

Über die Einwirkung von Diazo-methan auf Piperonal III¹

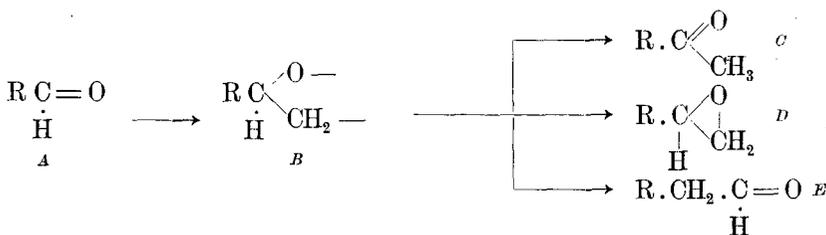
Von

ERICH MOSETTIG und KARL CZADEK

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 27. November 1930)

Wie in den früheren Mitteilungen gezeigt wurde, nimmt die Reaktion zwischen Diazo-methan und Piperonal unter gewissen Bedingungen einen recht eigenartigen Verlauf. Bei Gegenwart von Methylalkohol bilden sich hiebei als Hauptprodukte *Piperonyl-azeton* und *Safroloxyd*, während das erwartete *Azetopiperon* nur als Nebenprodukt auftritt². Dieser auffallende Reaktionsverlauf ließ sich aber schließlich in ein Reaktionsschema einordnen, das zum erstenmal für die Aldehyd-Diazo-methan-Reaktion von ARNDT³ aufgestellt wurde:



Das Auftreten von *Safroloxyd* ließ kaum eine andere Erklärung zu, als daß die Hauptreaktion in der Richtung $A \rightarrow B \rightarrow E$ verläuft. Das hypothetische Zwischenprodukt *E* (*Piperonyl-azetaldehyd*) reagiert dann mit Diazomethan weiter, einerseits zu *Piperonyl-azeton*, andererseits zu *Safroloxyd*. Die Reaktion $A \rightarrow B \rightarrow C$ ist Nebenreaktion, während die Reaktion $A \rightarrow B \rightarrow D$, die in den

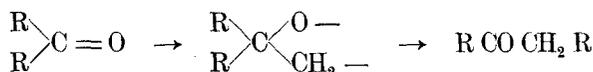
¹ Mitt. I: Ber. D. ch. G. 61, 1928, S. 1391. Mitt. II: Ber. D. ch. G. 63, 1929, S. 1271.

² Dies sind die einzigen isolierbaren Produkte. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß noch weitere Nebenprodukte in sehr geringen Mengen auftreten.

³ F. ARNDT und B. EISTERT, Ber. D. ch. G. 61, 1928, S. 1120. Vgl. dazu F. ARNDT, B. EISTERT und I. AMENDE, Ber. D. ch. G. 61, 1928, S. 1952.

von ARNDT⁴ untersuchten *o*-Nitro-benzaldehyd und Chloral die Hauptreaktion vorstellt, im Falle des Piperonals ganz ausbleibt.

ARNDT, der das bei der Einwirkung von Diazomethan auf *o*-Nitro-benzaldehyd als Nebenprodukt auftretende *o*-Nitro-phenyl-azeton ursprünglich auf ein Weiterreagieren des hypothetischen Zwischenproduktes *E* zurückführt, verläßt dann⁵ diesen Standpunkt und nimmt für die Bildung des homologen Ketons eine Reaktion an, die von *C* (*o*-Nitro-azeto-phenon) aus zu letzterem führt, wie es dem von MEERWEIN und BURNELEIT⁶ aufgestellten Schema für Ketone und Diazomethan:



entsprechen würde.

Bei vielen Aldehyden wird nicht ohne weiteres zu entscheiden sein, ob die dem Typus *C* homologen Ketone von *C* oder *E* aus gebildet werden⁷. Daß im Falle des Piperonals *E* als Zwischenprodukt anzunehmen ist und nicht *C*, konnte schon dadurch gezeigt werden, daß Azetopiperon mit Diazo-methan in keiner Weise zur Reaktion zu bringen ist. Auch die Tatsache an sich, daß Safroloxyd entsteht, läßt schwerlich eine andere Erklärung zu. Entsprechend der Bedeutung dieser Frage schien es uns wünschenswert, Diazo-methan auf den als Zwischenprodukt angenommenen Piperonyl-azetaldehyd einwirken zu lassen.

Piperonyl-azetaldehyd; in methyl-alkoholisch-ätherischer Lösung mit Diazo-methan (unter Vermeidung eines Überschusses) behandelt, liefert in ungefähr gleichen Mengenverhältnissen Piperonyl-azeton und Safroloxyd, also dieselben Produkte, die man auch, von Piperonal ausgehend, erhält. Piperonyl-azeton wurde als Semikarbazon identifiziert, Safroloxyd als Chlorhydrat und Pikrat seines Piperidino-alkohols.

Mit diesem Experiment ist offenbar eine neuerliche Stütze für die Annahme eines Zwischenproduktes *E* im Piperonalversuch erbracht.

Weiters erschien es uns, im Hinblick auf die Frage der Beeinflußbarkeit der Aldehyd-diazo-methanreaktion durch Substituen-

⁴ Ber. D. ch. G. 60, 1927, S. 446; 61, 1928, S. 1107 und S. 1118.

⁵ Ber. D. ch. G. 62, 1929, S. 46.

⁶ Ber. D. ch. G. 61, 1928, S. 1840.

⁷ Siehe E. MOSETTIG und L. JOVANOVIĆ, Monatsh. f. Ch. 53 und 54, 1929, S. 427, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, Suppl. 1929, S. 427.

ten, nicht uninteressant zu sein, einen Benzaldehyd zu untersuchen, der sowohl eine Methylen-dioxygruppe als auch eine zur Aldehydgruppe orthoständige Nitrogruppe trägt.

Wenn 3,4-Methylenedioxy-6-nitro-benzaldehyd (6-Nitropiperonal oder *o*-Nitro-piperonal) in ätherisch-methylalkoholischer Lösung mit Diazo-methan zur Reaktion gebracht wird, so entsteht als Hauptprodukt ein Körper vom Schmelzpunkt 109—110° und der Bruttoformel $C_9H_7O_5N$ (*a*) und als Nebenprodukt eine Substanz vom Schmelzpunkt 144—144·5° und der Bruttoformel $C_{10}H_9O_5N$ (*b*). Von *a* konnte kein Semikarbazon dargestellt werden. Es ist nicht identisch mit 3,4-Methylenedioxy-6-nitromethyl-phenylketon (*o*-Nitro-azeto-piperon). Dieses wurde durch Nitrierung von Azeto-piperon dargestellt und zeigte den Schmelzpunkt 122·5—123·5°. Die Stellung der Nitrogruppe wurde bewiesen durch Oxydation des Ketons zu einer Nitro-piperonylsäure vom Schmelzpunkt 172°, die sich identisch erwies mit der aus *o*-Nitro-piperonal dargestellten *o*-Nitro-piperonylsäure. Die zweite Möglichkeit ist, daß in *a*, analog zu dem ARNDTSCHEM *o*-Nitro-benzaldehydversuch, das dem Keton isomere Äthylenoxyd vorliegt. Daß dies tatsächlich der Fall ist, scheint dadurch bewiesen zu sein, daß es gelang, einen Piperidino-alkohol und ein Chlorhydrin von *a* darzustellen.

Von *b* ist ein Semikarbazon erhältlich. Die naheliegende Vermutung, daß 3,4-Methylen-dioxy-6-nitro-phenylazeton (*o*-Nitropiperonyl-azeton) vorliegt, wurde durch die Darstellung desselben durch Nitrierung von Piperonyl-azeton bewiesen; *b* stimmt in allen seinen Eigenschaften mit dem durch Nitrierung erhaltenen Keton überein, womit gleichzeitig auch ein Beweis für die Stellung der Nitrogruppe in letzterem gegeben ist.

Außer *a* und *b* konnten andere Reaktionsprodukte nicht gefunden werden.

o-Nitro-piperonal stellt sich also im wesentlichen dem von ARNDT untersuchten *o*-Nitro-benzaldehyd zur Seite, und die Methylenedioxygruppe, die immerhin einen beträchtlichen Unterschied im Verhalten des Benzaldehyds⁸ und des Piperonals be-

⁸ Benzaldehyd, unter denselben Bedingungen wie Piperonal mit Diazo-methan zur Reaktion gebracht, liefert ca. 40—50% Azetophenon. Ebenso wie Benzaldehyd sind auch einige methoxylhaltige Aldehyde seit längerer Zeit der Gegenstand einer eingehenden Untersuchung, die aber durch äußere Umstände eine Verzögerung erlitt und noch nicht zum Abschluß gebracht werden konnte. Die Reaktion $A \rightarrow C$, die bis vor dem Erscheinen der

wirkt, scheint gegen den Einfluß der orthoständigen Nitrogruppe zurückzutreten⁹.

Da das erste Glied in einer Reihe, wie z. B. Ameisensäure, sich oft in mancher Hinsicht von seinen höheren Homologen unterscheidet, lag der Gedanke nahe, an Stelle des Diazo-methans sein nächstes Homologes, das *Diazo-äthan*, mit Aldehyden reagieren zu lassen. In erster Linie waren wir daran interessiert, das Verhalten des Piperonals zu beobachten.

Wenn Piperonal in ätherisch-äthylalkoholischer Lösung (aber ansonsten unter denselben Bedingungen wie bei den Diazo-methanversuchen) mit Diazo-äthan zur Reaktion gebracht wird, entsteht als Hauptprodukt das dem Piperonal entsprechende *Äthylketon*, das 3,4-Methylendioxy-phenyl-äthylketon. Andere Ketone oder oxydische Produkte konnten nicht nachgewiesen werden.

Auch das *o*-Nitro-piperonal zeigt ein analoges Verhalten. Als Hauptprodukt bildet sich bei der Einwirkung von Diazo-äthan das entsprechende Äthylketon, das 3,4-Methylendioxy-6-nitro-phenyl-äthylketon. Dieses Keton liefert kein Semikarbazon. Es wurde auch durch Nitrierung von 3,4-Methylendioxy-phenyl-äthylketon dargestellt. Das aus Nitro-piperonal mit Diazoäthan und das durch Nitrierung erhaltene Keton erweisen sich identisch, wodurch auch die Stellung 6 der Nitrogruppe in letzterem festgelegt erscheint.

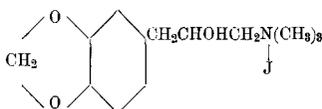
Aus diesen Versuchen, die auch an Benzaldehyd und einer Reihe von methoxylhaltigen Aldehyden durchgeführt werden sollen, scheint hervorzugehen, daß bei Anwendung von Diazo-äthan die Reaktion weniger von den Substituenten beeinflusst wird und die Bildung der zugehörigen Ketone mehr den Charakter einer Allgemeingültigkeit hat, als dies bei Anwendung von Diazo-methan der Fall ist, wobei wir die Diskussion der Frage, worin

ARNDTSCHEN Untersuchungen als SCHLOTTERBECKSCHE Reaktion, als der alleinige Ausdruck der Reaktion zwischen Aldehyden und Diazo-methan aufgefaßt wurde, scheint in fast allen Fällen entweder ganz zurückzutreten oder mehr oder weniger von den Reaktionen $A \rightarrow D$ und $A \rightarrow E$ begleitet zu sein.

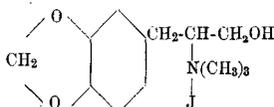
⁹ Damit ist allerdings noch nicht erklärt, wie sich dieser Einfluß der Substituenten geltend macht oder warum die Carbonylgruppe fallweise in dieser oder jener Richtung mit Diazo-methan reagiert. Abgesehen von der noch unklaren Wirkungsweise des Methylalkohols, wird auch den Eigenschaften der auftretenden oder zu erwartenden Reaktionsprodukte bzw. Zwischenprodukte eine gewisse Bedeutung zukommen.

der Unterschied in der Wirkungsweise des Diazo-methans und Diazo-äthans liegen dürfte, aufschreiben wollen, bis die Stichhaltigkeit der obigen Annahme an einer größeren Anzahl von Beispielen überprüft werden kann.

Zum Schluß sei noch als Nachtrag zu Mitteilung II (loc. cit.) erwähnt, daß in einer Arbeit von T. TSUKAMOTO über *Mercuriverbindungen des Safrols*¹⁰ das Jodmethylat des aus Safroljodhydrin und Dimethylamin erhaltenen Produktes beschrieben wird. TSUKAMOTO teilt dieser Verbindung, welche nach seinen Angaben bei 150° schmilzt, die Konstitution eines *Jodmethylates des 1-Dimethylamino-2-oxy-3-(3', 4'-methylendioxyphenyl)-propan*



zu, da sie nicht mit dem von KARRER¹¹ beschriebenen *Jodmethylat des 1-Oxy-2-dimethylamino-3-(3', 4'-methylendioxyphenyl)-propan*



vom Schmelzpunkt 184° identisch ist.

Wir haben nun nach den Angaben des erstgenannten Autors ebenfalls das Jodmethylat des schon in Mitteilung II beschriebenen Dimethylaminoalkohols von Safroloxyd dargestellt; das so erhaltene Produkt schmolz ebenfalls bei 150°.

Experimenteller Teil.

3, 4 - M e t h y l e n d i o x y - p h e n y l - a z e t a l d e h y d (H o m o p i p e r o n a l) u n d D i a z o - m e t h a n.

Dieser Aldehyd wurde nach C. HARRIES und HANS ADAM¹² durch Ozonisation von Safrol dargestellt. Kp.₁₃ 135—140°. Schmelzpunkt des Semikarbazons 177—180° (HARRIES und ADAM geben 179—180° an).

3 g des frisch destillierten Aldehydes wurden in 50 cm³ absolutem Methylalkohol gelöst. Diese Lösung wurde langsam in eine eisgekühlte ätherische Lösung der berechneten Menge

¹⁰ T. TSUKAMOTO, Journ. pharmac. Soc. Japan 50, 1930, S. 2 bis 8.

¹¹ P. KARRER und Mitarbeiter, Helv. chim. Acta 6, 1923, S. 917.

¹² Ber. D. ch. G. 49, 1916, S. 1030.

(0.77 g) Diazo-methan eingegossen. Nach 24stündigem Stehen wurden der Äther und der Methylalkohol im Vakuum abgedampft. Der ölige Rückstand wurde in Äther aufgenommen und mit einer gesättigten wässrigen Natriumbisulfitlösung 5 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Aus dem Bisulfitauszug wurde durch Alkalisieren und Extrahieren mit Äther 1 g eines öligen Produktes gewonnen, das mit Semikarbazidchlorhydrat und Natriumazetat ein Semikarbazon liefert, welches bei 156—160° schmilzt. Nach wiederholtem Umkristallisieren wurde der Schmelzpunkt bei 159—161° gefunden. Der Mischschmelzpunkt mit einem Semikarbazon von Piperonyl-azeton (aus Isosafrol-oxyd), welches bei 161—163° schmolz, lag bei 158—160°¹³.

4.183 mg Substanz gaben 0.635 cm³ N₂ (20°, 753 mm).

Ber. für C₁₁H₁₃O₃N₃: N 17.89%.

Gef.: N 17.52%.

Die mit Natriumbisulfit behandelte ätherische Lösung wird mit verdünnter Kalilauge gewaschen und hinterläßt nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers 1.5 g Öl. Von diesem wurden 1.2 g mit der berechneten Menge Piperidin (vermischt mit dem gleichen Volumen Wasser) im zugeschmolzenen Rohr eine Stunde geschüttelt und hierauf 4 Stunden auf 100° erhitzt. Von dem basischen Reaktionsprodukt¹⁴ (nichtbasische Anteile konnten nur in sehr geringer Menge isoliert werden) wurde aus 0.2 g das Pikrat dargestellt, welches nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 176—178° schmilzt. Der Mischschmelzpunkt mit dem Pikrat des Piperidinoalkohols von Safrol-oxyd (vom Schmelzpunkt 177—178°) liegt bei 175—177°.

4.534 mg Substanz gaben 0.443 cm³ N₂ (18°, 748 mm).

Ber. für C₂₁H₂₄O₁₀N₄: N 11.38%.

Gef.: N 11.28%.

0.3 g des Piperidinoalkohols wurden in absolutem Äther gelöst und durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in das Chlorhydrat übergeführt. Dieses wurde aus Essigester unter Zusatz von etwas Alkohol umkristallisiert und zeigt den Schmelz-

¹³ Der Schmelzpunkt liegt um 3—4° tiefer als der gewöhnlich gefundene, was auf nicht zu entfernende Verunreinigungen schließen läßt. Das Aussehen der Kristalle und der Mischschmelzpunkt lassen es jedoch ganz außer Zweifel, daß hier Piperonyl-azeton vorliegt.

¹⁴ Die Aufarbeitung erfolgte in der in Mitteilung II beim Safroloxyd beschriebenen Weise.

punkt 165—166°. Der Mischschmelzpunkt mit dem Chlorhydrat des Piperidinoalkohols von Safrol-oxyd (Schmelzpunkt 165 bis 167°) gibt keine Depression.

3, 4-Methylendioxy-6-Nitrobenzaldehyd
(6-Nitropiperonal) und Diazo-methan.

6-Nitropiperonal wurde nach der Vorschrift von JOHN B. EKELEY und MARGARET S. KLEMME¹⁵ dargestellt. Der über die Bisulfitverbindung gereinigte und aus Alkohol umkristallisierte Aldehyd zeigt den Schmelzpunkt 98·5° (schwach gelb gefärbte Nadelchen, die sich am Licht unter Gelb- und Braunfärbung zersetzen). Das Semikarbazon, auf die übliche Weise dargestellt, ist ein in Alkohol äußerst schwer lösliches Pulver, das einen von der Art des Erhitzens weitgehend abhängigen Zersetzungspunkt zwischen 240 und 280° zeigt¹⁶.

10 g Nitropiperonal wurden in 150 cm³ absolutem Methylalkohol gelöst. Diese Lösung wurde langsam zu einer mit Eis-Kochsalzmischung gekühlten ätherischen Lösung von Diazo-methan (2·5 g) gegossen. Nach dem Stehenlassen über Nacht wird der Äther und Methylalkohol im Vakuum abgedampft. Der so erhaltene Kristallbrei wurde mit Methylalkohol angerieben und scharf abgesaugt. Der Schmelzpunkt dieses schwach gelb gefärbten kristallinen Rohproduktes liegt bei 94—98° (zirka 11 g). Durch eine sehr mühselige fraktionierte Kristallisation aus Methylalkohol konnte dieses Rohprodukt in die zwei in ihrer Löslichkeit kaum verschiedenen Substanzen *a* und *b* zerlegt werden, u. zw. in einem Mengenverhältnis von ungefähr 9 : 1.

Das Hauptprodukt *a*, 3, 4-Methylendioxy-6-nitro-phenyl-äthylenoxyd, welches bis zur Schmelzpunktskonstanz umkristallisiert wurde, stellt schwach gelb gefärbte Kristallaggregate vor, die bei 109—110° schmelzen.

0·1198 g Substanz gaben 0·2257 g CO₂ und 0·0345 g H₂O
8·179 mg „ „ 0·489 cm³ N₂ (21°, 748 mm).

Ber. für C₉H₇O₅N: C 51·66, H 3·37, N 6·70%.

Gef.: C 51·38, H 3·22, N 6·83%.

0·5 g von *a* werden in 5 cm³ thiophenfreiem Benzol mit der berechneten Menge Piperidin im Einschmelzrohr 5 Stunden auf

¹⁵ Journ. Amer. Chem. Soc. 50, 1928, S. 2711.

¹⁶ Vgl. A. H. PARIJS, Rec. trav. chim. 49, 1930, S. 20.

100° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird in Äther aufgenommen. Die ätherisch-benzolische Lösung wird mit Wasser gewaschen und schließlich mit verdünnter Salzsäure ausgezogen. Die salzsauren Auszüge werden alkalisiert und der sich ausscheidende Aminoalkohol wird in Äther aufgenommen. Aus der getrockneten ätherischen Lösung erhält man nach vorsichtigem Abdampfen des Äthers 0.42 g eines kristallinen Rückstandes. Benzin eignet sich noch am besten als Kristallisationsmittel. Man erhält schwach gelb gefärbte Nadelchen, die bei 79° schmelzen und äußerst empfindlich gegen Licht sind. Auf diese Ursache dürften auch die nicht sehr befriedigenden Werte der Elementaranalyse zurückzuführen sein.

I. 0.1052 g Substanz gaben 0.2208 g CO₂ und 0.0512 g H₂O.
 II. 3.478 mg „ „ 7.348 mg CO₂ „ 2.041 mg H₂O
 8.051 mg „ „ 0.660 cm³ N₂ (23°, 759 mm).

Ber. für C₁₄H₁₈O₅N₂: C 57.12, H 6.17, N 9.52%

Gef.: I. C 57.24, H 5.44%.

II. C 57.62, H 6.57%, N 9.44%.

0.3 g von *a* wurden in Pyridin mit Pyridinchlorhydrat erwärmt¹⁷.

Nach dem Erkalten wird das Reaktionsgemisch in 10%ige Salzsäure gegossen und ausgeäthert. Die getrocknete Ätherlösung hinterläßt 0.12 g Substanz, deren Reinigung auf erhebliche Schwierigkeiten stößt und am besten durch Lösen in Äther und Fällen mit Petroläther durchzuführen ist. Der Schmelzpunkt des so erhaltenen mikrokristallinen gelben Pulvers liegt bei 128 bis 129°.

4.866 mg Substanz gaben 2.810 mg AgCl.

Ber. für C₉H₉O₅NCl: Cl 14.44%.

Gef.: Cl 14.29%.

Das Nebenprodukt *b*, 3,4-Methylenedioxy-6-nitro-phenyl-azeton, in Methylalkohol etwas leichter löslich als *a*, kristallisiert in schwach gelb gefärbten Nadeln. Schmelzpunkt 144—144.5°.

3.594 mg Substanz gaben 7.130 mg CO₂ und 1.355 mg H₂O

4.913 mg „ „ 0.284 cm³ N₂ (23°, 746 mm).

Ber. für C₁₀H₉O₅N: C 53.79, H 4.07, N 6.28%.

Gef.: C 54.11, H 4.22, N 6.54%.

¹⁷ Hierbei wurden genau die von ARNDT beim *o*-Nitrophenyl-äthylenoxyd (Ber. D. ch. G. 61, 1928, S. 1111) angegebenen Versuchsbedingungen eingehalten.

Das Semikarbazon, welches auf die übliche Weise hergestellt wurde, schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol, in dem es sehr schwer löslich ist, bei 216° (unter Zersetzung).

3·470 mg Substanz gaben 0·599 cm³ N₂ (24°, 748 mm).

Ber. für C₁₁H₁₂O₅N₄: N 20·00%.

Gef.: N 19·53%.

Darstellung von 3,4-Methylenedioxy-6-nitrophenylazeton durch Nitrierung von Piperonylazeton.

Zu einer in einem Scheidetrichter befindlichen Lösung von 1 Teil Piperonylazeton in 10 Teilen Chloroform werden unter Kühlung mit Leitungswasser und andauerndem Schütteln zirka 2 Teile konzentrierte Salpetersäure (*d* 1·42) in kleinen Portionen zugesetzt und weiterhin so lange geschüttelt, bis die rotviolette Farbe ins Bräunliche übergegangen ist. Nach dem Abtrennen der Chloroformschicht wird die Salpetersäure noch zweimal mit Chloroform ausgezogen. Zur Entfernung der Salpetersäure werden die vereinigten Chloroformlösungen zweimal mit Wasser durchgeschüttelt und durch ein trockenes Filter gegossen. Der nach dem Abdampfen des Chloroforms hinterbleibende kristalline Rückstand wird aus Alkohol umkristallisiert und zeigt einen Schmelzpunkt von 144—144·5°. Ausbeute fast theoretisch.

0·1438 g Substanz gaben 0·2846 g CO₂ und 0·0526 g H₂O

4·620 mg „ „ 0·265 cm³ N₂ (24°, 745 mm).

Ber. für C₁₀H₉O₅N: C 53·79, H 4·07, N 6·28%.

Gef.: C 53·98, H 4·09, N 6·46%.

Der Mischschmelzpunkt mit *b* zeigt keine Depression.

Das aus Alkohol umkristallisierte Semikarbazon schmilzt bei 216° unter Zersetzung.

5·664 mg Substanz gaben 0·974 cm³ N₂ (24°, 748 mm).

Ber. für C₁₁H₁₂O₅N₄: N 20·00%.

Gef.: N 19·45%.

Der Mischschmelzpunkt mit dem Semikarbazon von *b* zeigt keine Depression.

Darstellung von 3,4-Methylenedioxy-6-nitrophenyl-methylketon (*o*-Nitro-azetopiperon).

Zu einer Lösung von Azetopiperon¹⁸ in Chloroform (auf 1 Teil Keton ungefähr 10 Teile Chloroform), die sich in einem Scheidetrichter befindet, werden unter Kühlung im Leitungswasser und unter andauerndem Schütteln 2 Teile konzentrierte Salpetersäure (*d* 1·42) in kleinen Portionen zugesetzt. Die Lösung nimmt eine grünliche Färbung an, die gegen Ende der Nitrierung in eine bräunliche übergeht. Die Aufarbeitung erfolgt analog der bei der Nitrierung von Piperonylazeton angegebenen. Die Ausbeuten betragen im günstigsten Fall 70—80% der Theorie. Beim Nitrieren in zu verdünnter Lösung oder bei zu starker Kühlung sinken die Ausbeuten. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Alkohol ist das Reaktionsprodukt schmelzpunktconstant. Schwach gelb gefärbte Blättchen. Schmelzpunkt 122·5 bis 123·5°.

0·1517 g Substanz gaben 0·2877 g CO₂ und 0·0423 g H₂O

5·451 mg „ „ 0·333 cm³ N₂ (24°, 748 mm).

Ber. für C₉H₉O₅N: C 51·66, H 3·37, N 6·70%.

Gef.: C 51·72, H 3·12, N 6·91%.

Das Semikarbazon, das nur in mäßiger Ausbeute durch sechsständiges Kochen des Ketons in wässrig-alkoholischer Lösung mit Semikarbazid-chlorhydrat und Natriumazetat erhalten werden kann, schmilzt nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol, in dem es ziemlich schwer löslich ist, bei 224—226°. Schwach gelb gefärbte Blättchen.

2·457 mg Substanz gaben 0·475 cm³ N₂ (28°, 746 mm).

Ber. für C₁₀H₁₀O₅N₄: N 21·06%.

Gef.: N 21·52%.

Oxydation von *o*-Nitroazetopiperon zu
o-Nitropiperonylsäure.

o-Nitro-azetopiperon wird in der zirka zehnfachen Menge Chloroform mit der berechneten Menge einer 2·5%igen wässrigen Natriumhypochloritlösung¹⁹ auf der Maschine geschüttelt. Nach der Trennung der Schichten wird die wässrige Lösung noch

¹⁸ Dargestellt nach ERICH MOSETTIG und LENKA JOVANOVIĆ, Monatsh. Chem. 53 und 54, 1929, S. 433, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, Suppl. 1929, S. 433.

¹⁹ GRAEBE, Ber. D. ch. G. 35, 1902, S. 2753.

einmal mit Chloroform ausgeschüttelt, mit Bisulfit zur Zerstörung überschüssigen Hypochlorits versetzt und schließlich mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Der sich ausscheidende voluminöse Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Der Schmelzpunkt der aus Alkohol umkristallisierten Säure liegt bei 172° .

4·500 mg Substanz gaben $0\cdot273\text{ cm}^3\text{ N}_2$ (21° , 745 mm).

Ber. für $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_6\text{N}$: N 6·64%.

Gef.: N 6·91%.

0·1416 g Subst. verbrauchen $9\cdot05\text{ cm}^3$ einer $0\cdot07467\text{ n}$ -Barytlaug (ber. 8·99)

Die Oxydation von *o*-Nitropiperonal zu *o*-Nitro-piperonylsäure wird in Chloroformlösung durch Schütteln mit alkalischer 3%iger Wasserstoffsperoxydlösung durchgeführt. Die so erhaltene Säure schmilzt bei 172° und zeigt, vermischt mit der von *o*-Nitro-azetopiperon erhaltenen Säure, bei der Schmelzpunktsbestimmung keine Depression.

Wenn *o*-Nitro-azetopiperon unter denselben Bedingungen wie sein Isomeres, das 3,4-Methylendioxy-6-nitro-phenyl-äthylenoxyd, mit Piperidin zur Reaktion gebracht wird, so erhält man neben geringfügigen Mengen salzsäurelöslicher Produkte sehr dunkel gefärbte, harzige Produkte. Es dürften sich hier ähnliche Vorgänge abspielen wie bei der Reaktion zwischen Nitrobenzol und Piperidin²⁰, wobei Dehydrierung des Piperidins durch die Nitrogruppe vor sich geht, unter Reduktion der letzteren. Bei der Umsetzung des Äthylenoxydes findet offenbar vor dieser dehydrierenden Wirkung der Nitrogruppe auf das Piperidin eine Anlagerung desselben an das Oxyd statt.

Piperonal und Diazo-äthan.

Eine Lösung von 7 g Piperonal in 50 cm^3 absolutem Äthylalkohol wird zu einer gut gekühlten ätherischen Diazo-äthanlösung (Gehalt an Diazo-äthan 2·96 g) zufließen gelassen. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht zuerst in der Kältemischung und dann bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wurde der Alkohol und Äther im Vakuum abgedampft, der Rückstand in Äther gelöst und mit einer gesättigten Natriumbisulfitlösung 5 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Aus dem wässrigen Bisulfitauszug wurden 0·18 g Öl erhalten, das sich im wesentlichen als unverändertes Piperonal erwies. (Schmelzpunkt des Semi-

²⁰ LELLMANN und GELLER, Ber. D. ch. G. 21, 1888, S. 1921.

karbazons 222—224°, Mischschmelzpunkt mit Piperonal-semikarbazon keine Depression.)

Aus der mit Bisulfit behandelten ätherischen Lösung wurden nach Verdampfen des Äthers 9 g Öl erhalten. 1.5 g dieses Öles gaben mit Semikarbazid-chlorhydrat und Natriumazetat 1.11 g Semikarbazon, was zirka 60% an Keton entspräche. Das Semikarbazon zeigt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol, in dem es ziemlich leicht löslich ist, einen Schmelzpunkt von 184.5—185°.

6.909 mg Substanz gaben 1.086 cm³ N₂ (19°, 746 mm).

Ber. für C₁₁H₁₃O₃N₃: N 17.87%.

Gef.: N 18.04%.

Der Mischschmelzpunkt mit dem Semikarbazon von 3, 4-Methylenedioxy-phenyläthylketon, welches nach O. WALLACH und F. J. POND²¹ über Isosafrol-dibromid dargestellt wurde, zeigte keine Depression.

Um zu sehen, ob neben dem Keton auch oxydische Produkte vorhanden sind, wurden 4 g des Öles unter der Annahme, daß es 60% Keton enthalte, mit der berechneten Menge Piperidin, vermisch mit dem gleichen Volumen Wasser, im Einschmelzrohr 2 Stunden geschüttelt und schließlich 3 Stunden auf 100° erhitzt. Nichtbasische Produkte wurden auf die übliche Weise 3.1 g erhalten, die mit Semikarbazid als einzig faßbares Produkt das schon erwähnte Semikarbazon vom Schmelzpunkt 184—185° lieferten. An basischen Anteilen wurden 0.3 g eines dunklen Öles isoliert, von dem jedoch keinerlei kristallisierte Derivate erhalten werden konnten. Bei einem zweiten Piperidinanlagerungsversuch mit 2.55 g wurde durch 6 Stunden auf 100° erhitzt. Basische Produkte bildeten sich nur in verschwindender Menge. An nicht-basischen Anteilen wurden 2 g isoliert.

Da das Rohöl einerseits wahrscheinlich noch Alkohol enthielt und andererseits die Ausbeutebestimmung an Keton mit Hilfe des leichtlöslichen Semikarbazons um ein Beträchtliches zu tief ausfällt, ist anzunehmen, daß der wirkliche Betrag an Äthylketon höher ist als der oben angegebene. Jedenfalls war es nicht möglich, neben diesem mit Semikarbazid ein anderes isomeres oder homologes Keton nachzuweisen. Ebenso spricht der Umstand, daß mit Piperidin praktisch keine Anlagerungsprodukte erhalten werden konnten, dafür, daß auch Oxyde in nicht nennenswertem Betrag vorhanden sind.

²¹ Ber. D. ch. G. 28, 1895, S. 2714.

3,4-Methylenedioxy-6-Nitrobenzaldehyd
(*o*-Nitropiperonal) und Diazo-äthan.

Eine gekühlte Lösung von 13 *g* *o*-Nitropiperonal in 60 *cm*³ Äthylalkohol wurde langsam zu einer mit Eis-Kochsalzmischung gekühlten ätherischen Diazo-äthanlösung (Gehalt an Diazo-äthan 4·2 *g*) zufließen gelassen. Nachdem die Stickstoffentwicklung beträchtlich nachgelassen hatte, wurde das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur sich selbst überlassen. Nach dem Abdampfen des Alkohols und Äthers im Vakuum hinterbleibt ein dunkel gefärbtes Öl, welches beim Versetzen mit etwas Alkohol zu einem Kristallbrei erstarrt. Nach 24 Stunden wurden aus diesem durch scharfes Absaugen auf der Nutsche 8 *g* und nach Einengen der Mutterlauge noch weitere 3 *g* an schwach gelb gefärbtem, kristallisiertem Rohprodukt gewonnen. Am besten läßt sich dieses aus Methylalkohol umkristallisieren. Die Reinigung ist mühselig, da das Produkt sehr dazu neigt, aus seiner heißen Lösung ölig auszufallen. Nach wiederholtem Umkristallisieren wird ein Schmelzpunkt von 69° erreicht.

0·1792 *g* Substanz gaben 0·3532 *g* CO₂ und 0·0631 *g* H₂O
4·423 *mg* „ „ 0·251 *cm*³ N₂ (20°, 756 *mm*).

Ber. für C₁₀H₉O₅N: C 53·79, H 4·07, N 6·28%.

Gef.: C 53·75, H 3·94, N 6·58%.

Ein Semikarbazon konnte von diesem Produkt trotz zahlreicher Versuche nicht erhalten werden.

Versuche zur Anlagerung von Piperidin zeigten dasselbe Bild wie die oben beschriebenen, beim *o*-Nitro-azetopiperon durchgeführten diesbezüglichen Versuche.

Es gelang nicht, neben dem bei 68—69° schmelzenden Keton Nebenprodukte nachzuweisen oder zu identifizieren.

Darstellung von 3,4-Methylenedioxy-6-nitrophenyläthylketon durch Nitrierung von 3,4-Methylenedioxy-phenyläthylketon.

Die Nitrierung wird in der beim Azetopiperon angegebenen Weise durchgeführt. Nach Zusatz von konzentrierter Salpetersäure zur Chloroformlösung des Ketons färbt sich diese tiefblau. Wenn die Lösung eine braune Farbe angenommen hat, ist die Reaktion beendet. Man erhält schließlich ein dunkles und zähes

Öl, aus dem sich nach tagelangem Stehen Kristalle abzuscheiden beginnen. Die Ausbeuten an kristallisiertem Produkt sind gering. Die Abtrennung von den öligen und harzigen Produkten ist langwierig und infolge der Leichtlöslichkeit des kristallisierten Anteiles auch verlustreich. Der Schmelzpunkt des aus Methylalkohol wiederholt umkristallisierten Produktes liegt bei 68—69°.

4·465 *mg* Substanz gaben 8·786 *mg* CO₂ und 1·689 *mg* H₂O

4·034 *mg* „ „ 0·243 *cm*³ N₂ (30°, 732 *mm*).

Ber. für C₁₀H₉O₅N: C 53·79, H 4·07, N 6·28%.

Gef.: C 53·67, H 4·23, N 6·53%.

Der Mischschmelzpunkt mit dem aus *o*-Nitropiperonal und Diazo-äthan erhaltenen Produkt vom Schmelzpunkt 68—69° liegt bei 68—69°.