

zum Teil in reduzierter Form (Anthranole?) auftreten und ob neben diesen noch andere Körper (Ararobinol von Tutin und Clewer oder Chrysarobol Hesse?) vorkommen, die im Oxydationsversuch nicht gefunden wurden, ist die Aufgabe weiterer im Gange befindlicher Untersuchungen.

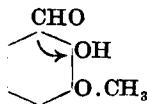
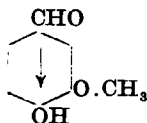
Aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut
der Universität Königsberg.

Zur Kenntnis des 2-Oxy-3-Methoxybenzaldehyds.

Von E. Rupp und K. Linck.

(Eingegangen den 23. XI. 1914.)

Bei der Darstellung des Vanillins aus Guajakol nach der Reimer-Tiemann'schen Reaktion, die neben p-Oxyaldehyden immer auch o-Oxyaldehyde liefert, erhält man außer Vanillin als Paraderivat den 2,3-Oxymethoxybenzaldehyd als Orthoprodukt.



F. Tiemann beschreibt diesen unter dem Namen β -Metamethoxysalicylaldehyd¹⁾ in einer kurzen Notiz als „gelbes Öl“ vom S.-P. 264—268°. Da eine eingehendere Arbeit hierüber, soviel wir übersehen können, nicht erschienen ist und die Vanillinsynthese aus Guajakol inzwischen zu technischer Bedeutung gelangte, so haben wir zur Charakterisierung des in namhaften Mengen einer weiteren Verwendung harrenden Orthoaldehydes eine Reihe von Kondensations- und Substitutionsprodukten hergestellt sowie durch die Kalischmelze die Konstitution verifiziert.

Der technische Aldehyd²⁾ bildet eine grünlichgelbe aus dem Schmelzfluß hervorgegangene strahlighkrystalline Masse von schwachem vanilleähnlichen Geruch. Aus Ligroin umkrystallisiert

¹⁾ Berl. Ber. 14, 2021.

²⁾ Den Fahlberg-Werken sprechen wir für die Uebersendung des Materials unseren besten Dank aus.

resultierten hell grünlichgelbe haarfeine lange Nadeln vom Schmelzpunkt 44—45°. Das technische Produkt besitzt denselben Schmelzpunkt, ist also offenbar sehr rein.

In Alkalien und Alkalikarbonaten löst sich der Aldehyd mit intensiv gelber Farbe auf. Er färbt die tierische Faser lebhaft an. Nach einem unlängst in Erscheinung getretenen Patent¹⁾ soll hiervon in der Pelz-, Haar- und Federnfärberei Gebrauch gemacht werden.

I. Kondensationsprodukte.

O x i m $C_6H_3.OH.OCH_3.CH : NOH$: Feine farblose Nadelchen. F.-P. 121°. Löslich in Alkohol, Aether, Benzol und heißem Wasser. Unlöslich in Ligroin.

Zur Darstellung versetzt man die alkoholische Aldehydlösung 2 : 10 mit 1 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0,75 g Soda, einzeln in wenig Wasser gelöst. Nach Tagesfrist wird abgesaugt und aus heißem Wasser umgelöst.

0,1732 g lieferten bei 16,5° und 763 mm 12,6 ccm = 8,6% Stickstoff. Berechnet für $C_8H_9O_3N = 8,4\%$ N.

A z i n: $C_6H_3.OH.OCH_3.CH : N.N : CH.OCH_3.OH.C_6H_3$, Feine gelbe Krystallnadeln. F.-P. 196°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig.

Zur Darstellung versetzt man die alkoholische Aldehydlösung 3 : 10 mit einer etwas Natriumacetat enthaltenden konzentriert-wässrigen Lösung von 1,5 g Hydrazinsulfat. Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wird schwach alkalisch gemacht. Die nach dem Erkalten abgesaugten Krystalle werden aus Eisessig umkrystallisiert.

0,2832 g lieferten bei 17° und 757 mm 23,2 ccm = 9,6% Stickstoff. Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O_4 = 9,35\%$ N.

A n i l i d: $C_6H_3.OH.O.CH_3.CH : NC_6H_5$. Orangefarbige Nadeln. F.-P. 84°. In organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Zur Darstellung versetzt man eine alkoholische Aldehydlösung 3 : 10 mit 2 g frisch destilliertem Anilin und erhitzt kurze Zeit zum Sieden. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

0,2486 g lieferten bei 15° und 758 mm 13,7 ccm = 6,51% Stickstoff. Berechnet für $C_{14}H_{13}NO_2 = 6,18\%$ N.

¹⁾ D. R. P. 8m, 272 736; Chem. Centralbl. 1914, I., 1613.

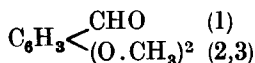
Phenylhydrazon: $C_6H_5 \cdot OH \cdot OCH_3 \cdot CH = N \cdot NH \cdot C_6H_5$.
Feine verfilzte gelbliche Nadelchen. F.-P. 128°. Leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig. Schwer löslich in Ligroin.

Zur Darstellung löst man 2 g Aldehyd und 1,5 g Phenylhydrazin einzeln in 50%iger Essigsäure. Nach Mischung läßt man 24 Stunden lang stehen, saugt ab und krystallisiert aus Eisessig mit Wasserzusatz um.

0,2123 g lieferten bei 14,8° und 758 mm 20,2 ccm = 11,17% Stickstoff. Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2N_2 = 11,57\%$ N.

II. Ester-Derivate.

2,3-Dimethoxybenzaldehyd:

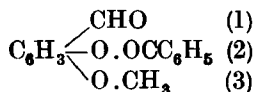


Ist leicht erhältlich durch Methylierung des Aldehyds. Farblose Nadeln. F.-P. 54—55°. Unlöslich in Wasser. Löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Ligroin und Eisessig.

Zur Darstellung wurden 5 g Aldehyd mit 15 ccm 20%iger Natronlauge angerieben und mit 6 g Dimethylsulfat ca. zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde zur Lösung etwaigen unveränderten Aldehyds in $\frac{1}{2}$ Liter schwach alkalischen Wassers gegossen und nach dem Erstarren abgesaugt. Umkrystallisiert wurde aus Alkohol.

0,1421 g lieferten 0,3376 g $CO_2 = 64,8\%$ C und 0,0771 g $H_2O = 6,07\%$ H. Berechnet auf $C_9H_{10}O_3 = 65,03\%$ C und 6,07% H.

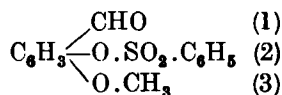
2,3-Benzoyloxy-Methoxy-Benzaldehyd:



Benzoylierungsprodukt des Aldehyds. Farblose filzige Krystallnadeln. F.-P. 90°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Eine zweckmäßige Darstellungsweise ist folgende: Zur ätherischen Lösung des Aldehyds 5 + 10 werden 6 g Benzoylchlorid und unter Umschütteln ganz allmählich 6 g Kaliumkarbonat gefügt. Nach Tagesfrist wird in Wasser gegossen, das Ungelöste gesammelt und aus verdünntem Alkohol oder Ligroin umkrystallisiert.

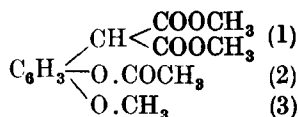
0,1879 g lieferten 0,4795 g $CO_2 = 69,6\%$ C und 0,0785 g $H_2O = 4,68\%$ H. Berechnet auf $C_{16}H_{12}O_4 = 70,28\%$ C und 4,72% H.

2,3-Benzolsulfoxy-Oxymethoxy-Benzaldehyd:

Farblose glänzende Krystallblättchen. F.-P. 121°. Löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Vermöge ihrer leichten Herstellbarkeit und Verseifbarkeit eignet sich die Verbindung besonders gut zu solchen synthetischen Reaktionen des Aldehyds, die eine Sperrung der Hydroxylgruppe erfordern.

Zur Darstellung werden 10 g Aldehyd mit 30 ccm 15%iger Natronlauge angerieben und mit 14 g Benzolsulfochlorid eine Stunde lang geschüttelt. Der Reaktionsbrei wird in Wasser gegossen, abgutscht und aus Alkohol umkrystallisiert.

0,2038 g lieferten bei der Carius-Analyse 0,1952 g BaSO_4 = 10,51% S. Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{S}$ = 10,9% S.

2,3-Oxymethoxybenzylidetriacetat:

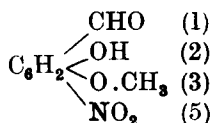
Versetzt man die Lösung des Oxymethoxyaldehyds in viel Essigsäureanhydrid mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure, so tritt lebhafte Erwärmung ein, und als Hauptreaktionsprodukt erhält man ein Triacetat, wie solche unlängst von anderen Aldehyden durch E. Knövenage¹⁾ beschrieben wurden.

10 g Aldehyd wurden in 15 g (2,2 Mol.) Essigsäureanhydrid gelöst und zu einer Lösung von 3 Tropfen Schwefelsäure in 5 g Essigsäureanhydrid gefügt. Nach zweitägigem Stehen wurde die abgeschiedene Krystallmasse gewaschen und aus verdünntem Alkohol umgelöst. Die lichtgelblichen Krystalle schmolzen bei 83°²⁾.

0,1953 g des Triacetats lieferten 0,4189 g CO_2 = 56,5% C und 0,0944 g H_2O = 5,41% H. Auf $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_7$ berechnet = 56,72% C und 5,4% H.

¹⁾ Ann. d. Chem. 402, 111.

²⁾ Ein kleiner in verdünntem Alkohol unlöslicher Rest schmolz nach der Krystallisation aus Eisessig bei 236°. Derselbe Körper entsteht als Hauptprodukt beim Versetzen des Aldehyds mit einer äquimolaren Menge von Essigsäureanhydrid nebst einigen Tropfen Schwefelsäure. Ein einfaches Acetat ist er nicht. Wir werden hierauf später zurückkommen.

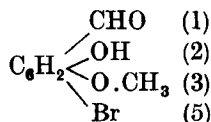
III. Kern-Substitutionsprodukte.**Nitro-Oxymethoxybenzaldehyd:**

Feine hellgelbe Nadeln. F.-P. 142°. Löslich in Alkohol und Eisessig. Unlöslich in Wasser, Benzol und Ligroin.

Zur Darstellung wird eine Aldehydeisessiglösung 3 : 15 unter sorgfältiger Eiskühlung tropfenweise mit der theoretischen Menge (1,2 g) 65%iger Salpetersäure (Spez. Gew. 1,4) versetzt. Das abgeschiedene Nitroprodukt wird in Wasser gegossen, gesammelt und aus Alkohol umkrystallisiert.

0,1634 g lieferten bei 11° und 764 mm 9,9 ccm = 7,32% Stickstoff. Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_5 = 7,11\%$ N.

Die Stellung der Nitrogruppe betreffend wurden besondere Erhebungen nicht angestellt, da selbige sowohl durch die Aldehyd- wie die Hydroxylgruppe zweifellos in Stellung 5 dirigiert wird.

Monobromoxymethoxybenzaldehyd:

Glänzende gelblich schimmernde Nadelchen. F.-P. 127°. Leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig.

Zur Darstellung werden 3 g Aldehyd in 15 ccm Eisessig mit einer äquimolaren Menge Brom (3,5 g) versetzt. Nach zweitägigem Stehen an kühlem Orte sammelt man die abgeschiedenen Krystalle, wäscht mit etwas Eisessig nach und krystallisiert aus Alkohol mit Wasserzusatz um.

0,2267 g lieferten 0,1841 g AgBr = 34,57% Br. Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{Br} = 34,6\%$ Br.

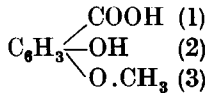
Betreffs der Stellung des Bromatoms gilt das beim Nitroaldehyd Gesagte.

IV. Oxydationsderivate.

Gegen Oxydationsmittel ist der 2,3-Oxymethoxybenzaldehyd recht beständig. Die atmosphärische Luft läßt ihn unverändert,

chemische Agentien bleiben entweder ohne Einwirkung oder sie ziehen die Phenolhydroxylgruppe in Mitleidenschaft. Auf glatte Weise gelangt man nach Sperrung der Hydroxylgruppe zu der dem Aldehyd entsprechenden

2,3-Oxymethoxybenzoesäure:



10 g benzosulfierter Aldehyd (s. o.) wurden mit 5 g Magnesiumsulfat nebst 50 ccm Wasser angerieben und auf dem Wasserbad unter Umrühren aus dem Tropftrichter mit der berechneten Menge 3%iger Kaliumpermanganatlösung (115 ccm) versetzt. Nach dem Erkalten wurde durch Bisulfidlösung entfärbt (MnO_2), die abgeschiedene Karbonsäure gesammelt, mit warmer Sodalösung nochmals aufgenommen und im Filtrat durch Salzsäure abermals ausgefällt. Schließlich wurde aus Alkohol mit Wasserzusatz umkrystallisiert.

Die erhaltenen farblosen Krystallblättchen schmolzen bei 195° . Zur Abspaltung der Benzolsulfogruppe wurde zwei Stunden lang mit 3%iger Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt. Der nach dem Ansäuern fallende Niederschlag wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert.

Die so erhaltene Methoxysalicylsäure bildet farblose schimmernde Krystallblättchen. F.-P. 148° . Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln und siedendem Wasser.

0,1462 g lieferten 0,3062 g $\text{CO}_2 = 57,12\%$ C und 0,0644 g $\text{H}_2\text{O} = 4,92\%$ H. Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4 = 57,12\%$ C und $4,8\%$ H.

Silbersalz: $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\cdot\text{OCH}_3\cdot\text{OH}\cdot\text{COOAg}$. Eine wässrige Anreibung der Säure 2 = 20 wurde bis zur Lösung tropfenweise mit Ammoniak und hierauf mit 3%iger Silbernitratlösung versetzt, bis keine Fällung mehr auftrat.

Nach dem Waschen und Trocknen verascht, lieferten 0,3693 g = 0,1415 g Ag = $38,32\%$. Berechnet $38,34\%$.

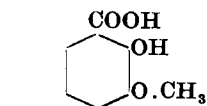
Methylester: $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\cdot\text{OCH}_3\cdot\text{OH}\cdot\text{COOCH}_3$. Eine methyloalkoholische Lösung der Säure 3 = 100 wurde mit 3 g rauchender Salzsäure 3 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Hernach wurde auf dem Wasserbade abgedunstet, der Rückstand mit dünner Sodalösung durchgerührt, abgesaugt, getrocknet und aus Ligroin durch Verdunstung umkrystallisiert.

Der Ester bildet schwach aromatisch riechende farblose Kryställchen. F.-P. 67—68°.

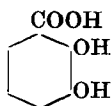
0,1808 g lieferten 0,3944 g $\text{CO}_2 = 59,49\%$ C und 0,088 g $\text{H}_2\text{O} = 5,49\%$ H. Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4 = 59,31\%$ C und 5,49% H.

V. Kalischmelze.

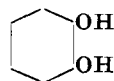
Unterwirft man den 2,3-Oxymethoxybenzaldehyd dem Einflusse von geschmolzenem Kaliumhydroxyd, so gelangt man je nach den eingehaltenen Temperaturgraden zu folgenden Reaktionsprodukten:



2,3-Oxymethoxybenzoessäure



Brenzkatechin-o-Karbonsäure



Brenzkatechin

Die 2,3-Oxymethoxybenzoessäure wurde bereits oben als Oxydationsprodukt des Aldehydes beschrieben. In der Kalischmelze entsteht sie bei ca. 215° quantitativ. Diese Darstellungsweise ist daher empfehlenswert.

Die Brenzkatechin-o-Karbonsäure erhält man ebenfalls quantitativ bei einer Reaktionstemperatur von ca. 250°. Die Bildung dieser durch den Schmelzpunkt und ihre Eisenchlorid-Farbreaktion wohl charakterisierten Säure ist konstitutionsbeweisend für den Aldehyd. Daß sie bei längerem Erhitzen in der Kalischmelze über 250° als Brenzkatechin flüchtig geht, ist bekannt.

Zur Darstellung der beiden Säuren wird der Aldehyd mit der 3—4 fachen Menge gepulvertem Stangenkali gemischt und im Silbertiegel, den ein Luftbad umgibt, unter häufigem Umrühren $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf 210—220 bzw. $\frac{3}{4}$ —1 Stunde lang auf 250° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Schmelze in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Der Verdunstungsrückstand wird aus siedendem Wasser umgelöst und gleichzeitig mit Tierkohle entfärbt.

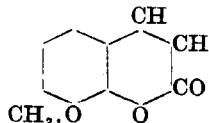
0,04168 g der Säure vom Schmp. 148° lieferten 0,08698 g $\text{CO}_2 = 57,3\%$ C und 0,01801 g $\text{H}_2\text{O} = 4,8\%$ H. Berechnet für Oxymethoxybenzoessäure $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4 = 57,12\%$ C und 4,8% H.

0,04087 g der Säure vom Schmp. 204° lieferten 0,08229 g $\text{CO}_2 = 54,9\%$ C und 0,0153 g $\text{H}_2\text{O} = 4,1\%$ H. Berechnet für Brenzkatechin-orthokarbonsäure $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4 = 54,5\%$ C und 3,9% H.

VI. Zimmtsäurederivate.

Der P e r k i n'schen Reaktion unterworfen, liefert der 2,3-Oxy methoxybenzaldehyd als Hauptprodukt das Lakton einer

2-Oxy-3-Methoxy- β -Phenylacrylsäure:



Die Laktonisierbarkeit tut kund, daß von den beiden stereo isomeren Möglichkeiten die Cisform vorliegt.



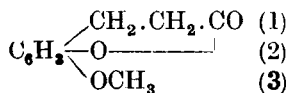
Der Körper bildet farblose, seidenglanzende Krystallnadeln, löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Ligroin und heißem Wasser. F.-P. 89°.

Zur Darstellung wurden 20 g gut getrockneter Aldehyd mit 60 g frisch destilliertem Essigsäureanhydrid und 20 g frisch geschmolzenem wasserfreiem Natriumacetat unter zeitweiligem Umschwenken 8 Stunden lang im Oelbad am Steigrohr auf 180—200° erhitzt. Das noch warme Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen, gesammelt und zwecks Entacetylierung der Hydroxylgruppe mit 5%iger Natronlauge eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde mit Salzsäure gefällt, dann aus heißem Wasser und schließlich aus Ligroin umkrystallisiert.

0,1654 g lieferten 0,413 g CO₂ = 68,1% C und 0,0728 g H₂O = 4,98% H. Berechnet auf C₁₀H₈O₃ = 68,16% C und 4,8% H.

Zur Charakterisierung der Aethylen-Doppelbindung stellten wir aus dem Lakton der Cis-Säure das Dibromid und das Dihydrozimmt säurederivat her. Der Laktonring bleibt in beiden Fällen erhalten.

2,3-Oxymethoxy- β -Phenylpropionsäure-Lakton:

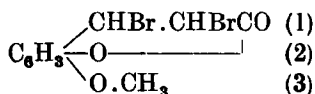


Ist das Wasserstoffadditionsprodukt des Oxymethoxyzimmt säurelaktons. Farblose glänzende Nadeln. F.-P. 107°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol. Schwer löslich in Ligroin.

Zur Darstellung wurden 2 g Lakton mit 100 g Wasser angerieben und auf dem Wasserbade allmählich mit 300 g 3%igem Natriumamalgam versetzt. Nach zweistündiger weiterer Erhitzungsdauer wurde vom Quecksilber abgegossen und mit verdünnter Salzsäure gesäuert. Das gefallene Produkt wurde aus Ligroin umgelöst.

0,1426 g lieferten 0,3519 g $\text{CO}_2 = 67,35\%$ C und 0,0741 g $\text{H}_2\text{O} = 5,86\%$ H. Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3 = 67,4\%$ C und 5,65% H.

2,3-Oxymethoxy- β -Phenyl-Dibrompropionsäure-Lakton:



Bromadditionsprodukt des Oxymethoxyzimmtsäurelaktons. Atlasschimmernde filzige Nadeln vom F.-P. 165°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Zur Darstellung wurden 2 g Lakton in Chloroform gelöst und unter Kühlung mit einer Brom-Chloroformlösung 1,8=5 versetzt. Das entstandene Krystallmagma wurde abgesaugt, mit verdünnter Bisulfitlösung nachgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert.

0,1492 g lieferten nach Carius 0,1669 g $\text{AgBr} = 47,6\%$ Br. Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3\text{Br}_2 = 47,57\%$ Br.
