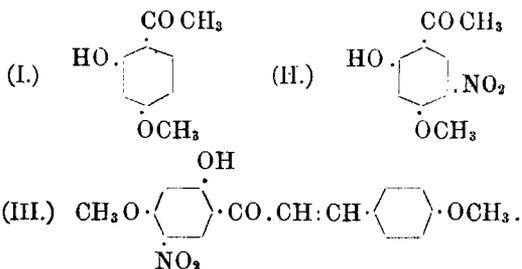


## 41. Adolf Sonn: Einige Derivate des Päonols.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 18. November 1920.)

Im Zusammenhang mit anderen Arbeiten habe ich einige Abkömmlinge des Päonols (I.) dargestellt. Da in letzter Zeit von anderer Seite<sup>1)</sup> ähnliche Versuche angekündigt sind, beschreibe ich sie im Nachfolgenden kurz. Gleichzeitig mit Adams<sup>2)</sup> habe ich durch Behandlung von Päonol mit Salpetersäure in Eisessig ein Nitro-päonol gewonnen, dem ohne Zweifel die Formel (II.) zukommt. Durch Reduktion entsteht daraus das entsprechende Amino-päonol, das man auch aus Benzolazo-päonol durch Einwirkung von Natriumhydrosulfit erhält. Das Nitro-päonol wurde noch mit Anisaldehyd kondensiert und das entstandene [3-Nitro-4-methoxy-6-oxyphenyl]-[4'-methoxy-styryl]-keton (III.) zur Aminoverbindung reduziert.



## Versuche.

2-Methyläther des 2,4-Dioxy-5-aceto-azobenzol. (Benzolazo-päonol),  $\text{C}_6\text{H}_2 \cdot (\text{OCH}_3)^2 (\text{OH})^2 (\text{COCH}_3)^2 (\text{N}:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)^1$ .

Zu einer Lösung von 3 g Päonol in überschüssiger, sehr verdünnter Natronlauge gibt man die Diazoniumlösung aus 1.85 g Anilin. Beim Ansäuern der dunkelroten Lösung fällt ein gelbrotes Harz aus, das bald fest wird. Aus heißem Alkohol krystallisiert die Azoverbindung in glänzenden, braunroten Nadelchen.

0.1333 g Sbst.: 12.15 ccm N (16.5°, 751.5 mm, üb. 33-proz. KOH).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$  (270.13). Ber. N 10.37. Gef. N 10.55.

Die Azoverbindung ist leicht löslich in Essigester, Aceton und Benzol, ziemlich leicht in Äther, leicht auch in heißem Ligroin, sehr schwer in Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 135°.

<sup>1)</sup> Rennie, Cooke und Finlayson, Soc. 117, 338—350 [1920].

<sup>2)</sup> Am. Soc. 41, 247—270; C. 1919, III 526.

## 3-Amino-päonol.

50 g Benzol-azo-päonol übergießt man mit 300 ccm Alkohol und gibt eine Lösung von 7.4 g Natriumhydroxyd in Wasser hinzu. Die entstandene rote Lösung versetzt man unter Umschütteln und Erhitzen mit Natriumhydrosulfit (im ganzen 200 g). Es tritt allmählich Entfärbung ein; nur eine schwache Rotfärbung bleibt bestehen. Es wird heiß filtriert, das Anilin und der Alkohol mit Wasserdampf abgeblasen. Aus der wäßrigen Lösung krystallisiert das Amin in gelblichen Nadeln aus. Die Ausbeute beträgt 22.5 g.

0.1807 g Sbst.: 12.1 ccm N (17°, 764 mm, üb. 33-proz. KOH).  
 $C_9H_{11}O_3N$  (181.09). Ber. N 7.74. Gef. N 7.83.

Das Amino-päonol schmilzt nach vorheriger schwacher Sinterung bei 115° (unkorr.). Es ist leicht löslich in heißem Wasser. Die wäßrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid tief weinrot; auf Zusatz von mehr Ferrichlorid scheiden sich violett gefärbte Flocken aus. Das Amino-päonol löst sich leicht in heißem Alkohol, Äther und Benzol, etwas schwerer in Ligroin; von Essigester wird es schon in der Kälte leicht aufgenommen.

Diacetylderivat. Glänzende derbe Krystalle, die unter dem Mikroskop wie kurze Säulen von oft würfelförmigem Aussehen erscheinen. Sie schmelzen bei 165° (unkorr.) zu einer klaren Flüssigkeit. Die Acetylverbindung ist ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, etwas schwerer in Essigester und Benzol, sehr schwer in Ligroin.

0.2264 g Sbst.: 10.2 ccm N (20°, 759 mm, üb. 33-proz. KOH.)  
 $C_{13}H_{15}O_5N$  (265.12). Ber. N 5.28. Gef. N 5.18.

## [3-Nitro-4-methoxy-6-oxy-phenyl]-[4'-methoxy-styryl]-keton (III).

Zu 2 g 3-Nitro-päonol in 8 ccm Kalilauge (4 ccm 33-proz. KOH + 4 ccm  $H_2O$ ) gibt man 1.3 g Anisaldehyd in 4 ccm Alkohol. Aus der nicht ganz klaren Lösung scheidet sich beim Stehen das Kaliumsalz des Kondensationsprodukts aus. Nach einigen Tagen löst man in Wasser und säuert an. Die abgeschiedene gelbe Fällung wird mit einer Bicarbonatlösung verrieben, abgesaugt und aus Eisessig krystallisiert.

0.1743 g Sbst.: 7.0 ccm N (20°, 754 mm, üb. 33-proz. KOH).  
 $C_{17}H_{15}O_6N$  (329.12). Ber. N 4.26. Gef. N 4.57.

Das Styrylketon bildet gelbe, dünne, vielfach zerklüftete Blättchen. Sie schmelzen nach schwacher Sinterung bei 182° (unkorr.). Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid tief orangerot. Es

ist ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol und Aceton, etwas leichter in Essigester und Benzol, sehr schwer in Äther und Ligroin, so gut wie unlöslich in Wasser.

Durch Reduktion der Nitroverbindung in Eisessiglösung mit Zinn und Salzsäure erhält man das entsprechende Amino-styryl-ke-ton. Das Acetylderivat krystallisiert aus Essigsäure in sternförmig angeordneten Nadeln; es schmilzt bei 203° (unkorr.).

#### 42. R. Feulgen: Darstellung von Platinmohr.

[Aus dem Physiolog. Institut d. Universität Gießen.]

(Eingegangen am 4. August 1920.)

Platinmohr zur katalytischen Hydrierung stellt man nach Löw-Willstätter<sup>1)</sup> durch Reduktion von Platinchlorid mit Formaldehyd in alkalischen Lösungen und Auswaschen des abgeschiedenen Platins dar. Beim Auswaschen (durch Dekantieren) geht jedoch in kurzer Zeit ein Teil des Platins kolloidal in Lösung, und zwar noch bevor das Metall chlorfrei gewaschen ist. Abgesehen von Verlusten, wird das sichere Arbeiten hierdurch sehr gestört.

Es zeigte sich, daß durch kurzes sehr kräftiges Schütteln, besonders bei schwach essigsaurer Reaktion der Flüssigkeit, eine vollständige Ausflockung-bezw eine Behebung der Neigung, in kolloidale Lösung zu gehen, erzielt werden konnte, so daß irgend welche Schwierigkeiten nicht hestehen, wenn man folgendermaßen vorgeht:

5 g Platinchlorwasserstoffsäure (Platinchlorid des Handels) werden in 5 ccm Wasser gelöst, 7 ccm 40-proz. Formalin zugesetzt und allmählich unter Kühlung eine Lösung von 5 g Natriumhydroxyd in 10 ccm Wasser eingetragen. Man läßt  $\frac{1}{2}$  Stunde stehen, vervollständigt durch viertelstündiges Eintauchen des Kölbchens in ein Wasserbad von 55° die Reduktion und gießt die Masse in einen zur Hälfte mit Wasser gefüllten Halbliterkolben. Man schüttelt nunmehr einige Minuten sehr kräftig, worauf sich der zum Teil sehr feine Niederschlag in grobe, sich augenblicklich absetzende Flocken verwandelt und die darüberstehende Flüssigkeit fast farblos wird. Diese gießt man ab, füllt Wasser auf und säuert nunmehr mit Essigsäure stark an. Nach kräftigem Schütteln bilden sich wieder die groben Flocken, und nunmehr kann das abgeschiedene Metall beliebig ausgewaschen werden, ohne daß Neigung zur kolloidalen Lösung bestünde. Endlich saugt man ab und trocknet den vom Filter entfernten Niederschlag im Vakuum

<sup>1)</sup> B. 23, 259 [1890]; 45, 1472 [1912].