketon,
 $\text{CH}_2\text{O}_2=\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COCH}_3$.

18.5 g Piperonal wurden mit einer Mischung von 85 ccm Aceton, 30 ccm Wasser und 3 ccm 25 procentiger Natronlauge kurze Zeit geschüttelt und dann bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen.

Es scheiden sich allmählich grosse Mengen gelber Krystalle ab. Durch Wasserzusatz fällt man die noch im Aceton gelösten Antheile des Condensationsproductes. Man erhält so in annähernd quantitativer Ausbeute Piperonylacrylsäuremethylketon. Daneben entstehen meist geringe Mengen des Dipiperonylacrylsäureketons, beim Operiren in der Wärme aber und unter Anwendung von Kalilauge statt Natronlauge bis 50 pCt. Das Piperonylacrylsäuremethylketon lässt sich vermöge seiner viel grösseren Löslichkeit in Alkohol vom Dipiperonylacrylsäureketon leicht trennen. Es bildet mehrere Millimeter lange, gelbe, nadelförmige Krystalle von prismatischer Ausbildung vom Schmelzpunkt 107° . Die Krystalle sind begrenzt durch ein Doma und ein Klinopinakoïd. Unter gekreuzten Nicols beträgt die Auslöschungsschiefe 33° gegen die Längsrichtung des Prismas. Die Substanz ist in kaltem Wasser und kaltem Petroläther unlöslich, in der Wärme in beiden etwas löslich. In Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton ist sie leicht löslich. Sie schmilzt in kochendem Wasser zu einem gelben Oel, das sich in sehr viel heissem Wasser löst und beim Erkalten daraus unverändert krystallisirt.

Ber. für $C_{11}O_3H_{10}$		Gefunden	
C	69.42	69.69	69.12 pCt.
H	5.26	5.49	5.70 »

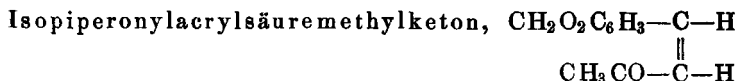
Schmilzt man indessen das Keton in einer zur Lösung unzureichenden Menge siedenden Wassers und filtrirt rasch vom aufschwimmenden Oel ab, so scheiden sich aus dem Filtrat feine, fast weisse Krystalle ab, die nach einmaliger Wiederholung der Operation silberweiss sind, bei 111° schmelzen, sich unverändert aus den üblichen Lösungsmitteln, in denen sie übrigens leicht löslich sind, umkrystallisieren lassen und unter dem Mikroskop als fiederartige Krystallgerippe erscheinen, deren beiderseitige Fiedern sich in Zwillingstellung zu der Symmetrieebene befinden. Die Auslöschungsschiefe der einzelnen Individuen liess sich auf ca. 40° bestimmen.

Bei sehr rascher Krystallisation schiessen auch dünne, faserige Nadeln an, welche den Krystallen des Ausgangsproductes sehr ähnlich sind.

Die Verbindung ist mit dem gelben Keton gleich zusammengesetzt.

Ber. für $C_{11}O_3H_{10}$		Gefunden	
C	69.42	69.72	69.07 pCt.
H	5.26	5.72	5.16 »

und dürfte wahrscheinlich das stereochemisch isomere



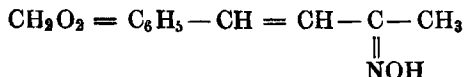
vorstellen. In der Isomerie dieser Ketone wäre dann ein Analogiefall zu der von Liebermann¹⁾ aufgefundenen Isomerie der Zimmtsäure und Isozimmtsäure gegeben.

Das Isopiperonylacrylsäuremethylketon unterscheidet sich von der normalen Verbindung wesentlich ausser durch Farbe und Krystallform durch seine grössere Löslichkeit in Wasser und seine grössere Flüchtigkeit mit Wasserdampf, mit welchem das normale Keton äusserst schwer flüchtig ist. Zur Darstellung etwas grösserer Mengen verfährt man deshalb zweckmässig so, dass man das normale Keton mehrere Stunden mit Wasserdampf behandelt.

Aus dem Destillat krystallisirt beim Erkalten ein an Isoketon sehr stark angereichertes, fast weisses Gemenge, aus welchem man durch die oben angegebene Behandlung mit siedendem Wasser die reine silberweisse Verbindung gewinnt. Auch das Isopiperonylacrylsäuremethylketon schmilzt unter Wasser. Das dabei entstehende Oel

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2510. Hr. Oelker ist bei der Untersuchung der gebromten Derivate des Piperonals auf ähnliche Isomerieverhältnisse der entsprechenden Ketone gestossen, über welche er demnächst berichten wird.
Liebermann.

Isopiperonylacrylsäuremethylketoxim



Silberweisse, undeutliche Krystalle vom Schmelzpunkt ca. 183°.

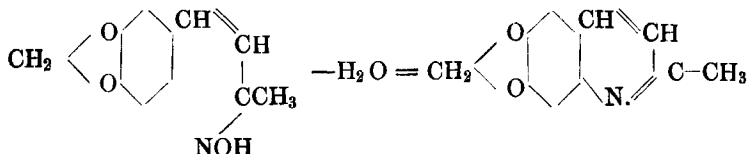
Ber. für C₁₁O₃H₁₁N

Gefunden

N 6.83

6.86 pCt.

Das normale Ketoxim wurde mit wasserentziehenden Mitteln behandelt, um im Sinne der Gleichung

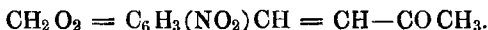


durch Wasserabspaltung das entsprechende Chinaldin zu gewinnen. Die Versuche haben indessen bis jetzt kein sicheres Ergebniss geliefert, da die Verbindung schon unter Einwirkung gelinder Mittel (Essigsäureanhydrid bei Wasserbadtemperatur) zum grössten Theil verharzt.

Das normale gelbe Oxim wurde ferner zur Ueberführung in ein β -Oxim¹⁾ in absolutem Aether gelöst, mit gasförmiger Salzsäure als gelbgraues, beim Liegen stark gelb werdendes Hydrochlorat vom Schmelzpunkt 165° gefällt, und durch Eintragen in kalte verdünnte Sodalösung wieder freigemacht.

Das so gewonnene Oxim erwies sich übereinstimmend mit Hantzsch's neuesten theoretischen Ausführungen²⁾ von dem Ausgangsproduct als nicht verschieden.

o-Nitropiperonylacrylsäuremethylketon



5 g Piperonylacrylsäuremethylketon wurden in 35 ccm Eisessig gelöst und mit 3.5 ccm rauchender Salpetersäure (spec. Gewicht 1.48) versetzt.

Die Flüssigkeit, anfangs schwarzroth, hellt sich rasch unter mässiger Selbsterwärmung auf. Beim Erkalten fällt ein Theil des nitrirten Ketons in gelben Nadeln aus, der Rest wird durch Wasserzusatz als gelbe harzige Masse ausgeschieden. Durch Auslaugen derselben mit Alkohol und Umkrystallisiren der Substanz aus Aceton gewinnt man die reine Verbindung vom Schmelzpunkt 153°.

¹⁾ Erdmann u. Schwechten. Ann. 260. 60.

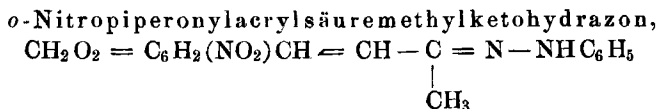
²⁾ Hantzsch. Ber. XXIV. 32.

Ber. für C ₁₁ H ₁₀ O ₃ N	Gefunden
56.17	56.70 pCt.
3.83	4.26 »
5.96	6.05 »

Die Nitrirung liefert 60 pCt. Ausbeute. Sie muss bei 40–52° verlaufen. Bei niederer Temperatur tritt entweder sehr unvollkommene Nitrirung oder völlige Verharzung, bei höherer lebhaftere Gasentwicklung, heftige Selbsterhitzung und Zerstörung der Substanz ein. Nicht nitrirtes Keton lässt sich aus dem Nitroproduct mit warmem Ligroin ausziehen.

Die Ueberführung des Nitroproducts in Indigblau nach der von Baeyer ¹⁾ angegebenen Vorschrift gelang nicht; es wurden nur Spuren eines blauen flockigen Niederschlages erhalten, die sich allerdings mit der charakteristischen Lösungsfarbe des Bidioxymethylenindigos in concentrirter Schwefelsäure lösten. Fast die gesammte Menge des Ketons aber ging entsprechend dem höheren Molekül und der geringeren Löslichkeit des *o*-Nitropiperonylacrylsäuremethylketons gegenüber dem *o*-Nitrozimmtsäuremethylketon in den nach dem Baeyer'schen Verfahren als Nebenproduct entstehenden braunrothen amorphen Niederschlag über.

Das Keton ist in Alkohol ziemlich schwer, leicht in Chloroform, Aceton, Eisessig, nicht in Ligroin löslich.



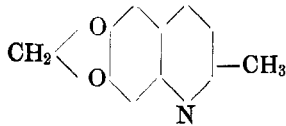
auf die übliche Weise in Chloroformlösung gewonnen, bildet aus Alkohol, worin es ziemlich schwer löslich ist, prachtvoll rothe²⁾ Nadeln vom Schmelzpunkt 197°.

Ber. für C ₁₇ H ₁₅ N ₃ O ₄	Gefunden
N 12.92	12.88 pCt.
C 62.77	63.27 »
H 4.62	4.86 »

¹⁾ Baeyer u. Drewsen, diese Berichte XV, 2859.

²⁾ Namentlich die Hydrazone der *o*-Nitroaldehyde oder Ketone scheinen durch ihre intensiv rothe Färbung darauf hinzudeuten, dass sie vielleicht besser als tautomere Azoverbindungen, die obenstehende z. B. nach der Formel $\text{CH}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2) \cdot \text{CH} = \text{CH} - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{N} = \text{NHC}_6\text{H}_5$ aufzufassen sind.

Dioxymethylenchinaldin,



Durch Reduction des *o*-Nitropiperonylacrylsäuremethylketons gewinnt man, indem die entstehende Amidogruppe sofort mit der Carbonylgruppe des Ketons unter Wasseraustritt sich vereinigt, wie dies Jackson ¹⁾, Drewsen ²⁾ und Fischer und Kuzel ³⁾ an ähnlichen Verbindungen gezeigt haben, ein Chinaldin. Die Reduction des nitrirten Ketons lässt sich ausser durch metallisches Natrium in absolut alkoholischer Lösung mit allen üblichen Reductionsmitteln bewerkstelligen. Die Reaction verläuft aber stets sehr unglatt und mit ungemein schlechten Ausbeuten. Begleitet ist sie von einem eigenthümlichen, sehr lebhaften, an Butylaldehyd erinnernden Geruche; häufig lässt sich Ammoniakabspaltung bei der Einwirkung der reducirenden Mittel auf das Keton nachweisen.

Die gewonnenen kleinen Mengen von Dioxymethylenchinaldin wurden theils durch Reduction mit Eisensulfat und Ammoniak, theils durch Reduction mit Zinn und Salzsäure und Zersetzen des gebildeten rothen, gegen Schwefelwasserstoff durchaus beständigen Zinnlacks mit Alkali dargestellt. In beiden Fällen wurde das gewonnene Product sodann durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf bei 200° aus dem Oelbade isolirt.

Die Verbindung krystallisirt aus dem Dampfdestillat in schönen silberweissen Nadeln vom Schmp. 152°. Sie ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht, in Aether ziemlich schwer löslich. Zur Analyse wurde sie aus concentrirter alkoholischer Lösung mit wenig Wasser gefällt.

	Ber. für C ₁₁ H ₉ O ₂ N	Gefunden	
		I.	II.
C	70.59	71.03	71.11 pCt.
H	4.81	5.33	5.38 »

Die Verbindung zeigt eine ausserordentliche Neigung, übersättigte Lösungen in Wasser zu bilden, aus denen sie durch langes Reiben, besser durch Zusatz von Alkali oder Kochsalz gefällt wird.

Sie ist stark basisch, bildet ein leicht lösliches Chlorid und Sulfat, ein schwer lösliches Chromat, Pikrat und Platindoppelsalz.

Das Pikrat bildet gelbe Krystalle vom Schmp. 175°.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 889.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1953.

³⁾ Diese Berichte XVI, 165.

Das Platindoppelsalz bildet ein lichtgraues zartes Krystallmehl.

Ber. für $(C_{11}O_2NClH_{10})_2 PtCl_4$	Gefunden
Pt 24.82	24.79 pCt.

Das Chromat bildet lebhaft gelbe, kleine Krystallnadeln, die bei 210° heftig verpuffen. Zur Analyse wurde es mit Rohrzucker fein gemischt und im Platintiegel zu Chromoxyd geglüht.

Ber. für $C_{11}H_9O_2N + CrO_4H_2$	Gefunden
Cr_2O_3 24.92	24.61 pCt.

Eine weitere Reihe von Verbindungen wurde vom *o*-Nitropiperonal aus dargestellt.

Das von Fittig und Remsen¹⁾ durch Versetzen von Piperonal mit Salpetersäure (1.40) und schwaches Erwärmen des Reaktionsgemisches dargestellte *o*-Nitropiperonal wurde durch Eintragen von Piperonal in anfangs möglichst kleinen Portionen in eisgekühlte rauchende Salpetersäure (1.48) gewonnen, da die Fittig'sche Vorschrift wegen der lebhaften Selbsterhitzung, die den Eintritt der Reaction begleitet, zur Nitrirung grösserer Mengen nicht geeignet ist.

Hält man die Temperatur bei der Nitrirung unter 6°, so entsteht reines *o*-Nitropiperonal vom Schmelzpunkt 95.5°, bei höherer Temperatur (11—12°) entstehen ausserdem geringe Mengen schwer zu entfernender Nebenproducte. Dieselben sind in Chloroform und Aether etwas schwerer, in verdünntem Alkohol etwas leichter als die *o*-Nitroverbindung löslich. Durch häufige fractionirte Krystallisation aus verdünntem Alkohol wurde eine farblose, am Lichte gleich der *o*-Nitroverbindung rasch gelb werdende Verbindung vom Schmelzpunkt 68—70° gewonnen. Sie reagirt lebhaft mit Phenylhydrazin unter Bildung eines in rothen Nadeln krystallisirenden Hydrazons, bildet leicht mit Hydroxylamin ein gelbes, in Nadeln krystallisirendes Oxim, scheidet sich aus ihren Lösungen zunächst stets ölig ab, und giebt mit Aceton und Alkali die Indigoreaction nicht. Es liegt wahrscheinlich ein Gemenge von Metanitropiperonal mit Dinitropiperonal²⁾ vor. Die Analyse aus verschiedenen Nitrirungen gewonnener Producte lieferte übereinstimmende Zahlen.

Berechnet		Gefunden	
für Metanitropiperonal	für Dinitropiperonal		
$C_8H_5NO_5$	$C_8H_4N_2O_7$		
N 7.18	11.66	10.26	10.35 pCt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 159, 134.

²⁾ Die auffällige Erscheinung, dass Dinitropiperonal, welches jedenfalls eine Nitrogruppe in Orthostellung zur aldehydischen enthält, nicht in Indigo überführbar ist, findet sich nach Untersuchungen von Hrn. Oelker beim Dinitrobrompiperonal wieder.

Trotz zahlreicher unter wechselnden Bedingungen ausgeführter Nitrirungen konnte eine zur weiteren Untersuchung ausreichende Menge nicht gewonnen werden.

o-Nitropiperonalhydrazon, $\text{CH}_2\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)\text{CH} = \text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5$, bildet, in üblicher Weise dargestellt, prachtvoll rothe Nadeln, die aus Alkohol oder Aceton und Wasser umkrystallisirt bei 212° schmelzen.

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3$		Gefunden
C	59.05	59.07 pCt.
H	3.86	4.27 »

o-Nitropiperonaloxim, $\text{CH}_2\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)\text{CH} = \text{NOH}$, bildet, in üblicher Weise gewonnen, gelbe Nadeln, die aus Alkohol umkrystallisirt bei 203° schmelzen.

Ber. für $\text{C}_8\text{O}_5\text{N}_2\text{H}_6$		Gefunden
C	45.71	46.39 pCt.
H	2.85	3.24 »
N	13.33	13.27 »

o-Nitropiperonylsäurenitril, $\text{CH}_2\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)\text{CN}$, aus *o*-Nitropiperonalaldoxim durch Kochen mit Essigsäureanhydrid dargestellt, bildet es in Alkohol schwer, in CHCl_3 und in Aceton mässig lösliche, zarte gelbe Krystallflocken vom Schmelzpunkt $138-139^\circ$. Aus Alkohol krystallisirt der Körper in Nadelchen.

Ber. für $\text{C}_8\text{N}_2\text{O}_4\text{H}_4$		Gefunden
N	14.57	14.66 pCt.

o-Amidopiperonaloxim, $\text{CH}_2\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)\text{CH} = \text{NOH}$.

Während die Reduction des *o*-Nitropiperonals erhebliche Schwierigkeiten bietet, lässt sich das *o*-Nitropiperonaloxim, in wässrigem Ammoniak suspendirt, dem etwas Alkohol zugesetzt ist, in der Wärme leicht durch Schwefelwasserstoff reduciren¹⁾. Das entstehende Amidopiperonaloxim bildet eine lebhaft gelbe, blättrige Krystallmasse, die bei 175.5 schmilzt. Durch Fällen der alkoholischen Lösung mit viel Wasser wird es fast weiss erhalten.

Beim Liegen an der Luft wird der Körper durch oberflächliche Oxydation schwach röthlich, concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit rother Farbe.

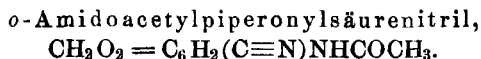
Ber. für $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$		Gefunden
C	53.33	53.17 pCt.
H	4.44	4.74 »

¹⁾ In ähnlicher Weise haben Gabriel und Meyer (diese Berichte XIV, 2338b) die Reduction des *o*-Nitrobenzalaldoxims ausgeführt.

Die Verbindung ist durchaus stabil, sie durch Wasserabspaltung in Dioxymethylenindazol überzuführen, gelang nicht.

Wasserentziehende Mittel führen zur Bildung des dem Aldoxim entsprechenden Nitrils.

Speziell Essigsäureanhydrid und essigsäures Natron führte unter gleichzeitiger Acetylierung leicht zum

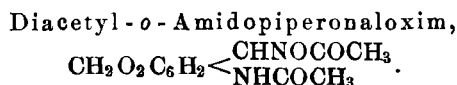


Zur Darstellung wurde *o*-Amidopiperonaloxim kurze Zeit mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und essigsäurem Natron gekocht, die Reaktionsflüssigkeit in kalte verdünnte Sodalösung eingegossen und das Product aus Alkohol, worin das Nitril ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisirt. Der Körper bildet gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 216°. Aus Chloroform und Ligroin erhält man ihn in schönen gelben, zarten Krystallflocken.

Er giebt die für das Indazol charakteristische Nitroverbindung mit Natriumnitrit in saurer Lösung nicht, und entwickelt beim Kochen mit Kalilauge Ammoniak. Er ist also kein acetyliertes Indazol, sondern das *o*-Amidoacetylperonylsäurenitril.

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$	Gefunden
C 58.82	58.96 pCt.
H 3.92	3.77 »
N 13.73	14.29 »

Unterlässt man bei der Darstellung der Verbindung den Zusatz von Natriumacetat, so entsteht



Die Verbindung ist in Alkohol schwer löslich, leichter in CHCl_3 , und bildet gelblich-graue, kugelige Krystallwarzen. Die aus CHCl_3 und Ligroin zur Analyse umkrystallisirte Substanz schmolz bei 188°.

Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_2$	Gefunden
C 54.54	54.46 pCt.
H 4.54	4.67 »

Die Verbindung, einmal dargestellt, ist sehr beständig und geht durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat nicht mehr in *o*-Amidoacetylperonylsäurenitril über.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.