

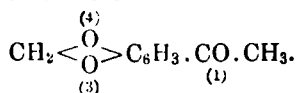
223. W. Feuerstein und M. Heimann: Synthese des Acetopiperons.

(Eingegangen am 2. Mai 1901.)

[Mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.]

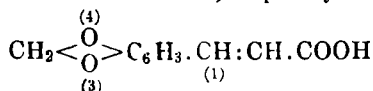
Bei der Kalischmelze des Paracotoïns erhielten Jobst und Hesse¹⁾ einen neutralen Körper von der Zusammensetzung $C_9H_8O_3$. Sie legten diesem Spaltungsproducte die Benennung »Paracumarhydrin« bei.

Längere Zeit darauf begegneten dieser Verbindung Ciamician und Silber²⁾, und zwar, als sie einen anderen Bestandtheil der Coto-rinde — das Protocotoïn — der Oxydation mit Kaliumpermanganat unterwarfen. Sie bestätigten die Angaben von Jobst und Hesse bis auf eine kleine Abweichung im Schmelzpunkte (nach Jobst und Hesse bei 85° oder bei einigen Präparaten bei $82-83^\circ$, nach Ciamician und Silber bei $87-88^\circ$) und vermochten auf Grund ihrer eigenen Untersuchung³⁾, die — trotz der geringen Mengen ihnen zu Gebote stehenden Materials — mit einer diesen Forschern eigenen Exactheit ausgeführt worden war, die Natur des »Paracumarhydrins« völlig aufzuklären. Es erwies sich nämlich als das Acetopiperon:

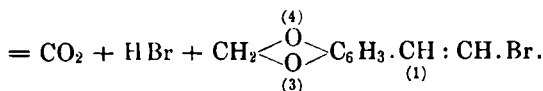
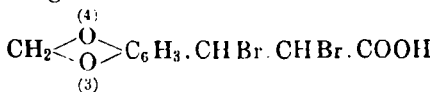


Wir stellten uns nun zur Aufgabe, das Acetopiperon synthetisch herzustellen. Dies ist uns auch gelungen und zwar auf folgendem Wege.

Die von Lorenz beschriebene⁴⁾ Piperonylacrylsäure:



diente uns als Ausgangsmaterial. Sie wurde durch Bromaddition in das Dibromid verwandelt. Dieses Letztere, mit Sodalösung erwärmt, spaltet sich — analog dem Zimmtsäuredibromid — nach der Gleichung:

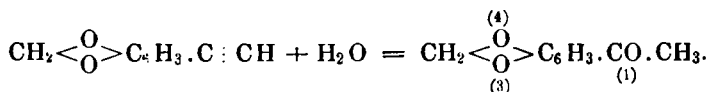


¹⁾ Ann. Chem. Pharm 199, 35 [1879]. ²⁾ Diese Berichte 24, 2989 [1891].

³⁾ l. c. und diese Berichte 25, 1127 [1892].

⁴⁾ Diese Berichte 13, 757 [1880].

Das entstandene Methylendioxybromstyrol wurde in das Piperonylacetylen übergeführt; hierbei hielten wir uns an die Vorschrift, die von Nef¹⁾ für die Darstellung des Phenylacetylens angegeben worden ist, und lernten die Vorzüge dieser Methode kennen. Erhitzt man das Silbersalz des Piperonylacetylens, welches sich am besten zu seiner Isolirung von den gleichzeitig entstehenden Nebenproducten der Reaction eignet, mit Alkohol und wenig Salzsäure, so resultirt nicht das erwartete Piperonylacetylen, sondern eine um ein Wassermolekül reichere Verbindung. Die nähere Untersuchung zeigte, dass die Wasseraddition an der Stelle der dreifachen Bindung erfolgte, und zwar nach der Gleichung:

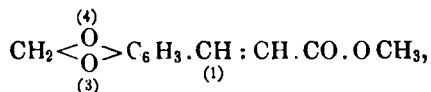


Der erhaltene Körper erwies sich unzweideutig als das Acetopiperon.

Experimenteller Theil.

Die Piperonylacrylsäure wurde, wie erwähnt, nach Angaben von Lorenz (l. c.) dargestellt. Sie schmolz bei 238° (nach Lorenz bei 232°, nach Perkin²⁾ bei 239°) und lieferte schön krystallisirende Ester, die im Gegensatz zu den Zimmtsäureestern, einen nur ganz schwachen Geruch besitzen.

Piperonylacrylsäuremethylester,



wurde durch 6-stündiges Versieden von 5 g Piperonylacrylsäure mit 50 g 4-procentiger methylalkoholischer Salzsäure dargestellt. Der Ester krystallisirt aus verdünntem Methylalkohol in grossen Tafeln vom Schmp. 68—69°.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4$. Ber. C 64.08, H 4.85.
Gef. » 64.07, » 4.86.

Piperonylacrylsäureäthylester,

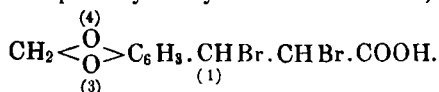
analog dargestellt, bildet lange Nadeln vom Schmp. 67—68°, die in allen Lösungsmitteln, ausser Wasser, leicht löslich sind.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$. Ber. C 65.45, H 5.45.
Gef. » 65.68, » 5.84.

¹⁾ Ann. d. Chem. 308, 268 [1899].

²⁾ Perkin, Soc. 59, 153.

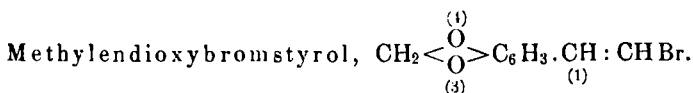
Piperonylacrylsäuredibromid,



1 Mol.-Gew. Piperonylacrylsäure wird in Chloroform suspendirt und mit einer Chloroformlösung von 2 Atom.-Gew. Brom allmählich versetzt. Die Bromirung vollzieht sich ohne jegliche Bromwasserstoffentwicklung, und nachdem alles Brom eingetragen ist, geht die Säure vollkommen in Lösung. Man lässt das Chloroform bei Zimmertemperatur verdunsten und krystallisirt den abgepressten Rückstand aus siedendem Chloroform um. Die Substanz stellt dann harte Krystallkörner dar, die bei 143—144° unter heftiger Gasentwicklung schmelzen.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{Br}_2$. Ber. C 34.09, H 2.27, Br 25.40.

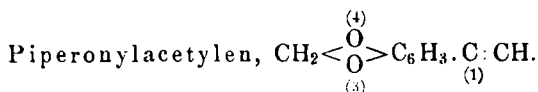
Gef. » 34.15, » 2.43, » 25.41.



Je 7 g Piperonylacrylsäuredibromid werden mit einer Lösung von 5 g calcimirter Soda in 20 ccm Wasser übergossen und auf dem Wasserbade eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler erwärmt. Unter starker Kohlendioxydentwicklung geht die Reaction vor sich, und der neue Körper scheidet sich ölig ab. Dieses Oel wird mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung einige Male mit Wasser gewaschen. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels erstarrt die zurückbleibende Masse gewöhnlich sofort krystallinisch, nöthigenfalls wird sie durch Abkühlen zum Erstarren gebracht. Zum Umkrystallisiren eignet sich am besten verdünnter Methylalkohol. Die Substanz krystallisirt daraus in weissen Nadelchen, die bei 59° schmelzen, in Alkohol und Aether leicht löslich, mit Wasserdämpfen flüchtig sind und einen anisartigen Geruch besitzen. Von concentrirter Schwefelsäure wird diese Verbindung mit violetter Farbe aufgenommen.

$\text{C}_9\text{H}_7\text{BrO}_2$. Ber. C 47.58, H 3.09, Br 35.24.

Gef. » 47.84, » 3.20, » 34.94.



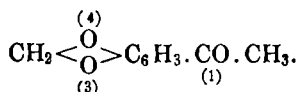
1 Mol.-Gew. Methylenedioxybromstyrol, 3 Mol.-Gew. Stangenkali, mit wenig Alkohol befeuchtet, werden im Oelbade bei 125—130° am Rückflusskühler erwärmt. Nach Verlauf von zehn Stunden wird die erkaltete Masse mit Wasser versetzt und das abgeschiedene Oel mit

Aether aufgenommen. Der Aetherrückstand, in welchem das Piperonylacetylen enthalten ist, wird nun in Alkohol gelöst und mit ammoniakalischer Silbernitratlösung versetzt. Die gelbe voluminöse Fällung wird mit Alkohol, darauf mit Wasser ausgewaschen, auf Thon abgepresst und, wie unten folgt, weiter verarbeitet.

Eine Probe davon, in vacuo getrocknet, ergab den erwarteten Silbergehalt:

$C_9H_5O_2Ag$. Ber. Ag 39.84. Gef. Ag 39.53.

Acetopiperon (Acetobrenzcatechinmethylenäther),



Das noch feuchte Piperonylacetylsilber wird mit wenig Alkohol übergossen, mit Salzsäure in geringem Ueberschuss versetzt und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit liefert beim Eindampfen eine alsbald erstarrende Masse, die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, weisse Blättchen vom Schmp. 87° — 88° liefert. Dieselben sind schwer in Wasser, äusserst leicht in Alkohol löslich und besitzen einen angenehmen Geruch. Mit ammoniakalischer Silbernitratlösung liefert die Substanz keine Fällung mehr. Den Analysen zufolge kommt dem Körper die Formel $C_9H_8O_3$ zu:

$C_9H_8O_3$. Ber. C 65.85, H 4.88.
Gef. » 65.86, 66.01, » 5.11, 5.26.

Somit liegt nicht das zu erwartende Piperonylacetylen, welches C 73.99, H 4.11 verlangen würde, vor. Durch die Darstellung eines Phenylhydrazons haben wir den Nachweis für das Vorhandensein einer Carbonylgruppe erbracht; die Fähigkeit, sich mit Aldehyden unter Einwirkung von Alkali zu condensiren, charakterisirt die Verbindung als ein Keton. Ihre physikalischen Eigenschaften, sowie diejenigen des Phenylhydrazons stehen mit den Eigenschaften des Acetopiperons und seines Phenylhydrazons in vollkommenem Einklange.

Phenylhydrazon des Acetopiperons,

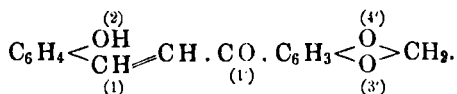
1 g Acetopiperon, 0.7 g Phenylhydrazin (frisch destillirt) und 10 ccm Alkohol wurden während 4 Stdn. in gelindem Sieden gehalten. Als dann wurde die Lösung mit Wasser gefällt und das mit verdünnter Salzsäure und darauf mit Wasser gründlich ausgewaschene Product aus Alkohol umkrystallisirt. Zur Analyse, die wegen der leichten Zersetzlichkeit des Körpers baldmöglichst ausgeführt werden muss, wird das Präparat in vacuo bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Die so gewonnenen gelben Blättchen schmolzen bei 113° (nach Ciampi-

cian und Silber bei 114°) und zeigten den erwarteten Stickstoffgehalt:

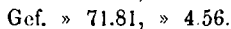
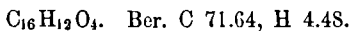


Wie erwähnt, lässt sich das Acetopiperon mit Aldehyden paaren. Wir wählten als Componente Salicylaldehyd und erhielten so das:

2-Oxybenzal-acetopiperon,



Zu seiner Darstellung wurde nach Angaben von Bablich und v. Kostanecki für die Darstellung des 2-Oxybenzalacetophenons¹⁾ gearbeitet. 1.5 g Acetopiperon, 1.3 g Salicylaldehyd, in 15 g Alkohol gelöst, wurden mit 1.2 g 50-procentiger Natronlauge versetzt. Nach 24-stündigem Stehen war der Kolbeninhalt zu einem Krystallbrei des orangegefärbten Natriumsalzes der neuen Verbindung erstarrt. Mit Salzsäure versetzt, lieferte dasselbe eine gelbe Fällung, die, salzsäurefrei ausgewaschen, aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Gelbe Nadeln vom Schmp. 162—163°, die von concentrirter Schwefelsäure mit orangerother Farbe aufgenommen werden.



Mülhausen i. E., Chemieschule.

224. V. Kohlschütter und H. Rossi: Ueber die Uranooxalsäure.

[Vorläufige Mitth. aus dem Laborat. d. Akademied. Wissensch. zu München.]
(Eingeg. am 24. April 1901; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. R. J. Meyer.)

Ueber Verbindungen des vierwerthigen Urans ist noch immer wenig bekannt. Man erhält Lösungen von Salzen dieser Oxydationsstufe, wenn Uranylsalze mit nascirendem Wasserstoff behandelt werden; sie wirken jedoch als starke Reductionsmittel und halten sich daher nur kurze Zeit. Auch die auf trockenem Wege hergestellten Tetrahalogenide sind äusserst schwer zu handhabende Körper. Seit einiger Zeit mit Arbeiten über die Reduction der Uransäure und das vierwerthige Uran beschäftigt, glaubten wir ein beständigeres Ausgangsmaterial für die Darstellung von Uranverbindungen in den Niederschlägen gefunden zu haben, die wir erhielten, wenn reducirte Uranlösungen mit Oxalsäure versetzt wurden.

¹⁾ Diese Berichte 29, 233 [1896].