

und daß die Brasilin-formel von Feuerstein und Kostanecki sie bei der komplizierten Ableitung der Konstitution der Brasanderivate nicht im Stiche gelassen hat.

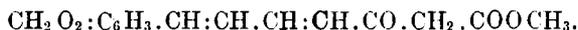
Bern, Universitätslaboratorium.

#### 403. E. Winzheimer: Über die Identität von Methysticol und Piperonylen-aceton.

[Mitteilung aus der Chemischen Fabrik J. D. Riedel, A.-G., in Berlin.]

(Eingegangen am 29. Juni 1908.)

Vor 20 Jahren berichtete Pomeranz<sup>1)</sup> über das Methysticin, einen krystallisierten, stickstofffreien Körper, den bereits frühere Autoren<sup>2)</sup> aus der Kawa, der Wurzel von *Piper methysticum*, einer auf den Südsee-Inseln heimischen Piperacee, gewonnen hatten. Er stellte für diese Verbindung die Zusammensetzung  $C_{13}H_{14}O_5$  und die Gegenwart einer Methoxylgruppe fest. Mittels Kalilauge verseifte er die neutrale Verbindung zur Methysticinsäure,  $C_{14}H_{12}O_5$ , als deren Methylester er das Methysticin erkannte. Beim Erhitzen der Methysticinsäure über ihren Schmelzpunkt, wie auch durch Einwirkung von Mineralsäuren auf diese Säure oder auf das Methysticin selbst erhielt er unter Abspaltung von Kohlendioxyd das Methysticol,  $C_{13}H_{12}O_3$ , das zur Bildung eines Phenylhydrazons befähigt war. Die Oxydation der Methysticinsäure mit Kaliumpermanganat lieferte ihm neben etwas Piperonal hauptsächlich Piperonylsäure. Pomeranz wies auf die Ähnlichkeit hin, die dieses chemische Verhalten der Methysticinsäure und ihres Esters mit den  $\beta$ -Ketosäuren und ihren Estern, namentlich mit der Benzoylessigsäure zeige, und war geneigt, das Methysticin als den Methylester einer Piperinoylessigsäure aufzufassen, dem folgende Strukturformel zukomme:



Hiernach wäre das Methysticol ein Keton der Struktur:



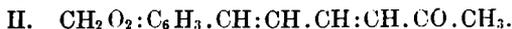
Nun hat M. Scholtz<sup>3)</sup> im Anschluß an seine gemeinsam mit A. Ladenburg<sup>4)</sup> ausgeführten Arbeiten zur Synthese der Piperin-

<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chem. **9**, 863 [1888]; **10**, 783 [1889].

<sup>2)</sup> O'Rorke und Goble, Compt. rend. **50**, 598 [1860]. Cuzent, Compt. rend. **52** 205 [1861]. Noeltig und Kopp, Le Monit. scientif. **1874**, 920.

<sup>3)</sup> Diese Berichte **28**, 1193 [1895]. <sup>4)</sup> Diese Berichte **27**, 2958 [1894].

säure das Piperonylacrolein (I), ein Kondensationsprodukt des Piperonals und Acetaldehyds, durch weitere Kondensation mit Aceton in das Piperonylenaceton übergeführt, dem er mit Recht die Konstitution II zuschreibt:



Es müßte demnach dieses durch Aufbau gewonnene Piperonylenaceton mit dem Methysticol, dem Abbauprodukte des Methysticiens, identisch sein, sofern die Konstitution dieses Körpers von Pomeranz richtig gedeutet wurde. Beide Autoren machen aber über die Eigenschaften ihrer Verbindungen von einander abweichende Angaben:

Methysticol: Schmp. 94°. Leicht löslich in Alkohol u. Äther.

Piperonylenaceton: » 89°. Nur wenig « » » » »

In Beilsteins Handbuch<sup>1)</sup> ist der Besprechung des Methysticols die Bemerkung angefügt: »Identisch mit Piperonylenaceton (?).«

Im Verlauf meiner Arbeiten: »Zur Kenntnis der Kawa-Wurzel«<sup>2)</sup> stellte ich auch das Methysticol her und ein Vergleich mit dem aus Piperonal aufgebauten Piperonylenaceton erwies mir die völlige Identität dieser beiden Verbindungen.

#### Experimenteller Teil.

Piperonyl-acrolein. Es sei zunächst die Darstellung dieser Verbindung beschrieben, deren Schmelzpunkt ich erheblich höher fand, als Ladenburg und Scholtz ihn angeben.

Die Darstellung geschah sowohl nach der auch von den oben genannten Autoren befolgten, von Peine<sup>3)</sup> für den Zimtaldehyd angegebenen Methode in wäßriger Lösung, als auch mit Benutzung der von Kinkelin<sup>4)</sup> für substituierte Zimtaldehyde gegebenen Abänderung in alkoholisch-wäßriger Lösung. Das ölige Reaktionsprodukt wurde der mit Essigsäure schwach angesäuerten und mit Kochsalz versetzten Mischung mittels Äther entzogen: die mit Wasser gut nachgewaschene Ätherlösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Öl unter vermindertem Druck destilliert. Zuerst zogen dünnflüssige, nicht krystallisierende Substanzen ab, dann folgte bei 140—155° (18 mm) eine bald erstarrende Fraktion, hauptsächlich aus Piperonal bestehend, für welches die Litteratur den Sdp. 171° (50 mm) angiebt; deshalb wurde der Vorlauf nicht bis 180° ausgedehnt, sondern bei 155° abgebrochen. Unter raschem Steigen des Thermometers auf 180° ging zwischen 180—190° (18 mm) ein schweres, hellgelbes Öl über, das bis auf einen geringen Teil schnell erstarrte:

<sup>1)</sup> III. Aufl., Bd. III, S. 173.

<sup>2)</sup> Riedels Berichte 1908; Arch. d. Pharm. 1908, Juliheft.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 17, 2117 [1884]. <sup>4)</sup> Diese Berichte 18, 483 [1885].

die flüssig bleibende Beimengung konnte auf dem Saugfilter mit ein wenig Äther leicht fortgewaschen werden. Das so gewonnene Piperonylacrolein stellte gelblichweiße, bei 80–83° schmelzende Nadelchen dar; die Ausbeute aus 50 g Piperonal betrug 3.5–4.5 g.

Bei diesen Destillationen zeigte das im Ölbad befindliche Thermometer stets 50–60° höher, als das innere Thermometer, und obgleich der Inhalt des kurzhalsigen Kölbchens lebhaft wallte, ging das Piperonylacrolein nur in langsam sich folgenden Tropfen über. Auch der beträchtliche Destillationsrückstand sprach für nicht unbedeutende Zersetzung; er stellte ein dunkelbraunes, zähes Harz dar, das sich in Äther und Alkohol nur wenig löste, von Chloroform aber leicht aufgenommen wurde. Dieser Lösung konnte durch Schütteln mit käuflicher Bisulfitlösung ein festes Additionsprodukt entzogen werden, das beim Zerlegen mit verdünnter Schwefelsäure und Aufnehmen mit Äther noch 3 g Piperonylacrolein von bräunlichgelber Farbe und vom Schmp. 80–83° lieferte.

Um die bei der Destillation anscheinend erfolgende Zersetzung zu vermeiden, habe ich auch versucht, dem bei der Kondensation erhaltenen Öl das Piperonylacrolein mittels Bisulfitlauge zu entziehen. Es war zu berücksichtigen, daß diese Verbindung hierbei ein ähnliches Verhalten (Bildung von Hydrosulfonsäurederivaten) zeigen würde, wie es von Heusler<sup>1)</sup> am Zimtaldehyd festgestellt, und später von Tiemann<sup>2)</sup> an diesem, sowie am Citronellal und Citral eingehend studiert worden ist. Deshalb wurde das aus 100 g Piperonal erhaltene Öl genau nach der von diesem Autor für die Darstellung der normalen Natriumbisulfitverbindung des Citrals<sup>3)</sup> gegebenen Vorschrift verarbeitet, wobei sich die Reaktion unter den gleichen Erscheinungen vollzog. Eine braune, in Alkali unlösliche Harzmasse (16 g) blieb, als indifferent gegen Bisulfit, im Äther zurück. Die als gelblichweißes Pulver erhaltene Bisulfitverbindung gab, mit Wasser vorrieben und mit Soda-lösung versetzt, an Äther ein Öl ab, das bei der Destillation (18 mm) 28 g, hauptsächlich aus Piperonal bestehenden Vorlauf, und 3 g bei 80–83° schmelzendes Piperonylacrolein lieferte. Die sodaalkalische, wäßrige Lösung war hellbraun gefärbt und schied innerhalb 24 Stunden nichts mehr aus; dagegen entstand auf Zusatz von Natronlauge ein starker, flockiger Niederschlag, der mit Äther aufgenommen wurde. Dieser hinterließ 7.6 g Piperonylacrolein von dunkelbernsteingelber Farbe, frei von ölgiger Beimengung und ebenfalls bei 80–83° schmelzend.

Das im Vakuum destillierte (I) sowie das über die Bisulfitverbindung gewonnene (II) Piperonylacrolein wurde, letzteres unter Zusatz von Blutkohle, aus Alkohol umkrystallisiert. Nach zweimaliger Krystallisation lag der Schmelzpunkt beider Präparate konstant bei 84.5–85.5°; ebenso schmolz eine Mischprobe. Ladenburg und Scholtz geben den Schmp. 70° an. Aus der alkoholischen Lösung scheidet es sich zunächst in anscheinend quadratischen, kleinen Platten

<sup>1)</sup> Diese Berichte **24**, 1805 [1891].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **31**, 3297 [1898].

<sup>3)</sup> Loc. cit., S. 3311.

ab, die dann vorwiegend in einer Richtung weiterwachsen, so daß sich schließlich bis 1 cm lange, eigenartig keilförmig verwachsene, flache Spieße oder langgestreckte Blätter ergeben. Präparat I war von gelblichweißer bis hellstrohgelber Farbe, II war dunkelbernsteinfarben; beide sind monomolekular und in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich; nur Ligroin und Petroläther nehmen schwer auf und lassen entweder weiße, feine Nadelchen oder farblose, derbe, prismatische Krystalle ausfallen. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit orangegelber Farbe, die allmählich über Gelbbraun in Grün übergeht.

I. 0.1465 g Sbst.: 0.3661 g CO<sub>2</sub>, 0.0608 g H<sub>2</sub>O. — 0.1972 g Sbst.: 0.301°. — 0.3663 g Sbst.: 0.548° Gefrierpunktniedrigung in 20 g Benzol.

II. 0.1327 g Sbst.: 0.3306 g CO<sub>2</sub>, 0.0580 g H<sub>2</sub>O. — 0.1810 g Sbst.: 0.271°. — 0.3242 g Sbst.: 0.479° Gefrierpunktniedrigung in 20 g Benzol.

C<sub>10</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 68.16, H 4.58, M 176.

Gef. } I. » 68.15, » 4.64, » 161, 164.  
 } II. » 67.95, » 4.89, » 164, 166.

Zur weiteren Identifizierung des Piperonylacroleins stellte ich auch einige der von Ladenburg und Scholtz<sup>1)</sup>, sowie von Scholtz und Kippke<sup>2)</sup> beschriebenen Derivate dar:

Phenylhydrazon: aus Alkohol hellgelbe, sternförmig zusammensetzende, flache Nadelchen vom Schmp. 163–164° (Lit. 160°).

Semicarbazon: aus Pyridin weiße, glitzernde Schüppchen vom Schmp. 234° (Lit. 226°).

Anilid: aus Alkohol hellgelbe Nadeln vom Schmp. 118° (Lit. 118°).

o-Toluidid: aus Alkohol hellgelbe, lange, feine Nadeln. Schmp. 92 bis 92.5 (Lit. 94–95°).

p-Toluidid: aus Alkohol mattgelbe, flache Nadeln, die leicht zu Blättchen zerfallen. Schmp. 139.5–140.5° (Lit. 138°).

Acetophenonverbindung: aus Alkohol glänzend kanariengelbe, dünne, flache Nadeln vom Schmp. 137.5° (Lit. 133°).

Methysticol. Diese Verbindung stellte Pomeranz, wie bereits erwähnt, aus dem Methysticin und seiner Säure durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure dar und erhielt sie aus Alkohol in flachen, auch in Äther leicht löslichen Prismen vom Schmp. 94°. Da gefunden wurde, daß Mineralsäuren, wohl durch Bildung polymerisierter Produkte, Verharzung veranlassen, erhitze ich die Methysticinsäure mit 4 Volumteilen Eisessig auf dem Dampfbad, bis nach kurzer Zeit unter gleichmäßiger Abspaltung von Kohlensäure eine klare, rötlichgelbe Lösung entstanden war. Aus dieser wurde das Methysticol

<sup>1)</sup> Diese Berichte **27**, 2958 [1894].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **37**, 1699 [1904].

durch Wasser in guter Ausbeute und bereits in fast reinem Zustande gefällt. Aus Alkohol krystallisiert es dann in strohgelben und mattglänzenden, büschelförmig zusammenstehenden, flachen Nadeln oder langgestreckten Blättern, die bei 89.5—90.5° schmelzen. Leicht löslich in Aceton, Essigäther, Chloroform, Benzol und Eisessig; in Äther etwa 1:33 (25°), in Alkohol, mit dem leicht übersättigte Lösungen gebildet werden, etwa 1:23 (25°); schwerer löslich in warmem Ligroin und Petroläther, daraus in farblosen, wolligen Nadelchen ausfallend. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt es mit blutroter Farbe auf.

0.1421 g Sbst.: 0.3755 g CO<sub>2</sub>, 0.0734 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 72.19, H 5.60.

Gef. » 72.07, » 5.78.

Piperonylen-aceton. Dieses Keton gewann Scholtz durch Kondensation des Piperonylacroleins mit Aceton bei Gegenwart von Natronlauge und erhielt es aus Eisessig in büschelförmig zusammenstehenden Nadeln vom Schmp. 89°. Seine Angabe, daß bei Anwendung eines reichlichen Überschusses an Aceton kein

Dipiperonylen-aceton, [CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.CH:CH.CH:CH] CO, entstände, konnte ich nicht bestätigen. Als die Lösung von 4.2 g reinem Piperonylacrolein in 50 ccm Aceton mit 4 ccm Natronlauge von 10 % versetzt wurde, schieden sich innerhalb 24 Stunden an der Gefäßwand einige kleine, orangegelbe Krystalldrüsen ab, die auch von Scholtz erwähnt werden, sich mir aber nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Aceton durch ihren Schmp. 203—204° und die bläuviolette Färbung mit Schwefelsäure als Dipiperonylenaceton (0.2 g) erwiesen. Das aus der filtrierten Acetonlösung durch Wasser abgeschiedene Piperonylenaceton enthält ebenfalls noch geringe Mengen dieses Nebenproduktes, von denen es durch mehrmaliges Aufnehmen mit Äther und Abfiltrieren getrennt wird. Zur völligen Reinigung wurde es aus Alkohol unter Zusatz von Blutkohle umkrystallisiert.

0.1580 g Sbst.: 0.4173 g CO<sub>2</sub>, 0.0829 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 72.19, H 5.60.

Gef. » 72.03, » 5.87.

Das Piperonylenaceton bildete, wie das Methysticol, strohgelbe, flache Nadeln, die bei 89.5—90° schmolzen; ebenso schmolz eine Mischprobe beider Präparate. Auch die Löslichkeitsverhältnisse sind die gleichen; die Lösung in Eisessig ist orangegelb, entgegen der Angabe von Scholtz (blutrot). Die krystallographische Methode des Fortwachsens<sup>1)</sup> bestätigte ebenfalls die Wesensgleichheit der beiden Verbindungen.

<sup>1)</sup> O. Lehmann, Krystallanalyse, Seite 9.

Zur weiteren Sicherstellung dieses Befundes wurden auch etliche Derivate hergestellt und mit einander verglichen. Im folgenden sind die aus Methysticol gewonnenen Präparate mit a, die aus Piperonylenaceton bereiteten mit b bezeichnet.

**Phenylhydrazon.** Aus molekularen Mengen der Komponenten in eisessigsaurer Lösung. Schmelzpunkt der Rohprodukte 151—152°; Ausbeute 85 % der Theorie. Aus heißem Alkohol, in dem ziemlich schwer löslich, hellgelbe, weiche Nadelchen vom Schmp. 152—152.5°; ebenso schmolz eine Mischprobe.

a) 0.1076 g Sbst.: 0.2931 g CO<sub>2</sub>, 0.0529 g H<sub>2</sub>O. — b) 0.1360 g Sbst.: 0.3721 g CO<sub>2</sub>, 0.0733 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 74.45, H 5.92.  
Gef. » 74.29, 74.62, » 5.50, 6.03.

**Semicarbazon.** Dargestellt nach v. Baeyers Methode. Schmelzpunkt der Rohprodukte 196—197°. Aus Pyridin gelblichweiße Kristallfitter vom Schmp. 199—199.5°; denselben Schmelzpunkt zeigte eine Mischprobe. Zur Analyse bei 100—110° im Vakuum getrocknet.

a) 0.1516 g Sbst.: 0.3415 g CO<sub>2</sub>, 0.0757 g H<sub>2</sub>O. — b) 0.1732 g Sbst.: 0.3910 g CO<sub>2</sub>, 0.0835 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 61.49, H 5.53.  
Gef. » 61.44, 61.57, » 5.58, 5.39.

**Benzalverbindung.** Zu der etwa 50° warmen Lösung von 2.4 g Benzaldehyd und 4.3 g Methysticol oder Piperonylenaceton in 5 ccm Alkohol wurde 1 ccm Kalilauge vom spez. Gewicht 1.340 zugefügt. Beim Schütteln stieg die Temperatur sogleich auf 60°, die Lösung färbte sich rasch rotbraun und ein schweres, braunes Öl schied sich ab, das nach wenigen Minuten erstarrte. Die Ausbeute an Rohprodukt war fast quantitativ. Zur Reinigung wurde es zunächst aus Eisessig, dann aus Alkohol umkrystallisiert. a bildete leuchtendgelbe, flache, bei 110—111° schmelzende Nadeln, b goldgelbe Nadeln vom Schmp. 109—110°; eine Mischprobe schmolz bei 109.5—110.5°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin und Petroläther. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit violetter Farbe.

a) 0.1514 g Sbst.: 0.4380 g CO<sub>2</sub>, 0.0733 g H<sub>2</sub>O. — b) 0.1584 g Sbst.: 0.4575 g CO<sub>2</sub>, 0.0756 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 78.91, H 5.30.  
Gef. » 78.90, 78.77, » 5.43, 5.34.

Das Phenylhydrazon der Benzalverbindung wurde in eisessigsaurer Lösung dargestellt und krystallisierte aus einer mit Alkohol überschichteten, heißen Eisessiglösung a in weichen, goldgelben Nadelchen vom Schmp. 187.5—188°, b in orange gelben, kleinen Prismen

vom Schmp. 186—187°; eine Mischprobe schmolz bei 186—188°. Leicht löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol; die alkoholischen Lösungen fluorescieren gelbgrün.

Piperonyliden-*verbindung*. Dargestellt aus molekularen Mengen Piperonal und Methysticol oder Piperonylenaceton in gleicher Weise wie die Benzalverbindung. Aus Chloroform-Alkohol hochgelbe, weiche Nadelchen vom Schmp. 195°; Schmelzpunkt der Mischprobe 195°. In Chloroform, Essigäther, Eisessig und Benzol in der Wärme noch gut löslich, in den übrigen Lösungsmitteln schwer löslich. Die Lösung in Schwefelsäure ist violettrot gefärbt.

a) 0.1498 g Sbst.: 0.3971 g CO<sub>2</sub>, 0.0612 g H<sub>2</sub>O. — b) 0.1633 g Sbst.: 0.4342 g CO<sub>2</sub>, 0.0700 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 72.39, H 4.63.

Gef. » 72.30, 72.51, » 4.57, 4.79.

Dipiperonylen-aceton (Piperonylen-methysticol). Wurde nach der von Scholtz<sup>1)</sup> gegebenen Vorschrift aus molekularen Mengen Piperonylacrolein und Methysticol bezw. Piperonylenaceton dargestellt. Aus Eisessig büschelförmig zusammenstehende, orangegelbe Nadelchen vom Schmp. 203—204°; ebenso schmolz eine Mischprobe (Lit. 198—199°). Mit konzentrierter Schwefelsäure färbt es sich blauviolett. Zur Analyse wurde es im Vakuum bei 100—110° getrocknet.

a) 0.1503 g Sbst.: 0.4064 g CO<sub>2</sub>, 0.0667 g H<sub>2</sub>O. — b) 0.1233 g Sbst.: 0.3332 g CO<sub>2</sub>, 0.0552 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 73.77, H 4.85.

Gef. » 73.74, 73.70, » 4.96, 5.01.

#### 404. A. Werner: Zur Theorie der Beizenfarbstoffe.

(Eingegangen am 26. Juni 1908.)

Im Anschluß an meine Abhandlung über die Theorie der Beizenfarbstoffe hat C. Liebermann, dessen große Verdienste um die Chemie der Beizenfarbstoffe ich in vollem Maße anerkenne, in einer Publikation ausgeführt, daß ich seinen Anteil an der Entwicklung der Theorie der Beizenfarbstoffe nicht in vollem Umfange gewürdigt habe. Dieser Vorwurf gründet sich hauptsächlich darauf, daß ich es unterlassen habe, hervorzuheben, daß C. Liebermann nicht nur die beizenziehenden Eigenschaften des Alizarins, sondern auch diejenigen anderer Farbstoffe auf die Möglichkeit der Bildung ringförmig konstituierter Salze zurückgeführt hat. Diese Unterlassung gebe ich

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 1193 [1895].