

425. F. Mauthner: Zur Kenntnis des Trimethylgallusaldehyds. Synthese der Methyl-sinapinsäure.

(Eingegangen am 4. Juli 1908.)

Seit der vor kurzem mitgeteilten¹⁾ Synthese des Trimethyl-gallusaldehyds wurde diese Verbindung auch von F. W. Semmler²⁾ beim Abbau des Iso-elemicins nach der Ozonmethode erhalten. Ich stellte seitdem die Verbindung in größeren Mengen dar und untersuchte sie auf die wichtigsten Kondensationsreaktionen. Unter deren Produkten ist von besonderem Interesse die aus dem Aldehyd nach der Perkinschen Reaktion erhaltene Trimethoxy-zimtsäure, da diese zur Synthese der von J. Gadamer³⁾ durch Alkylierung der Sinapinsäure erhaltenen Methyl-sinapinsäure führte. Die aus dem Aldehyd mittels propionsaurem Natrium nach derselben Reaktion gewonnene Trimethoxy- α -methylzimtsäure soll als Ausgangsmaterial für das daraus darzustellende Trimethoxypropenylbenzol dienen, da diesem Verbindungstypus in der Gruppe des Anethols eine große Rolle zukommt.

Experimenteller Teil.

3.4.5-3'.4'.5'-Hexamethoxy-dibenzyliden-azin,
 $(\text{OCH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH}:\text{N}:\text{N}:\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3.$

1 g Trimethylgallusaldehyd wurde in 5 ccm Alkohol gelöst und mit 2 ccm einer 50-prozentigen wäßrigen Hydrazinhydratlösung 5 Stunden lang im Einschlußrohr im Wasserbadschießofen erwärmt. Der Röhreninhalt wird nach beendeter Reaktion mit viel Wasser verdünnt, worauf das Azin nach einiger Zeit in langen, gelben Nadeln auskrystallisiert. Ausbeute 0.7 g. Aus verdünntem Alkohol nochmals umkrystallisiert, schmilzt die Verbindung bei 195—196°.

0.1509 g Sbst. (bei 100° getr.): 0.3416 g CO₂, 0.0866 g H₂O. — 0.1815 g Sbst.: 11.9 ccm N (23°, 756 mm).

C₂₀H₂₄O₆N₂. Ber. C 61.85, H 6.18, N 7.21.

Gef. » 61.73, » 6.37, » 7.39.

Das Hexamethoxy-dibenzalazin ist unlöslich in Äther, schwer löslich in heißem Wasser und Ligroin, leicht dagegen in Alkohol. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit roter Farbe.

Oxim des Trimethyl-gallusaldehyds, $(\text{OCH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH}:\text{N}:\text{OH}.$

1 g des Aldehyds wurde in 10 ccm Alkohol gelöst, mit einer konzentrierten, wäßrigen Lösung von 2 g Hydroxylaminchlorhydrat versetzt und 6 Stunden am Rückflußkühler erwärmt. Die noch warme Reaktionsflüssigkeit

¹⁾ Diese Berichte **41**, 920 [1908].

²⁾ Diese Berichte **41**, 1920 [1908].

³⁾ Diese Berichte **30**, 2331 [1897].

wurde mit viel Wasser verdünnt, beim Stehenlassen über Nacht schied sich das Oxim in langen Nadeln aus. Aus Benzol umkrystallisiert, schmilzt es bei 83—84°; es ist identisch mit dem vor kurzem von F. W. Semmler¹⁾ auf etwas anderem Wege, aus dem beim Abbau des Iso-elemicins erhaltenen Aldehyde dargestellten Oxim.

0.1527 g Sbst. (im Vakuum getr.): 0.3148 g CO₂, 0.0846 g H₂O — 0.1939 g Sbst.: 11.3 ccm N (19°, 753 mm).

C₁₀H₁₃O₄N. Ber. C 56.87, H 6.16, N 6.63.
Gef. » 56.74, » 6.15, » 6.68.

Das Oxim ist leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in heißem Benzol. In Ligroin ist es unlöslich.

3.4.5-3'.4'.5'-Hexamethoxy-dibenzyliden-Benzidin, (OCH₃)₃C₆H₂.CH:N.C₆H₄.C₆H₄.N:CH.C₆H₂(OCH₃)₃.

1 g des Aldehyds wurde mit 1 g Benzidin in 10 ccm 90-prozentiger Essigsäure gelöst und 1 Stunde lang am Rückflußkühler erwärmt. Die noch warme Lösung wurde vorsichtig mit Wasser versetzt, wobei das Kondensationsprodukt in Nadeln ausfällt. Aus Benzol und Ligroin krystallisiert, bildet es gelbe Nadeln, die bei 210—211° schmelzen. Ausbeute 1.3 g.

0.1676 g Sbst. (bei 100° getr.): 0.4368 g CO₂, 0.0923 g H₂O. — 0.1826 g Sbst.: 6.2 ccm N (13°, 757 mm).

C₁₆H₁₇O₃N. Ber. C 70.84, H 6.27, N 3.87.
Gef. » 71.06, » 6.11, » 3.94.

Die Benzalverbindung ist leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, ist hingegen unlöslich in Ligroin.

Synthese der Methylsinapinsäure.

3.4.5-Trimethoxy-zimtsäure, (OCH₃)₃C₆H₂.CH:CH.COOH.

2 g Trimethoxybenzaldehyd, 10 g frisch destilliertes Essigsäureanhydrid und 3 g pulverisiertes, wasserfreies Natriumacetat wurden 5 Stunden lang im Einschlußrohr auf 140—150° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde zur Zerstörung des überschüssigen Anhydrids längere Zeit am Wasserbade mit Wasser digeriert. Dann wurde die Lösung von einer geringen Menge Harz abfiltriert. Beim Erkalten krystallisierte die Verbindung in langen Nadeln aus, die zur vollständigen Reinigung noch einmal aus Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert wurden. Ausbeute 1.6 g.

0.1577 g Sbst. (bei 100° getr.): 0.3500 g CO₂, 0.0869 g H₂O.

C₁₂H₁₄O₅. Ber. C 60.50, H 5.88.
Gef. » 60.52, » 6.10.

¹⁾ loc. cit.

Die Trimethoxyzimtsäure bildet lange, farblose Nadeln, die sich in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leichter und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht auflösen. Der Schmelzpunkt dieser Säure liegt bei 124°; sie ist in ihren sämtlichen Eigenschaften identisch mit der von J. Gadamer¹⁾ durch Alkylierung der Sinapinsäure erhaltenen Methylsinapinsäure.

3.4.5-Trimethoxy- α -methyl-zimtsäure,
 $(\text{OCH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$.

2 g Trimethyl-gallus-aldehyd, 3.2 g Propionsäureanhydrid und 1.2 g pulverisiertes, wasserfreies, propionsaures Natrium wurden im Einschlußrohr 7 Stunden lang auf 140—150° erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde der Röhreninhalt der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, bis die übergelassene Flüssigkeit klar war. Die zurückbleibende heiße Lösung wurde mit Tierkohle aufgeköcht und filtriert. Aus dem Filtrat schießen beim Erkalten lange Nadeln an, die, aus Benzol und Ligroin nochmals umkrystallisiert, den Schmp. 157—158° zeigen. Ausbeute 1.5 g.

0.1544 g Sbst. (bei 100° getr.): 0.3490 g CO₂, 0.0901 g H₂O.

C₁₃H₁₆O₅. Ber. C 61.90, H 6.35.

Gef. » 61.64, » 6.54.

Die 3.4.5-Trimethoxy- α -methylzimtsäure ist leicht löslich in warmem Wasser und Benzol, schwerer dagegen in Ligroin.

Das Destillat wird alkalisch gemacht und mit Äther ausgezogen. Beim Verdampfen des Lösungsmittels resultiert ein Öl, in welchem wahrscheinlich das durch Kohlensäureabspaltung aus der obigen Verbindung entstandene Trimethoxy-propenyl-benzol vorliegt. Ich bin des weiteren damit beschäftigt, diese Verbindung aus der 3.4.5-Trimethoxy- α -methyl-zimtsäure durch Kohlensäureabspaltung darzustellen und näher zu untersuchen.

3.4.5-Trimethoxybenzyliden-(4)-phenyl-(1)-methyl-(3)-
 pyrazolon, $(\text{OCH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH} : \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3$
 $\text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N}$

1 g des Aldehyds wurde mit 1 g 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon in 15 ccm Eisessig gelöst und 2 Stunden lang am Rückflußkühler erwärmt. Die noch heiße Reaktionsflüssigkeit wird tropfenweise mit Wasser versetzt, bis zu Beginn der Ausscheidung von roten Nadeln. Beim völligen Erkalten fällt die Verbindung fast vollständig aus. Zur weiteren Reinigung wird sie aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert. Ausbeute 1.2 g. Schmp. 141—142°.

¹⁾ loc. cit.

0.1419 g Sbst. (bei 100° getr.): 0.3530 g CO₂, 0.0747 g H₂O. — 0.1522 g Sbst.: 10.8 ccm N (26°, 765 mm).

C₂₀H₂₀O₄N₂. Ber. C 67.60, H 5.68, N 7.95.

Gef. » 67.84, » 5.83, » 7.99.

Das Kondensationsprodukt ist schwer löslich in Äther und Ligroin, leicht dagegen in Alkohol und Benzol.

3.4.5-Trimethoxy-benzal-bis-acetophenon,
(OCH₃)₃C₆H₂.CH(CH₂.CO.C₆H₅)₂.

1 g des Aldehyds und 1.5 g Acetophenon wurden in 10 ccm Alkohol gelöst. Zur Lösung fügt man unter kräftigem Schütteln 2.5 ccm einer 33-prozentigen Natronlauge und erwärmt $\frac{1}{4}$ Stunde lang auf 80°. Nach einigem Stehen erstarrt der ganze Kolbeninhalt zu einem dicken Krystallbrei. Dieser wird abfiltriert, auf Tonteller getrocknet und aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert. Ausbeute 1.3 g. Schmp. 105—106°.

0.1502 g Sbst. (im Vakuum getr.): 0.4115 g CO₂, 0.0810 g H₂O.

C₂₆H₂₆O₅. Ber. C 74.64, H 6.29.

Gef. » 74.76, » 5.99.

Die Verbindung ist unlöslich in Äther, leicht löslich in Alkohol und Benzol. In Ligroin ist sie in der Wärme schwer löslich.

α -Trimethoxyphenyl- β -naphthocinchoninsäure,
(OCH₃)₃C₆H₂.C₁₃H₇N(COOH).

1 g des Aldehyds wurde mit 0.5 g Brenztraubensäure und 1.2 g β -Naphthylamin in 30 ccm absolutem Alkohol gelöst, 1 Stunde lang am Rückflußkühler erwärmt. Nach kurzem Erwärmen scheiden sich bereits Nadeln des Kondensationsproduktes aus. Nach beendeter Reaktion wurden die Krystalle abgesaugt und mit warmem Alkohol ausgekocht. Gelbe Nadeln. Schmp. 262—263°.

0.1515 g Sbst. (bei 100° getr.): 0.3935 g CO₂, 0.0684 g H₂O. — 0.1826 g Sbst.: 6.2 ccm N (13°, 757 mm).

C₂₂H₁₉O₅N. Ber. C 70.95, H 4.88, N 3.87.

Gef. » 70.82, » 5.01, » 3.94.

Die Verbindung ist unlöslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Xylol, leichter dagegen in warmem Nitrobenzol.

Mit der Untersuchung der Einwirkung von magnesiumorganischen Verbindungen auf den Trimethylgallus-aldehyd bin ich weiter beschäftigt.

Berlin, Chemisches Institut der Universität.