

346. H. Pauly und Thomas J. R. Alexander: Zur Kenntnis des »Dichlor-piperonals«.

[Ans dem Würzburger Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 15. Juni 1909.)

Obwohl das »Dichlor-piperonal« zufolge seiner Reduzierbarkeit zu Homobrenzcatechincarbonat¹⁾ endgültig als Carbonat des 3.4-Dioxybenzalchlorids zu betrachten ist, gelingt es, wie uns erneute Versuche gezeigt haben, nicht, dasselbe zum zugehörigen Phenol zu verseifen,



sondern es entsteht stets Protocatechualdehyd.

Nur wenn man mit der theoretischen Menge Wasser in Gegenwart von wasserfreiem Pyridin verseift, bildet sich der Aldehyd nicht, sondern ein nicht rein zu erhaltener gefärbter Chlorkörper, der den Eindruck einer Pyridiniumverbindung macht.

Daß diese Beweglichkeit der Chloratome in Verbindungen vom Typus $\text{HO} \begin{array}{c} \diagup \text{ } \\ \diagdown \text{ } \end{array} \text{CH} \begin{array}{c} \diagup \text{Hlg} \\ \diagdown \text{ } \end{array}$, zu denen das Dioxybenzalchlorid gehört, auf der auch von anderer Seite (Zincke, Auwers) betonten Anwesenheit des paraständigen Phenol-Wasserstoffatoms beruht, das nach Ansicht von Zincke²⁾ mit dem Halogen unter intermediärer Bildung sehr reaktionsfähiger Methylenchinone reagiert, kann man daran er-

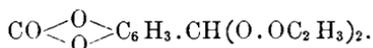
¹⁾ Diese Berichte **42**, 417 [1909]. Wir bedauern den Prioritätsanspruch, den Hr. Barger bezüglich des Konstitutionsbeweises des Dichlorpiperonals erhebt (diese Berichte **42**, 763), nicht gelten lassen zu können. Wenn er findet (Journ. Chem. Soc. **93**, 563 [1908]), daß Piperonalchlorid bei 180° ein Produkt mit Thionylchlorid gibt, das nach dem Umkrystallisieren aus Benzol eine gewisse Menge Dichlorpiperonal liefert, so läßt diese Methode der Aufarbeitung sehr gut die Möglichkeit offen, daß das primäre Produkt der Einwirkung Dichlorpiperonalchlorid gewesen ist, das beim Stehen der benzolischen Lösung an feuchter Luft sich umgewandelt hat; die Thionylchlorid-Reaktion würde also nicht mehr beweisen, wie die mit Phosphorpentachlorid. Uns scheint die Behauptung Bargers, daß die Methylenäthergruppe durch Thionylchlorid direkt, nämlich ohne vorher chloriert zu werden, zur Kohlensäuregruppe oxydiert werde, doch eines prompteren Beweises zu bedürfen, zumal diese Reaktion höchst auffallend sein würde und uns vorläufig noch recht unwahrscheinlich vorkommt.

In der oben erwähnten Arbeit sind übrigens bei der Beschreibung des Homobrenzcatechincarbonates die Gewichtszahlen zweier Analysen verwechselt worden; es muß statt: 0.1762 g Sbst.: 0.4112 g CO₂, 0.0620 g H₂O heißen: 0.1733 g Sbst.: 0.4062 g CO₂, 0.0615 g H₂O.

²⁾ Ann. d. Chem. **320**, 173 [1901].

kennen, daß sich die Aldehydgruppe auch dann bildet, wenn nur das paraständige Phenol-Hydroxyl im Dichlorpiperonal in Freiheit gesetzt wird. Dies findet statt bei der partiellen Verseifung in methylalkoholischer Lösung. Es entsteht der *m*-Kohlensäuremethylester des Protocatechualdehyds, wobei das Pyridin in Gegenwart überschüssigen Methylalkohols (ebenso wie auch bei überschüssigem Wasser) an der Bildung des Reaktionsproduktes sich nicht beteiligt, sondern nur salzsäurebindend wirkt. Besser verwendet man bei diesem Prozeß an Stelle von Pyridin das sich gleich verhaltende Natriumacetat.

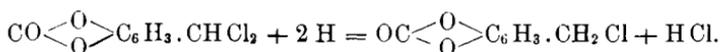
Hingegen sitzen die Chloratome in dem Dichlorpiperonal selbst ziemlich fest, wie man an der Reaktion mit Silberacetat erkennen kann, die nur dann glatt von statten geht, wenn man die Komponenten einige Stunden lang in siedendem Essigsäureanhydrid als Lösungsmittel mit einander in Berührung bringt. Es resultiert hierbei das aus Protocatechualdehyd und Acetanhydrid nicht erhältliche Carbonat-diacetat des Dioxybenzyliden-glykols,



Unsere früheren Mitteilungen über die Reduktion des Dichlorpiperonals mit Zinkstaub und Eisessig können wir durch die folgenden ergänzen:

Anstatt nach beendeter Reduktion die im Vakuum eingeengte Eisessiglösung mit Wasser zu versetzen und mit kohlen-saurem Natrium zu neutralisieren, nimmt man besser den Rückstand mit Chloroform auf und schüttelt zur Entfernung des noch vorhandenen Eisessigs die Chloroformlösung wiederholt mit kleinen Mengen Wasser aus, bis letzteres nicht mehr sauer reagiert. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wird das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Die Ausbeute an Homobrenzcatechincarbonat erreicht so fast 90% der Theorie.

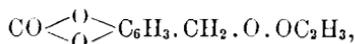
Ferner ist man in der Lage, die Reduktion so zu leiten, daß nur ein Chloratom durch Wasserstoff ersetzt wird, und man zu dem Carbonat des Dioxy-benzylchlorids gelangt:



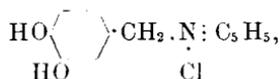
Hierzu ist aber die Einhaltung bestimmter Bedingungen erforderlich, namentlich der, daß man die Reduktion in der Kälte vornimmt. Das ist jedoch nur möglich, wenn man dazu einen vollkommen wasserfreien Eisessig verwendet, weil schon die geringen Mengen Wasser, wie sie der käufliche 99-prozentige Eisessig enthält, eine glatt verlaufende Auflösung des Zinkstaubes in der Kälte verhindern. Worin der Unterschied besteht, ist bei Ausführung der Operation ohne weiteres

ersichtlich: während nämlich der gewöhnliche Eisessig das entstandene Zinksalz in Lösung hält, fällt dieses bei Verwendung ganz wasserfreien schon nach kürzester Zeit krystallinisch aus. Dadurch wird natürlich die der weiteren Auflösung von Zink schädliche Anreicherung der Lösung mit Zinkionen verhütet, und man hat es nun in der Hand, den Reduktionsprozeß durch genaue Dosierung des Zinks so weit zu leiten, als es erwünscht ist.

Das prächtig krystallisierte Monochlorid setzt sich mit Silberacetat in Essigsäureanhydrid um zum Carbonat-acetat des 3.4-Dioxybenzylalkohols,



und wird durch reines Pyridin nebst der theoretischen Menge Wasser verseift, nicht ohne sich gleichzeitig mit weiterem Pyridin zu verbinden zu einem Produkt, das wir für 3.4-Dioxybenzyl-pyridiniumchlorid,



ansprechen.

Experimentelles.

Protocatechualdehyd-*m*-kohlen säure-methylester.

Beim Mischen einer methylalkoholischen Lösung von 2 g wasserfreiem Natriumacetat mit einer solchen von 2 g Dichlorpiperonal findet geringe Erwärmung statt, und es beginnt sofort die Abscheidung von Kochsalz. Nach 24 Stunden wurde die filtrierte Lösung im Vakuum eingeeengt und der Rückstand mit Äther aufgenommen. Beim Verdunsten hinterblieb ein Sirup, der in Berührung mit Wasser allmählich erstarrte in feinen Nadeln vom Schmp. 93°. Die Substanz zeigte vollkommene Übereinstimmung in ihren Eigenschaften mit einem auf anderem Wege gewonnenen Präparat, dessen Formel im hiesigen Institut genau ermittelt worden ist, und über welches bei anderer Gelegenheit Mitteilung gemacht werden wird.

0.1717 g Subst.: 0.3462 g CO₂, 0.0618 g H₂O.

C₉H₈O₅ (196). Ber. C 55.09, H 4.08.

Gef. » 54.99, » 4.00.

Carbonat-diacetat des 3.4-Dioxybenzyliden-glykols.

Erhalten durch zweistündiges Kochen eines Gemisches von 4 g Dichlorpiperonal mit 6.5 g Silberacetat in 30 g Essigsäureanhydrid. Die vom Chlorsilber abfiltrierte Lösung wurde im Vakuum eingedampft und der sirupöse Rückstand mit Benzol aufgenommen. Beim

vorsichtigen Zusatz von Ligroin und andauerndem Schütteln findet allmählich Krystallisation statt. Nach mehrfachem Umlösen aus Ligroin-Benzol erhält man Warzen vom Schmp. 84.5—85°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln außer Ligroin und Wasser. Durch wäßriges Pyridin wird Kohlensäure entwickelt.

0.1088 g Stbst.: 0.2156 g CO₂, 0.0371 g H₂O.

C₁₂H₁₀O₇ (266). Ber. C 54.14, H 3.76.

Gef. » 54.05, » 3.79.

Verseifung von Dichlor-piperonal mit einem Mol.-Gew.
Wasser in reinem Pyridin.

4.9957 g Dichlorid wurden in 5.5 g entwässertem reinem Pyridin gelöst in einem Apparate, der gestattet, die entweichende Kohlensäure mit Hilfe eines durchgeleiteten Wasserstoffstromes durch einen Kaliapparat quantitativ zu bestimmen. Dann wurden durch einen Tropftrichter 0.45 g (1 Mol.-Gew.) Wasser hinzugegeben. Die Flüssigkeit färbte sich unter Erwärmung tiefrot und entwickelte Kohlensäure, die vor der Absorption konzentrierte Schwefelsäure passierte.

Erhalten an Khlensäure 0.9478 g.

Ber. 20.01. Gef. 18.96.

Der zurückbleibende, dunkelrote Sirup wurde zur Entfernung von Pyridin und dessen Chlorhydrat mit ganz wenig Chloroform verdünnt, und diese Lösung in viel Chloroform gegossen, was eine Abscheidung des Reaktionsproduktes in Form eines roten Harzes zur Folge hatte, während sich Pyridin und dessen Chlorhydrat in dem Chloroform spielend leicht lösen. Das Harz wurde dann in wenig Methylalkohol gelöst und durch nochmaliges Eingießen in viel Chloroform abgeschieden. Beim Anreiben mit Aceton wurde es pulvrig, zeigte aber keine Neigung zu krystallisieren. Es ist äußerst leicht löslich in Alkoholen und Wasser; seine wäßrige Lösung gibt mit Soda sofort eine manganbraune Fällung, die sich mit tief blutroter Farbe in Natronlauge löst. Der orangebraune, ursprüngliche Körper enthält viel Chlor und entwickelt mit Natronlauge Geruch nach Pyridin. Er gibt außerdem Brenzcatechin-Reaktion mit Eisenchlorid. (Gef. Cl 22.1, N 5.35). Das Chlor ist mit kalter Silbernitratlösung sofort nachweisbar.

Partielle Reduktion von Dichlor-piperonal zum Carbonat
des 3.4-Dioxy-benzylchlorids.

20 g Dichlorpiperonal wurden in 125 g durch mehrfaches Ausfrierenlassen gereinigtem und mit 5 g Essigsäureanhydrid versetztem Eisessig gelöst und in einem mit Rührer, Thermometer und Einfüllrohr versehenen, geschlossenen Gefäß, das mit Leitungswasser

gekühlt wurde, durch Zusatz von 10.5 g trockenem Zinkstaub (mit einem Wirkungsgrad von ca. 79 %) entsprechend $1\frac{2}{3}$ Mol. Wasserstoff, in kleinen Portionen reduziert. Dabei wurde die Temperatur so niedrig gehalten, daß der Eisessig gerade nicht erstarrte (11—15°). Nach 8 Stunden war aller Zinkstaub eingetragen und nach 24 Stunden vollkommen in Lösung gegangen, während das Gefäß mit ausgeschiedenem Zinksalz sich gefüllt hatte, von dem abgesaugt wurde. Das im Vakuum eingeeengte Filtrat wurde darauf mit dem doppelten Volumen Chloroform aufgenommen und zwecks Entfernung noch vorhandener Zinksalze und Essigsäure wiederholt bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit kleinen Mengen Wasser gewaschen. Die mit Chlorcalcium getrocknete und eingeeengte Flüssigkeit (13 g) zerfiel bei der Fraktionierung unter 16 mm Druck in die Abschnitte:

110—160'	4.75 g
160—170'	6.25 »
170—180'	0.45 »

Die erste Fraktion erstarrte nur teilweise und roch deutlich nach Homobrenzcatechincarbonat. Die zweite, fast geruchlose wurde vollkommen fest und wurde zunächst zur Entfernung geringer Mengen Homobrenzcatechincarbonat aus wenig Chloroform, dann aus heißem Ligroin umgelöst. Sie krystallisiert in bis zu 3 cm langen, stark glänzenden Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 53.5—54° liegt. Dieselben sind leicht löslich in Benzol, Toluol, Essigester, Aceton, Alkoholen, schwer löslich in kaltem Ligroin und Wasser.

0.2060 g Sbst.: 0.3943 g CO₂, 0.0516 g H₂O. — 0.2458 g Sbst.: 0.1918 g AgCl.

C₈H₅O₃Cl (184.5). Ber. C 52.03, H 2.71, Cl 19.24.
Gef. » 52.18, » 2.78, » 19.28.

Carbonat-acetat des 3.4-Dioxy-benzylalkohols.

Aus 2 g Monochlorid und 2 g Silberacetat beim vierstündigen Kochen in 20 g Essigsäureanhydrid. Der vom Lösungsmittel befreite ölige Rückstand erstarrt beim Abkühlen. Der Körper wurde auf Ton abgepreßt und aus Ligroin umgelöst. Mikroskopisch kleine Nadeln vom Schmp. 59.5°, leicht löslich in allen üblichen Lösungsmitteln, kaum löslich in Wasser. Durch wäßriges Pyridin verseifbar.

0.1571 g Sbst.: 0.3323 g CO₂, 0.0569 g H₂O.

C₁₀H₈O₅ (208). Ber. C 57.64, H 3.85.
Gef. » 57.69. » 4.02.

Einwirkung von Wasser und Pyridin auf das Dioxybenzylchlorid-carbonat.

3.226 g Chlorid wurden in 2.8 g (2 Mol.-Gew.) wasserfreiem Pyridin gelöst. Auf Zusatz der nötigen Menge Wasser erfolgte unter Erwärmung Verseifung.

Gewicht der abgespaltenen Kohlensäure: 0.7478 g; ber. 23.8, gef. 23.2.

Die gelb gefärbte Flüssigkeit schied nach dem im Vakuum erfolgten Einengen einen krystallinischen Rückstand ab, der zur Entfernung des salzsauren Pyridins mehrere Male mit Chloroform ausgekocht wurde. Die Verbindung krystallisiert aus heißem Alkohol in feinen prismatischen Täfelchen, die bei 170—171° (corr.) schmelzen. Sie sind unlöslich oder schwer löslich in Benzol, Chloroform, Essigäther, Äther, Aceton, sehr leicht löslich in Wasser. Die Verbindung gibt die bekannten Brenzcatechin-Reaktionen, löst sich in Natronlauge gelb und läßt mit Silbernitrat sofort Chlorsilber fallen. Beim Kochen mit Wasser entwickelt sich kein Geruch nach Pyridin, wohl aber mit heißer Natronlauge.

0.2046 g Subst.: 0.4566 g CO₂, 0.0900 g H₂O. — 0.2908 g Subst.: 15 ccm N (20°, 750 mm). — 0.2908 g Subst.: 0.1954 g AgCl.

C₁₂H₁₂NO₂Cl (237.5). Ber. C 60.76, H 5.06, N 5.89, Cl 14.95.
Gef. » 60.85, » 4.89, » 5.83, » 14.93.

347. F. W. Semmler und Edmund Ascher:
Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle.
(Über Carlinaoxyd und über einige synthetische Versuche.)

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. Juni 1909.)

Seit langer Zeit mit der Untersuchung des ätherischen Öls aus der Wurzel von *Carlina acaulis* beschäftigt, konnte der eine von uns¹⁾ feststellen, daß außer einem Sesquiterpen C₁₅H₂₄ und geringen Mengen von Palmitinsäure als Hauptbestandteil ein Oxyd C₁₃H₁₀O in diesem Öl vorhanden ist. Es konnte ferner festgestellt werden, daß dieses Oxyd, das als Carlinaoxyd bezeichnet wurde, einen Benzolkern und einen Furanring enthält; diese beiden Ringe sind wahrscheinlich derartig durch 3 Kohlenstoffatome mit einander ver-

¹⁾ F. W. Semmler, diese Berichte **39**, 726 [1906]; daselbst vergl. auch die weitere Literatur.