

# Über Protocatechualdehyd und dessen Überführung in Piperonal

von

Dr. Rud. Wegscheider.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. Juni 1893.)

## I. Darstellung des Protocatechualdehyds.

Der Protocatechualdehyd gilt als ein verhältnissmässig schwer zu beschaffender Körper; in der That lässt er sich aber aus einem nicht allzu theueren Material bequem darstellen. Fittig und Remsen<sup>1</sup> haben gezeigt, dass das aus Piperonal bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid entstehende Dichlorpiperonal durch Erhitzen mit Wasser in Protocatechualdehyd übergeführt wird. Die Isolirung des Dichlorpiperonals ist jedoch für die Darstellung des Protocatechualdehyds nicht erforderlich. Ich habe folgendes Verfahren eingeschlagen.

1 Theil Piperonal wurde mit  $4\frac{2}{7}$  Theilen Phosphorpentachlorid in einen Kolben mit Luftkühlrohr gebracht. Beim Umschwenken tritt unter starker Erwärmung und Dunkelgrünfärbung Reaction ein, die durch Kühlung der Kolbenwand mit kaltem Wasser zu mässigen ist; der Kolbeninhalt schmilzt theilweise. Als keine freiwillige Erwärmung mehr bemerkbar war, wurde (bei Anwendung von 28 g Piperonal) im Kochsalzbade  $1\frac{1}{4}$  Stunden langsam angewärmt, dann  $2\frac{1}{4}$  Stunden auf  $108^{\circ}$  bis  $109^{\circ}$  erhitzt; dabei tritt rasch völlige Verflüssigung ein. Nun wurde über Nacht stehen gelassen; das Reactionsproduct bleibt entweder eine leichtbewegliche Flüssigkeit, oder es scheidet

<sup>1</sup> Annalen der Chemie und Pharmacie, 159, 148 (1871).

eine körnige Krystallisation aus. Dann wurde Wasser (für 1 g Piperonal ungefähr  $54 \text{ cm}^3$ ) hinzugefügt, wobei der Kolbeninhalt unter Erwärmung und Chlorwasserstoffentwicklung dickflüssiger wird und schliesslich krystallisirt, 6 Stunden stehen gelassen, hierauf am Rückflusskühler  $1\frac{1}{4}$  Stunden angewärmt, dann  $1\frac{1}{4}$  Stunden gekocht; die Krystallisation schmilzt unter dem Wasser, daneben tritt Gasentwicklung ein und schliesslich geht fast alles in Lösung. Nach dem Erkalten und Abfiltriren der geringen dunklen Ausscheidung wurde mit Äther erschöpfend ausgeschüttelt. Der Ätherrückstand zeigt schon nahezu den Schmelzpunkt des Protocatechualdehyds; sein Gewicht ist nicht viel kleiner als das des angewandten Piperonals. Man kocht ihn erschöpfend mit Toluol aus. Ungelöst bleibt eine geringe Menge einer dunklen Substanz.

Der aus dem Toluol auskrystallisirende Protocatechualdehyd wiegt  $80\%$  des angewendeten Piperonals und ist rein. Die letzten Mutterlaugen enthalten unter Anderem vielleicht eine geringe Menge unveränderten Piperonals, welches in Toluol leicht löslich ist.

Ein Versuch, die von mir beobachtete Bildung von Protocatechualdehyd aus Opiansäure mittelst verdünnter Salzsäure<sup>1</sup> zu einer Darstellungsmethode auszuarbeiten, hat nicht zum Ziele geführt, da auch bei lange fortgesetztem Erhitzen das zuerst gebildete *i*-Vanillin grossentheils unverändert bleibt. Der erhaltene Protocatechualdehyd wog nur  $8\%$  der angewandten Opiansäure, das *i*-Vanillin dagegen über  $20\%$ .

## II. Eigenschaften und Abkömmlinge des Protocatechualdehyds.

Den Schmelzpunkt habe ich bei  $153\text{—}154^\circ$  gefunden, also etwas höher als er früher von Fittig und Remsen ( $150^\circ$ )<sup>2</sup> und mir ( $151^\circ$ )<sup>3</sup> angegeben wurde.

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 3, 791 (1882). Ich benütze die Gelegenheit, um einen auf dieser Seite stehenden, sehr störenden Druckfehler in der Vorschrift zur Darstellung des *i*-Vanillins richtig zu stellen. Das spezifische Gewicht der angewandten Salzsäure war nicht  $1.196$ , sondern  $1.106$ .

<sup>2</sup> Annalen der Chemie und Pharmacie, 159, 149 (1871).

<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie, 3, 792 (1882).

Auch die Angabe, dass er in Wasser sehr leicht löslich sei, bedarf einer Richtigstellung. Bei gewöhnlicher Temperatur braucht 1 Theil Protocatechualdehyd beiläufig 20 Theile Wasser zur Lösung. Bei Siedehitze löst sich der Aldehyd nicht in der  $1\frac{3}{7}$ -fachen, dagegen leicht in der  $2\frac{6}{7}$ -fachen Menge Wassers; aus letzterer Lösung krystallisirt er beim Erkalten grösstentheils aus, und zwar krystallwasserfrei.

In  $1\text{ cm}^3$  Alkohol löst sich 1 g Protocatechualdehyd beim Kochen nahezu vollständig auf, krystallisirt aber beim Erkalten aus. Die Lösung in  $2\text{ cm}^3$  Alkohol krystallisirt bei Zimmertemperatur nicht.

Bleisalz. Die Lösung von 10 g Protocatechualdehyd in  $200\text{ cm}^3$  Wasser gesteht beim Versetzen mit einem kleinen Überschuss ( $60\text{ cm}^3$ ) einer 40-procentigen Lösung von krystallisirtem Bleizucker zu einem steifen Brei. Er wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Der Niederschlag (A) wog  $12\frac{1}{2}\text{ g}$ . Das Filtrat gibt mit wenig Bleiacetat keinen Niederschlag mehr. Durch Hinzufügen eines erheblichen Überschusses konnten aber noch  $4\frac{3}{4}\text{ g}$  Bleisalz ausgefällt werden (B). Die durch neutrales Bleiacetat nicht mehr fällbare Mutterlauge gibt mit Bleiessig einen Niederschlag von abweichender Zusammensetzung, der in einem grossen Überschuss des Fällungsmittels löslich ist (C). Durch vorsichtiges Ausfällen wurde ein halbes Gramm davon erhalten. Etwa  $2\frac{0}{10}$  des angewandten Protocatechualdehyds blieben in Lösung.

Das Bleisalz ist ein hellgelber, flockiger, unter dem Mikroskop undeutlich krystallinischer Niederschlag, der in Alkohol oder Äther höchstens spurenweise löslich ist. Im Capillarrohr erhitzt, bleibt es bis  $300^\circ$  ungeschmolzen; doch scheint bei  $230^\circ$  Verfärbung zu beginnen, die bei  $270^\circ$  deutlicher wird. In einem offenen Gefäss im Trockenschrank auf  $200^\circ$  erhitzt, verglimmt es. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel  $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3\text{Pb}\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Von dem Krystallwasser entweichen  $\frac{3}{4}$  bei  $100^\circ$ , der Rest bei  $140^\circ$ . Die getrocknete Substanz ist hygroskopisch.

- I.  $0\cdot6050\text{ g}$  der lufttrockenen Substanz A verloren bei  $100^\circ$   $0\cdot0219\text{ g}$ , bei  $140^\circ$  weitere  $0\cdot0068\text{ g}$ , zusammen  $0\cdot0287\text{ g}$  Wasser. Die erhaltene wasserfreie Substanz ( $0\cdot5763\text{ g}$ )

gab nach dem Verkohlen und Glühen des Rückstandes mit Ammonnitrat 0·3739 g PbO.

II. 0·7838 g der lufttrockenen Substanz *B* verloren bei 100° 0·0295 g, bei 140° weitere 0·0105 g, zusammen 0·0400 g Wasser. Die erhaltene wasserfreie Substanz (0·7438 g) gab 0·4854 g PbO.

		Berechnet	Gefunden	
			I	II
$C_7H_4O_3Pb \dots$	342·94	—	—	—
$H_2O \dots \dots \dots$	18·01	4·99 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	4·74 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	5·10 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
	360·95			
$C_7 \dots \dots \dots$	84·02	—	—	—
$H_4 \dots \dots \dots$	4·01	—	—	—
$O_2 \dots \dots \dots$	32·00	—	—	—
$PbO \dots \dots \dots$	222·91	65·00	64·88	65·26
	342·94			

Die mit Bleiessig erhaltene Fällung *C* ist ebenfalls hellgelb (mit einem Stich ins Grüne); nach der Analyse könnte sie eine Verbindung von Protocatechualdehydblei mit Bleiacetat sein, entsprechend der Formel  $C_7H_4O_3Pb \cdot Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$ . Ob sie wirklich Essigsäure enthält, habe ich wegen Materialmangels nicht geprüft.

0·4914 g lufttrockene Substanz verloren bei 140° 0·0217 g Wasser. Die erhaltene wasserfreie Substanz (0·4697 g) gab 0·3148 g PbO.

		Berechnet	Gefunden
$C_{11}H_{10}O_7Pb \dots \dots$	667·88	—	—
$2H_2O \dots \dots \dots$	36·01	5·12 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	4·42 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
	703·89		
$C_{11} \dots \dots \dots$	132·03	—	—
$H_{10} \dots \dots \dots$	10·03	—	—
$O_5 \dots \dots \dots$	80·00	—	—
$(PbO)_2 \dots \dots \dots$	445·82	66·75 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	67·02 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
	667·88		

Quecksilbersalz. Beim Vermischen wässriger oder alkoholischer Lösungen von Protocatechualdehyd und Quecksilberchlorid entsteht kein Niederschlag. Wohl aber erhält man schmutziggelbe bis braune Fällungen, wenn man ausserdem für ein Molekül des Aldehyds etwas weniger als 2 Moleküle Ätzkali hinzufügt. Zur völligen Ausfällung ist (wie bei der Bleiverbindung) ein Überschuss des Quecksilberchlorids erforderlich.

Oxim. Dasselbe wurde in der üblichen Weise dargestellt; es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und zeigt ungefähr den Schmelzpunkt des Protocatechualdehyds. Ich werde dasselbe näher untersuchen.

Phenylhydrazone. Durch Stehenlassen einer alkoholischen Lösung von Protocatechualdehyd und Phenylhydrazin und nachfolgende Fällung mit Wasser erhält man ein Phenylhydrazon des Protocatechualdehyds in mikroskopischen Kristallen vom Schmelzpunkt 174—175°. Ausserdem lässt sich aus Protocatechualdehyd und Phenylhydrazin, z. B. durch Erhitzen des bei 174° schmelzenden Hydrazons mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung, ein zweiter Körper darstellen, den ich noch nicht ganz rein erhalten habe, welcher jedoch gleichfalls scharf den Stickstoffgehalt eines Protocatechualdehydphenylhydrazons zeigt. Dieser bildet wohlausgebildete Kristalle, deren Schmelzpunkt ich vorläufig bei 121—128° gefunden habe und welche langsam beim Stehenlassen mit kaltem Wasser, sofort beim Umkrystallisieren aus heissem Wasser in das bei 174—175° schmelzende Phenylhydrazon übergehen. Wahrscheinlich liegt hier der erste zur Beobachtung gelangte Fall von stereochemisch isomeren Aldehydphenylhydrazonen vor. Ich setze die Untersuchung fort und behalte mir vor, sie auf andere Aldehyde, insbesondere aromatische Oxyaldehyde und Aldehydsäuren auszudehnen. Es soll namentlich untersucht werden, ob Hydrazone von Aldehyden durch Wasser oder durch Erhitzen mit überschüssigem Phenylhydrazin in Isomere umgelagert werden, und ob bei der Einwirkung von Hydrazinen auf Aldehyde verschiedene Körper erhalten werden, je nachdem bei der Reaction und nachfolgenden Aufarbeitung die Anwendung von Wasser vermieden wird oder nicht.

### III. Synthese des Piperonals.

Das Piperonal ist noch nicht synthetisch erhalten worden; ich habe daher diesbezügliche Versuche unternommen. Es hat sich gezeigt, dass die Einführung des Methylenrestes in das Molekül des Protocatechualdehyds nur schwer gelingt.

Erhitzt man einen Theil Protocatechualdehyd mit  $\frac{1}{3}$  seines Gewichtes an Trioxymethylen (von Mercklin und Lösekann) und 15 Theilen Wasser  $9\frac{1}{2}$  Stunden in einem mit Kohlensäure gefüllten Einschmelzrohr auf  $100^\circ$ , so bleibt er grösstentheils unverändert. Unter Anwendung derselben Mengenverhältnisse erhält man bei siebenstündigem Erhitzen auf  $145^\circ$  einen Röhreninhalt, der aus einer hellgelben Flüssigkeit und einer dunklen Ausscheidung besteht. Der gesammte Röhreninhalt wurde zuerst mit Wasserdämpfen destillirt; das Destillat gab an Äther kaum sichtbare Spuren ab, deren Geruch an Vanillin und Piperonal erinnerte. Das im Kolben Zurückgebliebene wurde dann filtrirt. Aus der Lösung konnten  $32\%$  des angewandten Protocatechualdehyds zurückgewonnen werden. Der Filtrerrückstand, dessen Gewicht mehr als  $70\%$  vom angewandten Protocatechualdehyd betrug, gab an Alkohol und an Kalilauge schmierige Substanzen ab, während die kohleähnliche Hauptmenge ungelöst blieb.

Erhitzt man Protocatechualdehydblei mit Methylenjodid im Kohlensäurestrom am Rückflusskühler oder in einem mit Kohlensäure gefüllten Einschmelzrohr auf  $200^\circ$ , so wird kein Piperonal gebildet. Nimmt man das Reactionsproduct mit Äther auf, so gehen Jod und Methylenjodid in Lösung. Das in Äther Unlösliche wiegt über  $160\%$  vom Gewicht des angewandten Protocatechualdehydbleis; beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure und Äther geht Jodwasserstoff in die wässrige, etwas Jod und wenig Protocatechualdehyd in die ätherische Lösung. Die Hauptmasse bleibt ungelöst. Sie verglimmt beim Erhitzen auf einem Porzellanscherben unter Abgabe von Joddämpfen und Bildung eines gelben Sublimats, ist fast unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und gibt an kochendes Xylol, aber nicht an kochendes Benzol, Jod ab.

Ebensowenig konnte aus der Quecksilberverbindung mit Methylenjodid Piperonal erhalten werden.

Nur die Einwirkung von Methylenjodid und Ätzkali auf Protocatechualdehyd lieferte Piperonal, wenn auch in schlechter Ausbeute.<sup>1</sup> 5 g Protocatechualdehyd wurden mit 6.3 g (3 Mol.) Ätzkali, in 10 cm<sup>3</sup> Methylalkohol gelöst, und 14.7 g (1½ Mol.) Methylenjodid im Einschmelzrohr 9½ Stunden auf 100°, dann 2¾ Stunden auf 135—140° erhitzt. Der Röhreninhalt bestand dann aus etwas Öl, einer dunklen, wässrigen Lösung von alkalischer Reaction und dunkelgefärbten Kristallen. Es wurde mit Wasser verdünnt und nach längerem Stehen filtrirt.

Das am Filter Gebliebene wurde mit Wasserdämpfen destillirt, solange das Destillat mit Bromwasser eine Trübung gab. Das zuerst Übergehende enthielt Öltropfen und gab an Äther eine geringe Menge organischer Substanz ab, die nach Piperonal roch und daneben wahrscheinlich Methylenjodid enthielt. Zur Trennung reichte das Erhaltene nicht aus. Als das wässrige Destillat klar wurde, wurde die Vorlage gewechselt. Der Ätherrückstand aus dem zweiten Destillat roch ebenfalls nach Piperonal und schmolz bei 35—36°, war also Piperonal, dessen Schmelzpunkt zu 37° angegeben wird. Das im Destillationskolben Zurückbleibende enthielt nur braune, bei 280° noch nicht schmelzende Substanzen, und zwar theilweise ungelöst, theilweise aus der wässrigen Lösung durch Salzsäure fällbar.

Die alkalische Lösung des Röhreninhaltes wurde zuerst mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther wurde abdestillirt und der flüssige Rückstand bei vermindertem Druck fractionirt. Zuerst ging bei 98—100° und 52—53 mm Druck Methylenjodid über, dann bei ungefähr 170° (genau konnte der Siedepunkt wegen der geringen Menge nicht abgelesen werden) und 45 mm Druck eine in der Kälte grösstentheils erstarrende Substanz, die nach dem Aufstreichen auf eine Thonplatte durch den Geruch und Schmelzpunkt (37—39°) als Piperonal erkannt wurde. Im De-

---

<sup>1</sup> Man vergleiche die ebenfalls sehr schlechte Ausbeute gebende Synthese der Piperonylsäure von Fittig und Remsen, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 168, 94 (1873).

stillationskölbchen blieb eine geringe Menge eines schwarzen, dickflüssigen Rückstandes:

Die beiden Piperonalfractionen, deren Schmelzpunkt bestimmt werden konnte, wogen zusammen nur ungefähr 20 *mg*. Um ihre Identität mit Piperonal sicherzustellen, wurden sie mit Chamäleonlösung oxydirt. Die erhaltene Säure schmolz bei  $221\frac{1}{2}$  bis  $224\frac{1}{2}^{\circ}$ ; der Schmelzpunkt der reinen Piperonylsäure wird zu  $227\frac{1}{2}$ — $228^{\circ}$  angegeben.

Die alkalische Lösung wurde nach dem Ausäthern mit Salzsäure angesäuert. Der erhaltene dunkle Niederschlag schmolz noch nicht bei  $295^{\circ}$  und wog mit den früher erwähnten hochschmelzenden Producten zusammen 2·3 *g*. Seine Reinigung gelang nicht. Die saure Lösung setzte beim Stehen 50 *mg* einer bei  $227$ — $228^{\circ}$  schmelzenden, fast farblosen Substanz (wahrscheinlich Piperonylsäure) ab. Das Filtrat gab an Äther 0·3 *g* dunkle, hochschmelzende, in Toluol unlösliche Substanz, 1·35 *g* Protocatechualdehyd, etwas Jod und in Toluol leicht lösliche Schmiere ab und war dann fast frei von organischer Substanz.

Es ist bemerkenswerth, dass die Synthese von Methylenäthern mit den Hilfsmitteln unserer Laboratoriumstechnik so schwer gelingt, während beim Lebensprocess der Pflanzen solche Verbindungen gar nicht selten gebildet werden.

---