

Das im Voranstehenden mitgeteilte experimentelle Material beweist, wie mir scheint, daß die Triphenyl-carbinolchloride in flüssigem Schwefeldioxyd in tautomerisiertem Zustande, nämlich als Chinocarboniumsalze, vorhanden sind. Ihre Färbung, wie auch die Beweglichkeit ihrer *p*-ständigen Halogenatome müssen direkt auf diesen tautomerisierten Zustand zurückgeführt werden. Da sich die Carbinolsulfate in allen Solvenzien ähnlich verhalten wie die Carbinolhaloide in flüssigem Schwefeldioxyd, so ist zu schließen, daß sie ebenfalls Chinocarboniumsalze sind, und zwar in allen Solvenzien. In der voraufgegangen Mitteilung¹⁾ über Triphenylmethyl war auf Grund eines Analogieschlusses die These aufgestellt worden, daß auch die sauren Carbinolsulfate, die Doppelsalze der Carbinolhaloide mit Metallhaloiden und die metallorganischen Derivate der Triphenylmethan-Reihe sämtlich dem chinoiden Typus entsprechen dürften. Bezuglich der metallorganischen Verbindungen ist inzwischen Schmidlin²⁾, unabhängig von mir, zu dem gleichen Resultat gelangt, indem er die theoretische Voraussetzung ebenfalls durch Beibringung experimenteller Angaben stützte. Bezuglich der sauren Carbinolsulfate und der Doppelsalze, ferner auch der Perjodide und der Perbromide kann sich die Beweisführung vorderhand allerdings nur auf Analogieschlüsse gründen. Aber gleichgültig, ob diese indirekte Beweisführung sich später als zutreffend oder nicht erweisen wird, so kann das Ergebnis doch in keiner Weise die Richtigkeit der Anschauung in Frage stellen, daß die gefärbten Carbinolhaloide und Carbinolsulfate chinoid gebaut sind, denn letztere Schlußfolgerung ist bereits experimentell als richtig erwiesen worden.

Ann Arbor, Mich., Dezember 1908.

59. H. Pauly: Die Konstitution des »Dichlor-piperonals«.

[Aus dem Würzburger Universitäts-Laboratorium].

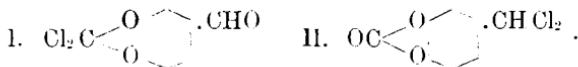
(Eingegangen am 15. Januar 1909.)

Auf Grund der Beobachtung, daß die Gruppe $\text{Cl}_2\text{C}=\text{O}-$ am Benzolkern unter dem Einfluß von Wasser sich bei manchen Verbindungen sofort in $\text{OC}=\text{O}-$ umwandelt, und des Umstandes, daß das von mir beschriebene Protocatechualdehyd-carbonat sich mit Phosphorpentachlorid zu Phosphoroxychlorid und Dichlorpiperonal umsetzt,

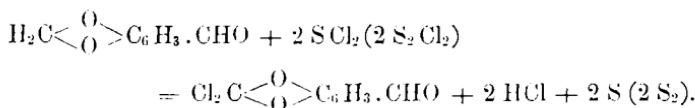
¹⁾ Diese Berichte 40, 1860, 1873 [1907].

²⁾ Diese Berichte 40, 2316 [1907].

während dieses selbst der weiteren Einwirkung des Chlorphosphors auch bei 200° widersteht, hat Hr. Delange kürzlich¹⁾ der alten von Fittig und Remsen für das Dichlorpiperonal angenommenen (I) die isomere Formel (II) entgegengesetzt:



Ich hatte vor Jahresfrist, als es mir gelungen war, das Dichlorpiperonal durch Destillation im Vakuum rein zu gewinnen²⁾, ohne Bedenken die frühere Konstitutionsformel übernommen, namentlich im Hinblick auf eine durch ein Patent der Firma Schimmel & Co. in Miltitz bekannt gewordene Reaktion³⁾, der zufolge das Dichlorpiperonal auch durch Einwirkung von Chlorschwefel auf Piperonal entstehen soll:



Dieser Bildungsvorgang schien mir so eindeutig und so wenig mit der isomeren Formel vereinbar, daß ich mich bis vor kurzem nicht entschließen konnte, die alte Formel fallen zu lassen. Und zwar um so weniger, als auf Grund von Untersuchungen des Hrn. Schübel im hiesigen Institut es sich herausstellte, daß in dem Protocatechualdehyd-carbonat die CO₃-Gruppe eine auf Kosten des Aldehydcarbonyls deutlich gesteigerte Reaktionsfähigkeit vor dem Brenzcatechin-carbonat besitzt, das, wie gefunden wurde, bei 120° noch indifferent zu Phosphorpentachlorid ist⁴⁾. Es schien also die Entstehung eines Dichlorpiperonals von der alten Formel aus Protocatechualdehyd-carbonat in dessen abnormaler Natur wohl eine Erklärung finden zu können. Der Umstand aber, daß das Dichlorid weiterer Einwirkung widersteht, bedeutete nichts Außälliges, wenn man in Betracht zog, daß die Substitution von Carbonylsauerstoff durch Chlor durch bereits in dem Molekül vorhandene Halogene hintangehalten werden kann, auch wenn dieselben nicht unmittelbar mit dem Carbonyl verbunden sind⁵⁾.

¹⁾ Compt. rend. **144**, 1278 [1907]; Bull. soc. chim. [4] **3**, 509 [1908]; der Ansicht von Delange schließt sich aus ähnlichen Gründen auch Barger an, Journ. Chem. Soc. **93**, 563 [1908].

²⁾ Diese Berichte **40**, 3096 [1907].

³⁾ D. R.-P. 165727. Chem. Zentralbl. **1906**, I, 511.

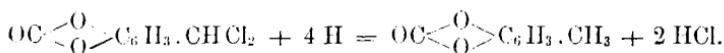
⁴⁾ Bei höherer Temperatur findet Substitution von Kernwasserstoff statt.

⁵⁾ Vergl. z. B. Wieland, diese Berichte **37**, 1143 [1904].

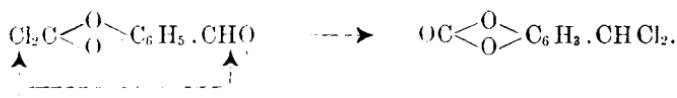
Nun war laut gefälliger Mitteilung der Firma Schimmel & Co. es allerdings bisher nicht möglich gewesen, reines Dichlorpiperonal aus dem Chlorschwefel-Piperonal-Gemisch zu isolieren, weil bekanntlich die Aufgabe, organische Präparate von kolloidalem Schwefel zu befreien, unter Umständen bedeutende Schwierigkeiten in sich schließt.

Da aber die Feststellung des Reaktionsverlaufes doch für die Konstitutionsfrage von einschneidender Bedeutung zu sein schien, so habe ich gemeinsam mit den Hrn. Schübel und Withers¹⁾ ihn erneut untersucht. Es gelang uns, nach vielen vergeblichen Bemühungen einen höchst einfachen Weg zur quantitativen Beseitigung des Schwefels zu finden²⁾ und festzustellen, daß in der Tat Dichlorpiperonal mit den bekannten Eigenschaften in glatt verlaufender und ausschließlicher Reaktion sich bildet.

Trotz alledem fehlte es aber immer noch an einem strikten Beweise für die Konstitution. Dieser hat sich nun in der Reduktion des Dichlorpiperonals mit Zinkstaub gefunden. Man erhält nämlich hierbei nicht Piperonal zurück, wie es die Formel »Fittig-Remsen« erwarten läßt, sondern das cyclische Carbonat von Homo- oder Methylbrenzatechin, so daß Delange mit seiner Auffassung im Rechte ist:



Auf Grund dieses Ergebnisses muß jetzt der Verlauf der Chlorschwefel-Reaktion anders gedeutet werden. Das einfachste ist, anzunehmen, daß primär ein Dichlorpiperonal von der Zusammensetzung der Fittig-Remsenschen Formel sich bildet, das sich intra- oder intermolekular in die isomere Verbindung umlagert:



In Wirklichkeit dürfte sich der Prozeß etwas verwickelter abspielen, da gewisse Anzeichen dafür sprechen, daß auch³⁾ im vorliegenden Falle schwefelhaltige Zwischenkörper eine Rolle spielen. So hängt es lediglich von der Art der Aufarbeitung ab, ob man Dichlorpiperonal allein oder daneben auch Protocatechualdehyd-carbonat oder

¹⁾ Ich bin den beiden Herren für ihre eifrige und geschickte Mitarbeit zu Dank verpflichtet.

²⁾ Das Verfahren ist von der Firma Schimmel & Co. zum Patent angemeldet worden.

³⁾ Vergl. Lippmann und Pollak, diese Berichte 34, 2767 [1901].

nur dieses erhält. Dabei tritt letzteres auf, ohne daß das Reaktionsgemisch mit Stoffen, die zu einer entsprechenden Umsetzung geeignet sind, in Berührung gebracht wird. Jedenfalls spricht seine Entstehung sehr zugunsten der obigen Annahme.

Hr. Alexander, der die Reduktion des Dichlorpiperonals ausgeführt hat, ist mit dessen weiterer Untersuchung beschäftigt.

»Dichlor-piperonal« und Protocatechualdehyd-carbonat
aus Piperonal und Chlorschwefel.

20 g Piperonal wurden mit 40 g Schwefelchlorür 4 Stunden lang am Rückflußkühler im Ölbad auf 120—125° erhitzt. Nach Beendigung der Entwicklung von Chlorwasserstoff, der ziemlich genau in einer 2 Molekülen entsprechenden Menge entwich (während schweflige Säure nur spurenweise nachweisbar war), wurde in das dickflüssige, rötliche Gemisch unter Kühlung mit kaltem Wasser ein langsamer Strom trocknen Chlorgases eingeleitet bis zur Sättigung. Die Lösung wird dunkler und dünnflüssiger, und nach wenigstens 1—2-stündigem Stehenlassen ist aller vorhandene Schwefel in Schwefelchloride zurückverwandelt. Letztere wurden im luftverdünnten Raume aus dem Wasserbade möglichst vollständig abdestilliert und in einer durch Kältemischung abgekühlten Vorlage wiedergewonnen. Zurückbleibt Dichlorpiperonal, das beim Abkühlen krystallinisch erstarrt und durch Vakuumdestillation gereinigt wird. Zur Entfernung der letzten Spuren Chlorschwefel wurde es aus Chloroform umkrystallisiert. Es zeigte nun die bekannten Eigenschaften und war absolut schwefelfrei. Ausbeute ca. 27 g = 93 % der Theorie.

0.2675 g Sbst.: 0.3516 g Ag Cl.

$C_8H_4O_3Cl_2$. Ber. Cl 32.42. Gef. Cl 32.49.

Die Methode der Entfernung des Schwefels durch Rückbildung in Chlorschwefel ist ohne Einfluß auf die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes, denn man kann auch auf andere Art aus der Masse das Dichlorid isolieren, nur mit geringerer Ausbeute. Z. B. wurde ein auf obige Weise erhaltenes Rohgemisch mit dem gleichen Volumen Chloroform verdünnt und dann mit der dreifachen Menge trocknen Äthers versetzt. Es schied sich alsbald eine gewisse Menge Schwefel in Krystallen aus (10 g). (Man kann ihn, falls er kolloidal zur Abscheidung kommen sollte, sehr gut durch Schütteln mit reinem, trockenem Seesand niederschlagen und so die vorher nicht filtrierbare Lösung klären.) Das Filtrat davon wurde dann unter verminderter Drucke von Lösungsmitteln größtenteils befreit und der Rückstand mit dem gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff versetzt. Nach einiger Zeit wurden 3.2 g eines krystallisierten Körpers erhalten, der sich als

Protocatechualdehyd-carbonat erwies. Als beim Einengen der Lösung weiter nichts mehr auskrystallisierte, wurde der Schwefelkohlenstoff wieder entfernt, und nun der rückständige Sirup wiederholt mit Ligroin ausgekocht. Aus den Auszügen krystallisierte jedesmal eine gewisse Menge einer Substanz aus, im ganzen etwa 5 g, die sich nach nochmaligem Umlösen aus Chloroform als Dichlorpiperonal erwies.

Zuweilen wird beim Aufarbeiten der Mischung durch Krystallisation nur Protocatechualdehyd-carbonat erhalten.

In einer Ausbeute von annähernd 40 % entstand dieses ausschließlich, als eine Lösung, aus der in der oben angegebenen Weise durch Versetzen mit Chloroform und Äther ein Teil des Schwefels entfernt worden war, der Destillation im Vakuum unterworfen wurde. Das noch etwas Schwefel enthaltende Destillat konnte durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff und nachfolgende Krystallisation aus Toluol rein erhalten werden; es war schwefel- und chlorfrei und zeigte einen Schmelzpunkt von 123°. Im Kolben blieben reichliche Mengen zersetzer Substanz zurück.

0.1668 g Sbst.: 0.3588 g CO₂, 0.0408 g H₂O.

C₈H₄O₄. Ber. C 58.54, H 2.44.

Gef. » 58.78, » 2.74.

Reduktion von Dichlor-piperonal; Darstellung von Homobrenzcatechin.

10 g Dichlorpiperonal wurden in 70 g Eisessig gelöst und durch Zusatz von 10 g Zinkstaub in kleinen Portionen bei einer Maximaltemperatur von 55—60° vorsichtig reduziert. Die filtrierte Lösung wurde dann im Vakuum eingeengt, mit Wasser versetzt, und nach erfolgter Neutralisation mit kohlensaurem Natrium ausgeäthert. Das nach Entfernung des Äthers zurückbleibende Öl kochte in der Hauptmenge unter 26 mm Druck bei 133—135.5°, unter Luftdruck bei 238—241°; es riecht cedernartig. Beim Abkühlen erstarrte es und zeigte, aus Ligroin krystallisiert, den Schmp. 34—35°. Ausbeute 2.5 g. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. Es färbt sich, wie alle Carbonate der Brenzcatechingruppe, mit Eisenchlorid braungelb. Die Analyse zeigte an, daß in dem chlorfreien Produkte das cyclische Carbonat des Methyl-brenzcatechins vorliegt.

0.1762 g Sbst.: 0.4112 g CO₂, 0.0620 g H₂O.

C₈H₆O₃. Ber. C 64.00, H 4.00.

Gef. » 63.92, » 3.94.

Bei der Verseifung mit der doppelten Gewichtsmenge 50-prozentigen, wäßrigen Pyridins findet, wie in allen Fällen, eine quantitative Abspaltung von Kohlensäure statt.

3.2543 g Sbst.: 0.9393 g CO₂.

Ber. CO₂ 29.3. Gef. CO₂ 28.9.

Nachdem Pyridin und Wasser abdestilliert waren, ging der Rückstand konstant unter 20 mm Druck bei 143—146° über und erstarrte beim Abkühlen. Beim Umlösen aus Benzol wurden Prismen vom Schmp. 65° (korrig.) erhalten, der Siedepunkt der so gereinigten Substanz lag bei 251° (korrig.).

0.1650 g Sbst.: 0.4100 g CO₂, 0.0985 g H₂O.

C₇H₈O₂. Ber. C 67.74, H 6.45.

Gef. » 67.76, » 6.60.

Nach Analyse und Eigenschaften erwies sich die Substanz als Methyl-brenzcatechin — bis auf den Schmelzpunkt, der wesentlich höher liegt, als er bisher gefunden worden ist (51°)¹⁾. Dies erklärt sich daraus, daß bisher alle genauer untersuchten Präparate durch Abspaltung von Methyl aus Kreosol erhalten worden waren, welches bekanntlich durch Fraktionieren von Kreosotöl gewonnen wird. Hierzu bemerkte aber Tiemann²⁾, daß es unmöglich sei, das Kreosol wirklich vollständig von Guajacol, dem Methyläther des Brenzcatechins, zu trennen. Die Aussicht, reines Methylbrenzcatechin zu erhalten, wird aber nach erfolgter Verseifung eher noch ungünstiger, weil die Siedepunkte der beiden Brenzcatechine noch näher zusammenrücken. Außerdem sind die Löslichkeitsverhältnisse der Homologen einander so ähnlich, daß auch die Krystallisation nicht leicht Spuren des Begleitkörpers beseitigen wird, ein Umstand, der bekanntlich gerade bei den Phenolen starke Schmelzpunktsdepressionen herbeizuführen pflegt.

¹⁾ Béhal und Devignes, Compt. rend. 114, 1542 [1892]. Vordem wurde Homobrenzcatechin von verschiedenen Autoren stets als Öl beschrieben.

²⁾ Diese Berichte 14, 2028 [1881].