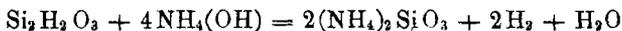


silicat bei der Reaktion zwischen Ammoniak und $\text{Si}_2\text{H}_2\text{O}_3$ gemäß der Gleichung:



in der nach der Theorie verlangten Menge.

Dabei kann angenommen werden, daß im Moment der Entstehung des Salzes die Kieselsäure in einer niedrig-molekularen Form vorliegt, die sich vielleicht sehr rasch, möglicherweise aber auch langsam, entsprechend der ausgesprochenen Neigung zur Polymerisation, in eine hochmolekulare, kolloide Form umwandelt. Mit Hilfe der nach der oben geschilderten Reaktion entstehenden Lösungen wird man diesen Vorgang vielleicht feststellen können. Untersuchungen darüber befinden sich im Gange.

74. Rudolf Wilkendorf:

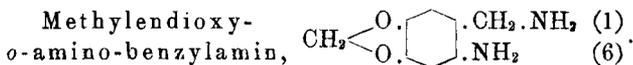
Über einige Derivate des Piperonals.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 22. Januar 1919.)

I. Chinazolin-Derivate.

Das Ausgangsmaterial zu den folgenden Untersuchungen bildete das *o*-Amino-piperonal-oxim, das aus dem Piperonal durch Nitrieren, Oximieren und darauffolgende Reduktion mit Schwefelammonium gewonnen war¹⁾. Das Piperonal wurde zunächst nach den Angaben von Arthur Henry Salway²⁾ nitriert. Bei der Herstellung größerer Mengen war es jedoch sehr störend und zeitraubend, daß sich das Piperonal nach dem Eintragen in die Salpetersäure zu kleinen Klümpchen zusammenballte, die durch Zerdrücken mit einem Glasstabe zerkleinert werden mußten. Dies wird vermieden, wenn man das Piperonal (50 g) in der gleichen Menge Eisessig löst und aus einem Tropftrichter langsam in die kräftig turbinierte und gekühlte Salpetersäure (500 ccm, $D = 1.41$) einfließen läßt. Die weitere Verarbeitung erfolgt in der von Salway angegebenen Weise.



5 g *o*-Amino-piperonal-oxim werden in 200 ccm absolutem Alkohol gelöst, unter sehr starkem Turbinieren innerhalb $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden 200 g $2\frac{1}{2}$ -prozentiges Natriumamalgam nach und nach eingetragen

¹⁾ Haber, B. 24, 625 [1891].

²⁾ Soc. 95, 1163 [1909].

und durch allmähliche Zugabe von 40 ccm Eisessig dafür gesorgt, daß das Gemisch stets sauer bleibt. Nach beendeter Reduktion läßt man erkalten, filtriert vom ausgeschiedenen Natriumacetat, überschüssigen Amalgam und Quecksilber ab und dampft die alkoholische Lösung im Vakuum bei 40—45° stark ein. Die dunkelbraune Lösung wird mit Wasser verdünnt, stark mit 33-prozentiger Natronlauge übersättigt und die ölige Base wiederholt ausgeäthert. Sie wird dem Äther durch Schütteln mit Salzsäure entzogen, die Lösung im Vakuum bei 45—50° zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, durch äußerst gelindes Erwärmen mit Tierkohle nahezu entfärbt und wieder im Vakuum zur Trockne eingedampft. Zur weiteren Verarbeitung kann dies Chlorhydrat ohne weiteres benutzt werden; die Ausbeute beträgt 65—70 % der Theorie.

Zur weiteren Reinigung wird es aus der 30-fachen Menge Methylalkohol umkrystallisiert. Das Salz bildet Büschel langer, spitzer Nadelchen, zeigt keinen Schmelzpunkt, bei 175—180° beginnt es sich zu zersetzen. In Wasser und verdünnter Salzsäure ist der Körper äußerst leicht löslich, schwer löslich in Äthylalkohol, unlöslich in Essigäther, Äther, Benzol, Aceton. Beim längeren Stehen am Licht färbt er sich rosa. Die Analyse ergab, daß das Dichlorhydrat, $C_8H_{10}N_2O_2$, 2 HCl, vorlag.

0.2345 g Sbst.: 0.2800 g AgCl.

$C_8H_{12}N_2O_2Cl_2$. Ber. Cl 29.67. Gef. Cl 29.54.

Das Pikrat, $C_8H_{10}N_2O_2$, $C_6H_3N_3O_7$, fällt in prächtigen gelben Nadelchen aus und besitzt gleichfalls keinen Schmelzpunkt.

0.2046 g Sbst.: 31.8 ccm N (26°, 757.5 mm).

$C_{14}H_{13}N_5O_9$. Ber. N 17.84. Gef. N 17.94.

Das Dipikrat verlangt 18.92 % N.

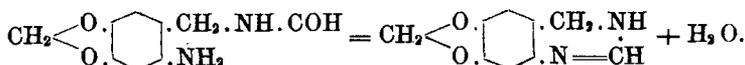
1. 3,4-Methylenedioxy-6-amino-benzylamin und Ameisensäure.

Bei der Herstellung des Methylenedioxy-dihydro-chinazolins verfuhr ich ähnlich, wie für die Gewinnung des Dihydro-chinazolins aus o-Benzylendiamin-Jodhydrat¹⁾ vorgeschrieben ist:

1 g Chlorhydrat vom Methylenedioxy-amino-benzylamin, 0.6 g Natriumformiat und 10 ccm wasserfreie Ameisensäure werden auf dem Wasserbade in einem Schliffkölbchen mit Kühlrohr eine halbe Stunde lang erhitzt; zweckmäßig leitet man einen schwachen Kohlensäurestrom ein. Die sich zunächst bildende Formylverbindung kann nicht isoliert werden, da sie sofort Wasser abspaltet und durch Ringschluß übergeht in

¹⁾ S. Gabriel und J. Colman, B. 37, 3645 [1904].

Methylenedioxy-dihydro-chinazolin:



Nach dem Eindampfen des Reaktionsgemisches im Vakuum bei 55—60° wird der trockne Rückstand in 8 ccm Wasser gelöst und mit 2 ccm rauchender Salzsäure lauwarm versetzt. Beim Abkühlen in Eis krystallisiert das Chlorhydrat, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{HCl}$, in prächtigen Nadelbüscheln. Bei 267—268° schmilzt es unter Aufschäumen und Zersetzung. Es kann aus 40 Teilen Alkohol umkrystallisiert werden.

0.1787 g Sbst.: 0.1200 g AgCl.

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$. Ber. Cl 16.68. Gef. Cl 16.61.

Aus dem reinen Chlorhydrat, das in fast quantitativer Ausbeute gewonnen wird, gelingt es leicht, die reine Base zu erhalten:

0.4 g Chlorhydrat werden in 6 ccm Wasser bei gewöhnlicher Temperatur gelöst und tropfenweise starkes (25-proz.) Ammoniak hinzugefügt. Die Base scheidet sich sofort milchig aus, durch gelindes Erwärmen wird sie wieder in Lösung gebracht und dann der langsamen Krystallisation überlassen. Lösungs- und Krystallisationsmittel sind Wasser, Aceton und Essigäther; sie krystallisiert in Nadeln und schmilzt nach vorangehendem Erweichen bei 153° ohne Zersetzung. Der Geschmack ist bitter. Beim Versuch, die Base im Vakuum zu destillieren, trat Zersetzung ein.

0.1384 g Sbst.: 0.3103 g CO_2 , 0.0566 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 61.34, H 4.58.

Gef. » 61.11, » 4.58.

Das Pikrat, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$, ist sehr schwer löslich. Es schmilzt bei 234° unter Braunfärbung.

0.1484 g Sbst.: 0.2424 g CO_2 , 0.0471 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_9\text{N}_5$. Ber. C 44.44, H 2.74.

Gef. » 44.54, » 3.51.

Das Chloroplatinat, $(\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2)_3\text{H}_2\text{PtCl}_6$, ist noch schwerer löslich. Es besitzt keinen Schmelzpunkt und beginnt bei 235° sich unter Schwarzfärbung zu zersetzen.

0.1602 g Sbst.: 0.0413 g Pt.

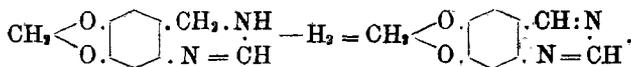
$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_6\text{Cl}_6\text{Pt}$. Ber. Pt 25.61. Gef. Pt 25.78.

Die

Oxydation der Dihydrobase

führte ich in der gleichen Weise aus, in der S. Gabriel zum Chinazolin gelangt ist¹⁾:

¹⁾ B. 36, 808 [1903].



1 g Methylendioxy-dihydro-chinazolin-Chlorhydrat wird in 10 ccm kaltem Wasser gelöst und mit einer kalten Lösung von 4 g Ferricyan-kalium in 15 ccm Wasser versetzt. Zur Bildung und Abscheidung der Base gibt man 8 ccm 30-proz. Kalilauge hinzu. Der Krystallbrei wird auf einer Nutsche scharf abgesogen, mit wenig kaltem Wasser gewaschen, auf Ton gestrichen und schließlich bei 100° getrocknet.

Die Reinigung erfolgt durch zweimalige Vakuum-Destillation im Säbelkölbchen. Die völlig weiße Base besitzt dann den Schmp. 172—173°.

0.1779 g Sbst.: 0.4032 g CO₂, 0.0543 g H₂O.

C₉H₆O₃N₂. Ber. C 62.07, H 3.48.

Gef. » 61.81, » 3.42.

Das Pikrat, C₉H₆O₂N₂, C₆H₃O₇N₅, krystallisiert in langen, feinen, hellgelben Nadelchen, die unter vorhergehendem Erweichen bei 216° schmelzen.

0.1644 g Sbst.: 24 ccm N (18°, 763 mm).

C₁₅H₉O₉N₅. Ber. N 17.38. Gef. N 17.19.

Das Chloroplatinat, (C₉H₆O₂N₂)₂, H₂PtCl₆, krystallisiert beim Erkalten der lauen Lösung der Komponenten aus; es besitzt keinen Schmelzpunkt und beginnt bei 270—275° zu zerfallen.

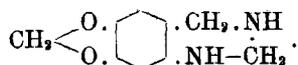
0.1599 g Sbst.: 0.0408 g Pt.

C₁₈H₁₄O₄N₄Cl₆Pt. Ber. Pt 25.74. Gef. Pt 25.52.

Reduktion des Methylendioxy-chinazolins

führt zum

Methylendioxy-tetrahydro-chinazolin,



1 g Methylendioxy-chinazolin wird fein gepulvert, in 30 ccm Wasser suspendiert und unter starkem Turbinieren mit 50 g 2½-proz. Natriumamalgam nach und nach bei 35—40° versetzt. Die Reduktion ist nach 1½ Stdn. beendet. Die Lösung wird hierauf stark mit konzentrierter Natronlauge übersättigt. Die Base scheidet sich dabei als bald erstarrendes Öl aus. Als Krystallisationsmittel empfiehlt sich heißes Ligroin und zwar 100 ccm für 1 g Substanz. Die Base scheidet sich beim Erkalten und Reiben mit dem Glasstab in farblosen, säbelartigen Blättchen aus, die bei 101° schmelzen und bei 96° erweichen. Aus feuchtem Essigäther erhält man den Körper in langgestreckten, sechseckigen Täfelchen. Sonstige Lösungsmittel sind in der Reihenfolge ihrer Lösungsfähigkeit: Aceton, Benzol, Essigäther (wasserfreier!), Wasser, Äther, Methyl- und Äthylalkohol, Petroläther.

0.2109 g Sbst.: 0.4657 g CO₂, 0.1110 g H₂O. — 0.1473 g Sbst.: 0.3272 g CO₂, 0.0770 g H₂O.

C₉H₁₀O₂N₂. Ber. C 60.67, H 5.62.
Gef. > 60.02, 60.58, > 5.89, 5.82.

Das Pikrat, C₉H₁₀O₂N₂, C₆H₃N₃O₇, wird aus alkoholischer Lösung in schmalen, parallelogrammförmigen Täfelchen erhalten, die terrakottfarbig sind. Es ist in Alkohol sehr schwer, mit gelber Farbe löslich und schmilzt unter Schäumen und Zersetzung bei 172—173°.

0.1236 g Sbst.: 0.2007 g CO₂, 0.0369 g H₂O. — 0.1029 g Sbst.: 14.9 ccm N (16°, 757 mm).

C₁₅H₁₃O₉N₅. Ber. C 44.23, H 3.19, N 17.19.
Gef. > 44.29, > 3.34, > 17.04.

2. 3,4-Methylenedioxy-6-amino-benzylamin und Essigsäure-anhydrid.

1 g Methylenedioxy-amino-benzylamin-Chlorhydrat wird in 5 ccm Wasser gelöst und 1 ccm Essigsäure-anhydrid unter Eiskühlung und gutem Umschütteln zugegeben. Sobald klare Lösung entstanden ist, wird mit gepulvertem Natriumbicarbonat bis zum Aufhören der Kohlendioxyd-Entwicklung versetzt, die sich abscheidende Acetylverbindung abgenutscht und mit Eiswasser gewaschen. Die Verbindung krystallisiert aus Alkohol und Wasser in feinen, büschelartig zusammenstehenden Nadeln (für 1 g Substanz etwa 25 ccm Alkohol). Schmp. 200—201°. Die Reinigung der gut getrockneten Substanz kann auch durch Destillation im Vakuum bei 15—20 mm Druck vorgenommen werden.

Die Analysen ergaben, daß weder die Monoacetylverbindung (I.), noch die Diacetylverbindung (II.) entstanden war, sondern daß sich vielmehr eine Triacetylverbindung (III. resp. IV.) gebildet hatte:

- I. CH₂:O₂:C₇H₇N₂Ac.
- II. CH₂:O₂:C₇H₆N₂(Ac)₂.
- III. (Ac.O)₂:C₇H₇N₂Ac.
- IV. Ac.O.(OH):C₇H₆N₂(Ac)₂.

Die Anwesenheit der drei Acetylgruppen im Molekül wurde durch Verseifung mittels Baryhydrats bestätigt, der überschüssige Baryt mittels Kohlendioxyds ausgefällt und im Filtrat das bei der Verseifung gebildete Bariumacetat als Sulfat bestimmt.

0.1916 g Sbst.: 0.3938 g CO₂, 0.1043 g H₂O. — 0.1829 g Sbst.: 15.6 ccm N (17°, 755 mm). — 0.2078 g Sbst.: 17.6 ccm N (18°, 762 mm).

- I. C₁₀H₁₂O₃N₂. Ber. C 57.66, H 5.81, N 13.46.
 - II. C₁₂H₁₄O₄N₂. > > 57.57, > 5.64, > 11.2.
 - III. u. IV. C₁₃H₁₆O₅N₂. > > 55.71, > 5.71, > 10.0.
- Gef. > 56.05, > 6.09, > 9.97, 9.96.

Als die Acetylierung mit Natriumacetat und Essigsäure-anhydrid vorgenommen wurde, entstand derselbe Körper. Beim Versuch, die Acetylierung mit Natriumacetat und Eisessig durchzuführen, trat bereits bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade unter stetig zunehmender Rotfärbung Zersetzung ein.

3. 3.4-Methylenedioxy-6-amino-benzylamin und Benzoylchlorid.

1 g Methylenedioxy-amino-benzylamin-Chlorhydrat in 5 ccm kaltem Wasser wird mit 10 ccm 30-proz. Natronlauge, dann mit 0.6 g Benzoylchlorid versetzt und kräftig unter Kühlung durchgeschüttelt. Das Benzoyl-methylenedioxy-o-amino-benzylamin, $\text{CH}_2:\text{O}_2:\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2).\text{CH}_2.\text{NH}.\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_5$, scheidet sich sofort als halb feste, zusammengeballte Masse aus. Nach dem Absaugen, Auswaschen mit Eiswasser und Trocknen auf Ton wird es aus Eisessig umkrystallisiert (für 1 g Substanz 25 ccm). Die Substanz scheidet sich in kleinen Nadelchen ab, die an einem Ende zugespitzt, am anderen Ende keulenförmig gestaltet sind. Schmp. 255°. In allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist sie nur sehr schwer löslich.

0.2440 g Sbst.: 0.5945 g CO_2 , 0.1172 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. C 66.68, H 5.19.

Gef. » 66.45, » 5.37.

Der Versuch, hieraus durch Wasserabspaltung Methylenedioxy-phenyl-dihydro-chinazolin zu gewinnen, schlug fehl. Selbst bei der Destillation im Vakuum trat Zersetzung der Verbindung ein.

II. o-Nitro-piperonylalkohol.

Friedländer und Henriques erhielten den o-Nitro-benzylalkohol aus dem o-Nitro-benzaldehyd durch konzentrierte Kalilauge¹⁾; bei dem Nitro-piperonal versagte das Verfahren. Eine von Söderbaum und Widman²⁾ angegebene Methode zur Gewinnung des Nitro-benzylalkohols, die auf der Behandlung von Nitro-benzylchlorid mit Pottaschelösung beruht, läßt sich nur mit geringem Erfolg für die Gewinnung des Nitro-piperonylalkohols benutzen. Paal und Bode-wig³⁾ schließlich stellten aus dem Nitro-benzylchlorid zunächst das Acetat bzw. Benzoat her und gewannen hieraus durch Verseifung den Nitro-alkohol. Dieses Verfahren läßt sich mit guter Ausbeute auch für die Bereitung des Nitro-piperonylalkohols benutzen.

Das zu diesen Umsetzungen nötige o-Nitro-piperonylchlorid, $\text{CH}_2:\text{O}_2:\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2).\text{CH}_2.\text{Cl}$, habe ich unabhängig von Gertrude Maud Robinson und Robert Robinson⁴⁾ bereits im Februar 1915 auf etwas andere Weise hergestellt: 10 g Piperonyl-

¹⁾ B. 14, 2804 [1881]. ²⁾ B. 25, 3291 [1892].

³⁾ B. 25, 2961 [1892]. ⁴⁾ Soc. 107, 1758.

chlorid, das nach den Angaben von H. Decker und Otto Koch¹⁾ gewonnen war, wird nach und nach in 100 ccm Salpetersäure (D = 1.41) unter Rühren und starker Kühlung eingetragen. Das Nitropiperonylchlorid scheidet sich teilweise aus der Säure krystallinisch aus, völlig beim Eingießen in das 5-fache Volumen Eiswasser. Nach dem Absaugen wird gut ausgewaschen und im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Das Nitropiperonylchlorid ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln äußerst leicht löslich und krystallisiert aus Methylalkohol. Auf der Haut ruft die Substanz sehr heftiges und anhaltendes Brennen hervor.

0.2242 g Sbst.: 0.1483 g AgCl.

$C_8H_6O_4NCl$. Ber. Cl 16.47. Gef. Cl 16.35.

G. M. und R. Robinson nehmen die Nitrierung in essigsaurer Lösung vor; dies hat den Vorteil, daß weniger harzige Produkte auftreten und daher der Körper leichter in krystallinischer Form gewonnen werden kann. Die Autoren geben den Schmp. 86° an; ich konnte ihn höchstens bei 83° beobachten.

o-Nitropiperonylchlorid und Pottaschelösung

zeigen beim Kochen starke Verharzung. Nachdem man $\frac{1}{2}$ Std. gekocht hatte — diese Zeit erwies sich schließlich als am zweckmäßigsten —, betrug die Ausbeute an Nitroalkohol nur etwa 5% der Theorie. Der einmal aus Alkohol umkrystallisierte Körper zeigte den Schmp. 117—118°.

0.0604 g Sbst.: 3.6 ccm N (18°, 759 mm).

$C_8H_7O_4N$. Ber. N 7.11. Gef. N 6.98.

In der Hoffnung, aus dem Jodid bessere Ausbeuten an Alkohol als aus dem Chlorid erhalten zu können, wurden

o-Nitropiperonylchlorid und Jodnatrium

wie folgt mit einander umgesetzt: Man löst 2 g Nitropiperonylchlorid in 4 ccm heißem Aceton und versetzt diese mit 0.86 g Jodnatrium in 5 ccm Aceton, kocht kurze Zeit, wobei Chlornatrium ausfällt, und gibt dann das 10-fache Volumen kalten Wassers hinzu; das Jodid scheidet sich anfangs ölig ab, erstarrt jedoch bald krystallinisch. Ausbeute quantitativ. Aus Äthylalkohol liefert der Körper langgestreckte, hellgelbe Nadelchen, die büschelartig zusammenstehen. Schmp. 97—98°. Die Analysen stimmten auf *o*-Nitropiperonyljodid, $CH_2:O_2:C_8H_3(NO_2).CH_2.J$.

0.2200 g Sbst.: 0.2530 g CO_2 , 0.0442 g H_2O . — 0.2067 g Sbst.: 8.2 ccm N (20°, 771 mm). — 0.1572 g Sbst.: 0.1208 g AgJ.

$C_8H_6O_4NJ$. Ber. C 31.27, H 1.97, N 4.56, J 41.34.

Gef. » 31.36, » 1.79, » 4.68, » 41.54.

¹⁾ B. 38, 1741 [1905].

Der Versuch, aus diesem Jodid mit Hilfe von frisch bereitetem Silberoxyd den Alkohol zu gewinnen, schlug fehl; es trat keine Veränderung des Jodids ein. Aus diesem Grunde und auch deshalb, weil die Substanz im Gegensatze zum Chlorid gar keine Reizwirkung auf die Haut ausübte, war die Vermutung nicht von der Hand zu weisen, daß der Körper das Halogen statt in der Seitenkette im Kern enthielt und deshalb gegen alle Eingriffe so widerstandsfähig blieb.

Wie nun Willgerodt entdeckt hat¹⁾, haben Jod-benzol und andere im Kern jodierte Verbindungen das Vermögen, zwei Atome Chlor zu addieren und Jodidchloride zu bilden. Die gleiche Fähigkeit sollte auch der hier vorliegende Jodkörper besitzen, wenn das Halogen im Kern haftete; um dies zu prüfen, führte ich folgenden Versuch aus: 2 g Jodkörper wurden in 10 ccm Chloroform gelöst, in Eis gekühlt und 15 Minuten lang trockenes Chlor eingeleitet. Dabei schied sich aus der Lösung jedoch sofort Jod ab, das beim weiteren Durchleiten von Chlor in gelbes Jodtrichlorid überging. Gleichzeitig wurde starke Salzsäuregas-Entwicklung beobachtet. Nach 15 Minuten wurde das Einleiten des Chlorgases unterbrochen, zu der Lösung das gleiche Volum kalten Chloroforms gegeben und vom abgeschiedenen Trichlorjod schnell abfiltriert. Das Filtrat behandelte ich hierauf zur Entfernung des noch gelösten Jods mit 50 ccm einer 10-proz. Pottaschelösung. Die Chloroformlösung wurde abgehoben, mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und auf dem Wasserbade eingedampft. Es hinterließ ein hellgelb gefärbter Sirup, der beim Anreiben mit wenig verdünntem Alkohol zu einem Krystallbrei erstarrte. Ausbeute an Rohprodukt 0.65 g. Zum Umkrystallisieren wurde verdünnter Alkohol (9 ccm Alkohol + 2.5 ccm Wasser) verwandt. Ausbeute an reinem Produkt 0.4 g. Krystallform: hellgelbe Nadeln. Schmp. 139—140°.

Der Körper übt keinerlei Reizwirkung aus, das Jod des Nitropiperonyljodids ist durch Chlor ersetzt worden.

0.1145 g Sbst.: 0.1396 g CO₂, 0.0163 g H₂O. — 0.1240 g Sbst.: 5.5 ccm N (22°, 754 mm). — 0.1172 g Sbst.: 0.1765 g AgCl.

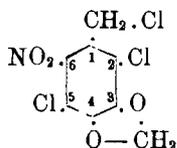
C₈H₄O₄NCl₃. Ber. C 33.75, H 1.41, N 4.93, Cl 37.4.

Gef. • 33.87, » 1.63, » 5.09, » 37.25.

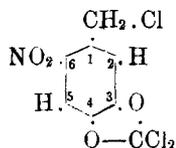
Den Analysenwerten zufolge enthält der Körper 3 Atome Chlor. Zunächst wird das in der Seitenkette stehende Jod durch Chlor ersetzt worden sein; das ausgeschiedene Jod reagierte mit dem neu hinzutretenden Chlor unter Bildung von Trichlorjod und dieses vermittelte nun seinerseits die Chlor-Übertragung entweder in den Kern

¹⁾ J. pr. [2] 33, 154 [1886].

des Körpers oder in die Seitenkette, so daß man folgende Konstitutionsformeln annehmen kann:



2.5-Dichlor-6-nitro-
piperonylchlorid



ω -Dichlor-6-nitro-
piperonylchlorid

Die Tatsache, daß sich bei der Behandlung des Jodkörpers mit Chlor kein Jodidchlorid bildete, und daß sich aus derselben Substanz, ebenso wie aus dem Chlorid mit Hilfe von Natriumacetat das nachfolgend beschriebene Acetat herstellen ließ, beweisen, daß das Jod nicht am Kern haftet, sondern, daß *o*-Nitro-piperonyljodid, $\text{CH}_2:\text{O}_2:\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{J}$, vorliegt. Hervorzuheben ist die merkwürdige Stabilität des Jodids gegenüber Salpetersäure und das Fehlen jeglicher Reizwirkung, die beim Chlorid so stark in Erscheinung tritt.

o-Nitro-piperonylchlorid und Natriumacetat

setzen sich beim Kochen in wäßriger Lösung nur mangelhaft unter starker Verharzung um. Es wurde daher versucht, die Reaktion in alkoholischer Lösung bei etwa 110° im Einschlußrohr vorzunehmen, in ähnlicher Weise, wie Eugen Fischer¹⁾ und auch Paal und Bodewig²⁾ verfahren sind. Die erhaltene Ausbeute war gut. Bequemer ist es aber, wie folgt, zu arbeiten:

10 g Nitro-piperonylchlorid werden in 100 ccm warmem Alkohol gelöst, hierzu eine Lösung von 18 g Natriumacetat in 40 ccm heißem Wasser auf einmal hinzugegeben und das Ganze 5 Stdn. unter Rückflußkühlung gekocht. Beim Erkalten scheidet sich *o*-Nitro-piperonylacetat, $\text{CH}_2:\text{O}_2:\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{Ac}$, krystallinisch aus; zur vollkommenen Abscheidung verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser. Das Produkt wird getrocknet und dann aus der 30-fachen Menge Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Man erhält fast weiße Täfelchen vom Schmp. 150°.

0.1569 g Sbst.: 0.2897 g CO₂, 0.0555 g H₂O. — 0.1468 g Sbst.: 7.2 ccm N (11°, 765 mm).

C₁₀H₉O₆N. Ber. C 50.19, H 3.79, N 5.86.
Gef. » 50.35, » 3.96, » 5.87.

Zur

Verseifung des Esters

nach der von Paal und Bodewig²⁾ für das Nitro-benzylacetat auf-

¹⁾ B. 22 Ref., 788 [1889]. ²⁾ B. 25, 2961 [1892].

gestellten Vorschrift wurden 40 g roher Ester im Schriffkolben mit 600 ccm 20-proz. Schwefelsäure übergossen und dann bei 125° im Ölbade¹⁾ 2 Stdn. unter Rückflußkühlung gekocht. Beim Erkalten scheidet sich etwa die Hälfte des gebildeten Alkohols krystallinisch aus. Der Rest bildet am Boden des Kolbens eine feste braune Masse. Man sammelt zweckmäßig zunächst die Krystalle auf einer Nutsche. Die im Kolben verbliebene amorphe Masse löst man in Methylalkohol, behandelt mit etwas Tierkohle und versetzt dann die heiße Lösung mit dem gleichen Volum heißen Wassers. Beim Erkalten scheidet sich der Alkohol in hellgelben Kryställchen vom Schmp. 119° aus. Gesamtausbeute etwa 75% der Theorie.

Der *o*-Nitro-piperonylalkohol ist in allen organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich und wird am besten aus einer Mischung von gleichen Teilen Methylalkohol und Wasser umkrystallisiert. Schmp. 121°. Aus Benzol schießt er in fast farblosen, krystallbenzol-haltigen Krystallen an, die bei 100° unter Benzolabgabe wieder hellgelb werden.

0.1605 g Sbst.: 0.2849 g CO₂, 0.0534 g H₂O.

C₉H₇O₅N. Ber. C 48.41, H 3.7.

Gef. > 48.7, > 3.58.

Versuche, den Nitro-piperonylalkohol bezw. sein Acetat zu reduzieren, um zum Amino-piperonylalkohol zu gelangen, schlugen sämtlich fehl. Es trat stets Verharzung ein, die sich durch zunehmende Rotfärbung kenntlich machte.

o-Nitro-piperonylchlorid und Rhodankalium.

20 g Nitro-piperonylchlorid und 10 g Rhodankalium werden mit 200 ccm 95-proz. Alkohol eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wird in etwa 1½ l Eiswasser gegossen und mehrere Stunden lang stehen gelassen, wonach das anfangs ölige *o*-Nitro-piperonylrhodanid, CH₂:O₂:C₆H₂(NO₂).CH₂.SCN, erstarrt. Ausbeute an Rohprodukt 95—100%. Aus 95-proz. Alkohol unter Anwendung von Tierkohle umkrystallisiert, schmilzt es bei 88—89°. Die Substanz übt nur geringe Reizwirkung auf die Haut aus.

0.1670 g Sbst.: 0.1646 g BaSO₄. — 0.1545 g Sbst.: 15.7 ccm N (16°, 754 mm).

C₉H₆O₄N₂S. Ber. S 13.47, N 11.77.

Gef. > 13.54, > 11.91.

Analog dem Nitro-benzylrhodanid²⁾ geht die Verbindung durch Schwefelammonium in das entsprechende Disulfid über. Zu dem

¹⁾ Nicht über freiem Feuer, sonst tritt Verharzung infolge Überhitzung des sich an der Kolbenwand abscheidenden Produktes ein.

²⁾ Cassirer, B. 25, 3028 [1892].

Zwecke löse man 10 g *o*-Nitro-piperonylrhodanid in 250 ccm Alkohol; bei etwa 40° gebe man 25 ccm alkoholisches Ammoniak hinzu und leite 20 Minuten lang einen lebhaften Strom Schwefelwasserstoff ein, wobei man noch 10 ccm alkoholisches Ammoniak hinzugibt. Bald beginnt die Abscheidung von *o,o'*-Dinitro-piperonyldisulfid, $[\text{CH}_2:\text{O}_2:\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2).\text{CH}_2.\text{S}]_2$; weitere Mengen fallen nach Zusatz von Wasser aus. Aus Aceton schießt der Körper in blaßgelben Nadelchen vom Schmp. 103–104° an. Er ist schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff, leichter in Aceton und Essigäther, sehr leicht in Eisessig, nicht in Alkali.

0.1607 g Sbst.: 0.2675 g CO₂, 0.0435 g H₂O. — 0.1694 g Sbst.: 10 ccm N (18°, 741 mm). — 0.2025 g Sbst.: 0.2214 g BaSO₄.

C₁₆H₁₂O₈N₂S₂. Ber. C 45.25, H 2.85, N 6.60, S 15.12.

Gef. » 45.40, » 3.03, » 6.75, » 15.02.

Die Versuche, das Disulfid mit Zinn und rauchender Salzsäure oder Natriumsulfid zum Amino mercaptan zu reduzieren, verliefen erfolglos. — Die Behandlung des Nitro-piperonylrhodanids mit konz. Schwefelsäure, die zur Bildung des *o*-Nitro-piperonylestere der Carbaminthiolsäure, CH₂O₂:C₆H₂(NO₂).CH₂.S.CO.NH₂, führen sollte und die nach der für den *o*-Nitrobenzylester aufgestellten Vorschrift ausgeführt wurde¹⁾, ergab gleichfalls nicht das erhoffte Resultat.

Es sei mir gestattet, Hrn. Geheimrat S. Gabriel für die Anregung zu dieser Arbeit und die während ihres Verlaufs erwiesene liebenswürdige Unterstützung bestens zu danken.

75. W. v. Kaufmann und A. Lewite: Über die Natur der Lösungen von Stärke in Formalin und die quantitative Rückverwandlung von Formalin Stärke in Stärke, zugleich ein Beitrag zur Kenntnis des Farbentons von Jodlösungen.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für experimentelle Therapie, chemische Abteilung, in Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 30. Januar 1919.)

Gleich vielen Hydroxyverbindungen besitzt die Stärke die Fähigkeit, mit Formaldehyd zu Additionsverbindungen zusammenzutreten. Solche Formalin-Stärke haben A. Classen²⁾ sowie V. Syniewski³⁾ in fester Form dargestellt. Beide Autoren haben angegeben, daß diese

¹⁾ S. Gabriel und Th. Posner, B. 28, 1025 [1895].

²⁾ A. Classen, D. R.-P. 92259, 94628 und 99378 [1896]; 95518 [1897]; C. 1897, I, 395; Therap. Monatshefte 11, 33 [1897].

³⁾ V. Syniewski, A. 324, 201 [1902]; C. 1902, II, 986, 1248.