

### 417. Karl Weiße: Über die Einwirkung von Schwefelchlorür und Sulfurylchlorid auf Piperonal.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

Nach den Angaben von Schimmel & Co.<sup>1)</sup> erhält man durch Einwirkung von Schwefelchlorür und Sulfurylchlorid auf Piperonal Chlorierungsprodukte dieses Körpers, die beim Kochen mit Wasser Protocatechualdehyd liefern.

Die Angaben des Patents habe ich in letzterem Falle nicht bestätigt gefunden. Erhitzt man 5 g Piperonal mit 9 g Sulfurylchlorid, so destilliert der allergrößte Teil des letzteren ohne Einwirkung ab, und man erhält außer unverändertem Piperonal nur eine ganz geringe Menge eines chlorierten Produktes, das aber beim Kochen mit Wasser keine Kohlensäure abgab und keinen Protocatechualdehyd lieferte. Läßt man dagegen das Reaktionsgemisch ohne Erwärmung 2 Tage lang stehen, so erstarrt es zu einer harten Krystallmasse von Monochlor-piperonal, das aus Alkohol in schönen Nadeln vom Schmp. 114—115° krystallisiert und so in einer Ausbeute von 80—100 % des Ausgangsmaterials gewonnen wurde.

$C_8H_5O_3Cl$ . Ber. C 52.03, H 2.71, Cl 19.23.

Gef. » 51.95, » 2.70, » 19.24.

Erhitzt man diese Substanz mit 1.8 Teilen Schwefelchlorür eine Stunde auf 150° und dann noch 6 Stunden auf 130°, so entsteht eine barzige Masse, die bei mehrstündigem Erhitzen reichlich Kohlensäure unter starkem Schäumen abgibt und in Monochlor-protocatechualdehyd übergeht, Schmp. 211°. Das Piperonal war vom Sulfurylchlorid erst einmal im Kern chloriert und das Produkt dann zweimal vom Schwefelchlorür in der Methylengruppe chloriert worden.

$C_7H_5O_3Cl$ . Ber. C 48.69, H 2.89.

Gef. » 48.33, » 3.14.

Löst man 2 g Monochlor-protocatechualdehyd in wenig Alkohol und gibt dazu 0.7 g Kaliumhydroxyd und 1.5 g Chlorkohlensäureester, läßt 2 Tage stehen, gießt dann in Wasser und nimmt in Äther auf, so erhält man nach dem Abdunsten des letzteren eine feste Masse, die, auf Ton abgepreßt und aus Wasser umkrystallisiert, schöne, silberglänzende Blättchen vom Schmp. 135° liefert und den Kohlensäureester des Monochlor-protocatechualdehyds darstellt.

<sup>1)</sup> D. R.-P. Nr. 165727.

$C_{10}H_9O_5Cl$ . Ber. C 49.08, H 3.68.  
Gef. » 48.95, » 3.70.

Ich bitte, mir die Bearbeitung dieser neuen Substanzen für einige Zeit überlassen zu wollen.

München, im August 1910. Chem. Labor. von Dr. H. Weil.

---

**418. T. Ekecrantz und A. Ahlqvist: Über die Existenz des *o*-(2.2')-Dinitrobenzoin.**

(Aus der chemischen Abteilung des pharmazeutischen Instituts in Stockholm.)

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 1. August 1910.)

Durch andere Arbeiten sind wir bis vor kurzem verhindert gewesen, das Beweismaterial vorzulegen, welches nötig war, um zu zeigen, daß die zuerst von Popovici durch die Einwirkung von Kaliumcyanid auf *o*-Nitrobenzaldehyd in Weingeistlösung erhaltene Substanz kein *o*-(2.2')-Dinitrobenzoin<sup>1)</sup> ist. Obwohl wir der Vorschrift Popovicis genau gefolgt sind, ist es uns doch nicht gelungen, zu der fraglichen Substanz zu kommen, worüber wir uns schon früher in diesen »Berichten« ausgesprochen haben<sup>2)</sup>. Die Veranlassung unseres Mißerfolgs war offenbar die, daß Popovici vorgeschrieben hatte, daß die Weingeistlösung des Aldehydes eine halbe Stunde mit Kaliumcyanid unter Anwendung des Rückflußkühlers »gekocht« werden sollte. Indessen bildet sich die fragliche Substanz nicht, wenn die Temperatur über +75° steigt. Die Reaktion geht dann ausschließlich in der von uns (loc. cit.) angegebenen Richtung, nämlich zur Bildung von *o*-Nitrosobenzoessäure und *o*-Azoxybenzoessäure. In einer späteren Abhandlung<sup>3)</sup> hat Popovici seine Vorschrift betreffs der Reaktionstemperatur zu 40—50° geändert. Bei dieser Temperatur (auch bei höherer) bildet sich, obgleich in einer relativ geringen Menge, eine krystallisierende Substanz (aus 20 g Aldehyd erhält man unter günstigen Bedingungen 1.6 g). Daß die gebildete Verbindung kein Benzoin ist, geht indessen daraus hervor, daß sie 2 Wasserstoffatome weniger enthält als ein solches, ferner aus ihrem Verhalten Oxydationsmitteln

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 2562 [1907].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **41**, 878 [1908].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **41**, 1851 [1908].