

Die Mischung wurde 8 Stdn. auf dem Wasserbade bis zum Sieden erwärmt. Nach Zerlegung des Produktes mit Wasser wurde die Benzol-Lösung mit verd. Salzsäure gewaschen und dann mit 3-proz. Natronlauge ausgezogen. Aus dieser Lösung ließ sich die theoretische Menge (21 g) Benzoesäure vom Schmp. 121—122° abscheiden; das Benzol siedete bei 80—81° ohne jeden Rückstand.

Benzoylchlorid, Benzol und Thiophen.

Zu einer Lösung von 13.3 g Thiophen (1 Mol.) und 30 g Titan-tetrachlorid (1 Mol.) in 250 g Benzol wurden 22.2 g Benzoylchlorid unter Kühlung hinzugefügt. Nach 5-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade wurden 27.8 g Substanz erhalten, welche bei 200—235° (760 mm) siedete und in der Vorlage krystallinisch erstarrte. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz das Produkt bei 55—56°; es war also Benzothienon, für welches Comey¹⁰⁾ den Schmp. 55° angibt. Ein zweiter Versuch wurde in der Weise ausgeführt, daß Titan-tetrachlorid zur Lösung von Thiophen und Benzoylchlorid in Benzol zugefügt wurde. Die Ausbeute an Benzothienon erreichte dann 98% d. Th. Das bei 55° schmelzende Benzothienon gab ein Oxim vom Schmp. 91—92°. Diese Versuche zeigen, daß es möglich ist, die Reaktion zur quantitativen Bestimmung von Thiophen in rohem Benzol zu verwenden; vermutlich wird sie sich auch zur Bestimmung von Thiophen in Gemischen von flüssigen aromatischen, aliphatischen und alicyclischen gesättigten Kohlenwasserstoffen ausnutzen lassen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

211. Erich Mosettig: Über die Einwirkung von Diazo-methan auf Piperonal.

[Aus d. I. Chem. Universitäts-Laboratorium, Wien.]

(Eingegangen am 3. Mai 1928.)

Die zuerst von H. Meyer¹⁾ und F. Schlotterbeck²⁾ durchgeführten und in letzterer Zeit von H. Biltz und Paetzold³⁾ zum Teil wiederholten und erweiterten Untersuchungen über die Einwirkung von Diazo-methan auf Aldehyde ergaben, daß bei dieser Reaktion aus den Aldehyden die zugehörigen Methylketone entstehen. Im Laufe des vergangenen Jahres findet Arndt⁴⁾, daß *o*-Nitro-benzaldehyd eine Ausnahmestellung einnimmt und kein Keton liefert, wofür die Beteiligung der orthoständigen Nitrogruppe an der Reaktion verantwortlich gemacht wird. Auf dieselbe Wirkung wird in einer zweiten Mitteilung⁵⁾ über Diazo-methan und ortho-Nitroverbindungen das auffällige Verhalten des Diazo-methans gegen *o*-Nitro-benzoylchlorid zurückgeführt. Schließlich hat Arndt⁶⁾ in einer dritten, zusammenfassenden

¹⁰⁾ B. **17**, 790 [1884]; s. auch Volhard, A. **267**, 180.

¹⁾ Monatsh. Chem. **26**, 1300 [1905]; B. **40**, 847 [1907].

²⁾ B. **40**, 479 [1907], **42**, 2559 [1909].

³⁾ A. **433**, 86 [1923].

⁴⁾ F. Arndt und W. Partale, B. **60**, 446 [1927].

⁵⁾ F. Arndt und B. Eistert und W. Partale, B. **60**, 1364 [1927].

⁶⁾ F. Arndt, Ztschr. angew. Chem. **40**, 1099—1126 [1927]; vergl. B. **61**, 1107, 1118, 1122 [1928].

Arbeit die Konstitution des bei *o*-Nitro-benzaldehyd entstehenden Reaktionsproduktes festgelegt und es durch Anlagerungsreaktionen als *o*-Nitrophenyl-äthylenoxyd charakterisiert. (Als Nebenprodukte entstehen bei dieser Reaktion *o*-Nitro-acetophenon und ein Körper, in dem *o*-Nitrophenyl-aceton vermutet wird.) Auch in einem zweiten Fall, beim Chloral, bildet sich nicht das entsprechende Keton, sondern das isomere 1.1.1-Trichlor-propylenoxyd-2.3. Im ersten Fall sieht Arndt in der benachbarten Nitrogruppe, im zweiten in den benachbarten Chloratomen die Ursache für diesen auffälligen Verlauf der Reaktion von Diazo-methan mit der Aldehydgruppe.

Vor etwa zwei Jahren war mir, gelegentlich eines Versuches, Acetopiperon aus Piperonal und Diazo-methan herzustellen, das merkwürdige Verhalten dieses Aldehydes aufgefallen. Eine nähere Untersuchung mußte aber damals aufgeschoben werden und wurde erst Ende Sommer vergangenen Jahres wieder aufgenommen. Die bis damals veröffentlichten ersten beiden Arbeiten von Arndt schienen mein Arbeitsgebiet nicht zu berühren.

Wenn man festes Piperonal bei ca. -15° mit einer ätherischen Lösung von überschüssigem Diazo-methan, der man zur Beschleunigung der Reaktion Methylalkohol zusetzt, übergießt, erhält man als Reaktionsprodukt ein fast farbloses, im Vakuum ziemlich konstant und vollkommen unzersetzt destillierendes Öl. Bei der Weiterverarbeitung liefert dieses zu ca. 6% Acetopiperon, ca. 20% Piperonyl-aceton und als Hauptprodukt ein alkali- und säure-unlösliches, farbloses, leicht bewegliches Öl von intensivem und angenehmem Geruch, das im Vakuum unzersetzt destilliert, weder Keton- noch Aldehyd-Eigenschaften zeigt, sich an der Luft erst nach wochenlangem Stehen schwach gelb färbt, keinen Stickstoff enthält, einfaches Molekulargewicht besitzt und dessen Elementaranalyse auf die Formel $C_{16}H_{10}O_3$ stimmt. Es liegt demnach ein Isomeres des Piperonyl-acetons vor. Es sind also hier, ebenso wie bei der Bildung des Piperonyl-acetons, zwei CH_2 -Gruppen mit dem Piperonal in Reaktion getreten.

Die Trennung dieser drei Produkte ergibt Schwierigkeiten. Aus dem im Vakuum destillierten Rohöl wird durch Behandeln seiner ätherischen Lösung mit wäßriger Bisulfid-Lösung das Piperonyl-aceton entfernt. Das zurückbleibende Öl wird vorerst durch Digerieren mit Petroläther von dickflüssigen, in Petroläther sehr schwer löslichen Substanzen (wahrscheinlich höheren Kondensationsprodukten) befreit und scheidet nach dem Destillieren einen Großteil des Acetopiperons als feinkristallinischen Niederschlag ab, der abgesaugt wird. Der Versuch, den Rest des Acetopiperons als Semicarbazon abzuscheiden, scheitert an der Empfindlichkeit der vorliegenden Substanz gegen Essigsäure (oder Semicarbazid). Die schließlich abermals vorgenommene fraktionierte Destillation führt zwar zu einer weiteren Reinigung, und man erhält ein konstant siedendes, leicht bewegliches Öl mit stimmenden Analysen-Werten, in welchem aber noch immer geringe Mengen Acetopiperon nachzuweisen sind. Von diesen abgesehen, erscheint die Annahme, daß ein einheitliches Produkt vorliegt, einigermaßen berechtigt, einwandfrei bewiesen jedoch ist sie nicht.

Über die Konstitution eines aus Piperonal durch Vereinigung mit zwei CH_2 -Gruppen entstandenen, nicht keton-artigen Körpers, können vorläufig nur Vermutungen ausgesprochen werden. Da die Formel eines 3.4-Methylen-dioxy- α -methoxy-styrols ausscheidet (die Methoxyl-Bestimmung ergibt Abwesenheit von OCH_3), könnte man, wozu der angenehme auffallende Geruch

verleitet und wofür auch die Arndtschen Ergebnisse eine Stütze sein würden, Oxydformeln in Betracht ziehen. Unter diesen wieder würde die Formel eines α -[3.4-Methylenedioxy-phenyl]-propan- α, γ -oxydes den Vorzug haben. (Daß nicht die bekannte Form des Isosafrol-oxyds oder das Safrol-oxyd vorliegt, konnte durch direkten Vergleich mit diesen ermittelt werden.)

Alle Versuche, die Konstitution dieses Körpers durch verschiedene Umsetzungen oder Erkennungsreaktionen zu ermitteln, führten zu nicht krystallisierbaren, öligen und harzigen Produkten, konnten aber infolge Materialmangels nur mit geringen Substanzmengen und durchaus nicht systematisch durchgeführt werden und müssen vorläufig bis zur Herstellung einer größeren Menge vollkommen reinen Untersuchungsmaterials aufgeschoben werden.

Von Erklärungsversuchen für die auffällige Bildung dieses nicht ketonartigen Reaktionsproduktes und des Piperonyl-acetons wird vorderhand abgesehen. Gleichzeitig wurden auch *meta*- und *ortho*-Veratrumaldehyd unter denselben Bedingungen wie Piperonal im Hauptversuch mit Diazo-methan umgesetzt. Diese allerdings nur in kleinem Maßstabe und mehr zur Orientierung durchgeführten Versuche lassen erkennen, daß auch bei diesen Aldehyden neben dem entsprechenden Keton noch andere Reaktionsprodukte auftreten.

Wie die bei Piperonal angestellten Parallelversuche (siehe Versuchsteil) zeigen, kommt dem Methylalkohol-Zusatz und auch der Form, in welcher der Aldehyd (ob fest oder in Lösung) zur Reaktion gebracht wird, eine große Bedeutung zu. Man kann durch Variieren dieser beiden Bedingungen die relativen und absoluten Mengen der entstehenden Reaktionsprodukte sehr beeinflussen. So entsteht z. B., wenn man Piperonal, in Äther gelöst, mit einer ätherischen Diazo-methan-Lösung zusammenbringt, Acetopiperon als Hauptprodukt, während der nicht keton-artige Körper sich nur in verschwindender Menge bildet.

Ob bei der Umsetzung des Diazo-methans mit der Aldehydgruppe die Art und Stellung der Substituenten im Benzolkern oder die Bedingungen, unter welchen diese Reaktion durchgeführt wird, den entscheidenden Einfluß auf den Verlauf der Reaktion haben, läßt sich aus dem bis jetzt vorliegenden Versuchsmaterial nicht beurteilen.

Die zitierte Mitteilung Arndts⁷⁾ über Diazo-methan veranlaßt mich, die Ergebnisse dieser von wesentlich anderen Gesichtspunkten ausgehenden und auch zu anderen Resultaten führenden Untersuchung schon jetzt zu veröffentlichen.

Nachtrag bei der Korrektur: Nach Fertigstellung vorliegender Notiz erschienen mehrere Arbeiten von Arndt⁸⁾. Von Aldehyden wurden nur negativ substituierte untersucht. Die in einer früheren Mitteilung vermutete Konstitution eines der Nebenprodukte, des *o*-Nitrophenyl-acetons, wird bewiesen und eine Erklärung für die Bildung desselben gegeben. Theoretische Überlegungen und die Erweiterung des Untersuchungsmaterials veranlassen Arndt zur Abänderung seines früheren Standpunktes dahin, daß bei allen hydrat-bildenden Aldehyden die Bildung von Äthylenoxyden zu erwarten ist.

⁷⁾ Ztschr. angew. Chem. **40**, 1099—1126 [1927].

⁸⁾ B. **61**, 1107—1126 [1928].

Beschreibung der Versuche.

10 g Piperonal werden in einem 500 ccm Erlenmeyer-Kolben geschmolzen, der Kolben in eine Eis-Kochsalz-Kältemischung gestellt und das zu einer großen Platte erstarrte Piperonal im Verlauf von ca. 10 Min. mit einer gut gekühlten Mischung von 350 ccm ätherischer Diazo-methan-Lösung⁹⁾ und 60 ccm absol. Methylalkohol übergossen. Es setzt sofort eine recht lebhaft Stickstoff-Entwicklung ein, die erst nach einigen Stunden, wenn das feste Piperonal fast gänzlich verschwunden und die Lösung ziemlich hell geworden ist, nachläßt. Nach 2-tägigem Stehen bei Zimmer-Temperatur ist die Lösung völlig entfärbt. Auf dieselbe Weise werden weitere 10 g Piperonal mit Diazo-methan zur Reaktion gebracht und die so erhaltenen Lösungen vereinigt und gemeinsam weiter verarbeitet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bleiben 23 g eines schwach gefärbten, intensiv und angenehm riechenden Öles zurück, das unter 9–10 mm Druck bei 140–145⁰ unersetzt destilliert. Der Destillations-Rückstand ist ein dickflüssiges, schwach gelb gefärbtes Öl, welches sich bei weiterem Erhitzen zersetzt und nicht weiter untersucht wurde; als Destillat erhält man 20 g eines leicht beweglichen und völlig farblosen Öles. Dieses wird in 300 ccm Äther gelöst und je 3 Stdn. mit je 150 ccm einer gesättigten wäßrigen Natriumbisulfit-Lösung auf der Maschine im Scheidetrichter geschüttelt. Die abgesetzene Bisulfit-Verbindung wird auf einer Nutsche gesammelt, mit Äther gewaschen und das aus der wäßrigen Lösung mit konz. Natriumcarbonat-Lösung in Freiheit gesetzte Keton in Äther aufgenommen. Die mit Natriumsulfat getrocknete Lösung hinterläßt nach dem Abdestillieren des Äthers 4.4 g Öl, welches nach der Vakuum-Destillation (Sdp.₉ 140–145⁰) farblos und fast geruchlos ist. Auf die übliche Weise wird das Semicarbazon dargestellt, welches nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol, in dem es nicht schwer löslich ist, bei 163–165⁰ schmilzt.

5.197 mg Sbst.: 10.649 mg CO₂, 2.653 mg H₂O. — 0.1193 g Sbst.: 18.6 ccm N (19⁰, 746 mm).

C₁₁H₁₃O₃N₃. Ber. C 56.14, H 5.57, N 17.87. Gef. C 55.88, H 5.71, N 17.89.

Das nach Höring¹⁰⁾ durch Isomerisierung von Isosafrol-oxyd hergestellte Piperonyl-aceton gibt ein Semicarbazon vom Schmp. 163–164⁰. Der Misch-Schmp. beider Semicarbazone lag bei 163–164⁰.

Die so durch Ausschütteln mit Bisulfit vom Keton befreite ätherische Lösung wird einige Male mit Wasser und sehr verd. Kalilauge gewaschen, hierauf getrocknet und hinterläßt nach dem Abdunsten des Äthers 12 g Öl. Zur weiteren Reinigung digeriert man ca. 10-mal mit je 30 ccm Petroläther (Sdp. 20–30⁰) in der Kälte. Hierbei bleiben 2.2 g eines farblosen, aber sehr dickflüssigen Öles ungelöst, in dem nur eine geringe Menge Acetopiperon als Semicarbazon nachgewiesen werden kann. Aus den vereinigten Petroläther-Auszügen werden 9.5 g eines farblosen Öles (Sdp. 145–147⁰) gewonnen, welches beim Animpfen mit Acetopiperon sofort einen feinkrystallinischen Niederschlag ausscheidet, der abgesaugt und aus Wasser umkrystallisiert wird. Ausbeute 0.7 g. Schmp. 87–88.5⁰.

⁹⁾ Die Diazo-methan-Lösung wurde auf die übliche Weise aus 20 ccm Nitroso-methylurethan und 25-proz. methylalkohol. Kalilauge hergestellt.

¹⁰⁾ P. Höring, B. 38, 3481 [1905].

4.819 mg Sbst.: 11.593 mg CO₂, 2.095 mg H₂O.

C₉H₈O₃. Ber. C 65.83, H 4.92. Gef. C 65.61, H 4.87.

Das Semicarbazon ist sehr schwer löslich in Alkohol und schmilzt bei 239—240°. Acetopiperon nach Mauthner¹⁾ dargestellt: Schmp. 87—88.5°, Semicarbazon Schmp. 238—240°. Die Misch-Schmelzpunkte der Ketone, sowie der Semicarbazone zeigen keine Depression.

Die Analysen des von Acetopiperon abgeseugten, intensiv riechenden Öles (A) geben keine befriedigenden Werte. In alkohol. Lösung mit Semicarbazid-Chlorhydrat und Natriumacetat behandelt, gaben 3 g von (A) ca. 0.4 g Acetopiperon-semicarbazon. Aus dem Filtrat davon wurde nach dem Versetzen mit Wasser und Entfernen des Alkohols unter vermindertem Druck durch Ausschütteln mit Äther ein Öl gewonnen, welches sich bei der Vakuum-Destillation weitgehend zersetzte und nur 0.6 g eines unter 10 mm Druck bei 143—150° destillierenden Öles liefert, das kein Acetopiperon mehr enthielt. Vermutlich wirkt bei diesem Versuch, wenn er auch in der Kälte ausgeführt wird, die Essigsäure oder das Semicarbazid verändernd auf die Substanz. Schließlich wurde versucht, die restlichen 6 g von (A) durch 2-maliges fraktioniertes Destillieren im Vakuum zu reinigen. Die Hauptfraktion geht unter 9 mm Druck bei 140—143° über. Ausbeute ca. 3 g.

0.1675 g Sbst.: 0.4147 g CO₂, 0.0805 g H₂O. — 0.3030 g Sbst., in 11.44 g Benzol gelöst: 0.777° Gefrierpunkts-Erniedrigung.

C₁₀H₁₀O₃. Ber. C 67.38, H 5.66, Mol.-Gew. 178. Gef. C 67.52, H 5.38, Mol.-Gew. 174.

Doch auch aus diesem so weit gereinigten Produkt lassen sich mit Semicarbazid ganz geringe Mengen Acetopiperon abscheiden.

Zur Beurteilung, inwieweit der Zusatz von Methylalkohol die Reaktion von Piperonal mit Diazo-methan beeinflusst, wurden zwei Versuche ohne Methylalkohol durchgeführt.

Versuch I: Man läßt zu einer ätherischen Lösung von 5 g Piperonal eine ätherische Lösung von Diazo-methan unter mäßiger Kühlung zufließen. Die anfangs etwas lebhaftere Stickstoff-Entwicklung läßt bald nach, und nach 2 Wochen ist die Lösung entfärbt. Die Gesamtausbeute ist schlecht. Als Hauptprodukt entsteht Acetopiperon (2.5 g). Das nicht keton-artige Produkt tritt in so geringen Mengen auf, daß es nicht isoliert werden kann.

Versuch II: 10 g festes Piperonal werden bei —15° mit einer ätherischen Diazo-methan-Lösung (aus 20 ccm Nitroso-methylurethan) übergossen. Die Stickstoff-Entwicklung ist anfangs sehr lebhaft, läßt aber bald nach. Nach 2 Wochen ist die Lösung entfärbt. Auch hier ist die Gesamtausbeute der Reaktionsprodukte nicht gut (2 g Piperonyl-aceton, 1.5 g Acetopiperon und ca. 2 g nicht keton-artiger Körper). Die Ausbeute des Acetopiperons ließe sich hier vielleicht erhöhen, wenn bei der Isolierung der beiden letzteren Produkte die Vakuum-Destillation vermieden werden könnte.

212. K. Fries, W. Pense und O. Peeters: Über *lin.* [Benzo-*p*-thiazino]-chinone.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]
(Eingegangen am 16. Mai 1928.)

Zu den früheren Arbeiten über dieses Thema¹⁾ bringen wir im Folgenden zwei Nachträge.

I. (Pense): In der ersten Mitteilung²⁾ wurde bereits darauf aufmerksam gemacht, daß die dort von uns beschriebene Methode zur Gewinnung von

¹⁾ F. Mauthner, Journ. prakt. Chem. [2] **116**, 321 [1927].

¹⁾ Fries und Kerkow, A. **427**, 281 [1921]; Fries und Köhler, B. **57**, 496 [1924].

²⁾ A. **427**, 284 [1921].