

**454. Eugen Pacsu und Ladislaus v. Vargha:  
Über eine Acyl-Wanderung bei der teilweisen Verseifung acylierter  
Polyphenol-aldehyde.**

[Aus d. II. Chem. Institut d. Universität Budapest.]

(Eingegangen am 29. Oktober 1926.)

In einer früheren Abhandlung über die von E. Fischer und seinen Mitarbeitern<sup>1)</sup> entdeckte Wanderung des aromatischen Acyls bei den Polyphenol-carbonsäuren hat der eine von uns gezeigt<sup>2)</sup>, daß die Acyl-Wanderung nicht von der *ortho*-Stellung der phenolischen Hydroxyle, sondern von einer lockernden Wirkung des Carboxyls abhängt. Durch die Anwesenheit eines benachbarten negativen Phenol-Hydroxyls wird diese Wirkung des Carboxyls aufgehoben. Diese Annahme wurde dadurch bestätigt, daß bei der Abspaltung der Acetyl-Gruppen in der 4-Benzoyl-2,3-diacetyl-pyrogallol-carbonsäure, trotz der vicinalen Stellung der Phenol-Hydroxyle eine Wanderung des Benzoyls nicht konstatiert werden konnte. Es war interessant zu prüfen, ob diese lockernde Wirkung auf die gegenüberstehende Phenol-Gruppe nur dem Carboxyl oder aber auch einer anderen Gruppe eigen ist. In dieser Abhandlung berichten wir von unseren Untersuchungen, welche die Frage beantworten sollten, ob auch die Aldehyd-Gruppe, ähnlich, wie die Carboxyl-Gruppe, eine Acyl-Wanderung hervorruft.

Als Ausgangsmaterial zu den Versuchen diente der Protocatechualdehyd (3,4-Dioxy-benzaldehyd), aus welchem der benötigte 3-Acetyl-4-oxy-benzaldehyd auf zwei Wegen erhalten werden konnte. Die eine Methode bestand darin, daß der Protocatechualdehyd in der berechneten Menge Kalilauge gelöst und mit einer ätherischen Lösung der auf die zwei Hydroxyle berechneten Menge Essigsäure-anhydrid geschüttelt wurde. In dem entstandenen 3,4-Diacetyl-protocatechualdehyd konnte dann eine Acetyl-Gruppe durch milde Hydrolyse abgespalten werden. Da nach dieser Methode der Monoacetyl-aldehyd nur in ungefähr 35-proz. Ausbeute gewonnen werden konnte, haben wir versucht, denselben durch teilweise Acetylierung aus Protocatechualdehyd direkt darzustellen. Dies gelang uns sehr glatt, als wir den Protocatechualdehyd nur mit 1 Mol. Essigsäure-anhydrid acetylierten. Die Ausbeute erreichte 65% d. Th., und das entstandene Produkt war identisch mit dem aus dem Diacetyl-Derivat durch teilweise Verseifung gewonnenen. Zur Ermittlung der Stellung der abgelösten bzw. zurückgebliebenen Acetyl-Gruppe wurde das Monoacetyl-Derivat mit Diazo-methan methyliert und die in dem resultierenden Produkt noch vorhandene Acetyl-Gruppe abgespalten. Da bei der Methylierung des Monoacetyl-Derivates Acetyl-isovanillin und nach dessen Verseifung Isovanillin entstand, konnten wir dadurch den unzweifelhaften Beweis erbringen, daß bei der teilweisen Verseifung des 3,4-Diacetyl-protocatechualdehyds die Abspaltung des ersten Acetyls von der *para*-ständigen Phenol-Gruppe erfolgt, und daß bei der teilweisen Acetylierung des Aldehyds das Acetyl in das *meta*-ständige Phenol-Hydroxyl eintritt.

Die Verkuppelung des 3-Acetyl-protocatechualdehyds mit Benzoylchlorid wurde in alkalischer Lösung bei  $-18^{\circ}$  durchgeführt. Das

<sup>1)</sup> E. Fischer, M. Bergmann und W. Lipschitz, B. **51**, 45 [1918].

<sup>2)</sup> E. Pacsu, B. **56**, 407 [1923].

Kondensationsprodukt, welches der Synthese nach nur der 4-Benzoyl-3-acetyl-protocatechualdehyd sein kann, wurde dann in essigsaurer Lösung mit verd. Schwefelsäure hydrolysiert. Dabei spaltete sich die Acetyl-Gruppe ab, aber statt des erwarteten 4-Benzoyl-protocatechualdehyds entstand, infolge einer Wanderung des Benzoyls, der mit ihm isomere 3-Benzoyl-protocatechualdehyd. Zur Bestimmung der Stellung des Benzoyls haben wir das gewonnene Produkt reacyliert, wobei nicht der zuerst erhaltene 4-Benzoyl-3-acetyl-protocatechualdehyd, sondern der mit ihm isomere, ganz andere Eigenschaften zeigende 3-Benzoyl-4-acetyl-protocatechualdehyd entstand. Um vollkommen sicher zu sein, daß bei der teilweisen Verseifung des 4-Benzoyl-3-acetyl-protocatechualdehyds die Benzoyl-Gruppe tatsächlich eine Verschiebung erleidet und die Stelle des Acetyls einnimmt, haben wir den Benzoyl-protocatechualdehyd mit Diazomethan methyliert. Dabei entstand das von Pschorr und Stöhrer<sup>3)</sup> durch Benzoylierung des Isovanillins dargestellte Benzoyl-isovanillin, welches nach der Abspaltung des Benzoyls Isovanillin lieferte.

Wir können daher aus unseren Versuchen feststellen, daß bei der teilweisen Verseifung des 4-Benzoyl-3-acetyl-protocatechualdehyds nicht der zu erwartende 4-Benzoyl-, sondern der isomere 3-Benzoyl-protocatechualdehyd entsteht, was aber bedeutet, daß die Acyl-Wanderung auch bei dem Protocatechualdehyd stattfindet, d. h. die Aldehyd-Gruppe ebenso lockernd auf die *para*-ständige Phenol-Gruppe einwirkt, wie das Carboxyl-Radikal. Nach der Analogie, welche in diesem Punkte zwischen den Polyphenol-carbonsäuren und Polyphenol-aldehyden erkennbar ist, nehmen wir an, daß die Acyl-Wanderung bei allen Polyphenol-aldehyden, die den Polyphenol-carbonsäuren, bei welchen diese Erscheinung konstatiert wurde, analog konstituiert sind, stattfindet.

Zum Schluß bemerken wir, daß die von uns angewandte Acetylierungsmethode zur Acetylierung solcher Polyphenol-aldehyde besonders zweckmäßig erscheint, bei welchen sich die phenolischen Hydroxyle zur Aldehyd-Gruppe in *meta*- oder *para*-Stellung befinden. Außerdem ist sie sehr geeignet zur Gewinnung von partiell acetylierten Polyphenol-aldehyden, und zwar scheint auch hier die vor kurzer Zeit von Lesser und Gad<sup>4)</sup> bei der teilweisen Acetylierung der Polyphenol-carbonsäuren festgestellte Regelmäßigkeit zu bestehen, nach welcher am leichtesten die *meta*-, schwieriger die *para*-, nicht aber die *ortho*-ständige Phenol-Gruppe acetyliert werden kann. Über die partiell acetylierten Polyphenol-aldehyde gelangt man durch Methylierung und darauffolgende Abspaltung des Acetyls zu den partiell methylierten Aldehyd-Derivaten. So konnten wir nach dieser Methode das Isovanillin leicht gewinnen, da alle diese Operationen nahezu quantitativ verlaufen.

### Beschreibung der Versuche.

3,4-Diacetyl-protocatechualdehyd  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CHO}$ .

13,8 g Protocatechualdehyd werden in einem Scheidetrichter in 200 ccm *n*-Kalilauge gelöst und unter Kühlung mit einer ätherischen Lösung von 20,4 g (2 Mol.) Essigsäure-anhydrid geschüttelt. Sobald die dunkle Farbe der wäßrigen Schicht verschwunden ist, wird die ätherische Schicht mit Kaliumbicarbonat-Lösung ausgeschüttelt, mit wasser-freiem

<sup>3)</sup> B. 35, 4397 [1902].

<sup>4)</sup> B. 59, 233 [1926].

Natriumsulfat getrocknet und dann der Äther abdestilliert. Das zurückgebliebene, schwach gelb gefärbte Öl erstarrt beim Reiben bald krystallinisch. Seine alkohol. Lösung wird mit Tierkohle entfärbt, bis zu beginnender Trübung mit Wasser von 50° versetzt und längere Zeit bei 0° aufbewahrt. Die schön ausgebildeten, weißen Nadeln wurden zur Analyse noch einmal auf dieselbe Weise umkrystallisiert. Ausbeute 95% der Theorie.

0.1202 g Stbst.: 0.2626 g CO<sub>2</sub>, 0.0517 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub> (222.1). Ber. C 59.43, H 4.54. Gef. C 59.57, H 4.81.

Der Diacetyl-protocatechualdehyd schmilzt beim Erhitzen im Capillarrohr bei 54°. Er löst sich sehr leicht in den meisten organischen Solvenzien, nicht aber in Wasser. Seine alkohol. Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

3.4-Diacetyl-protocatechualdehyd-Phenyl-hydrizon: 1.1 g Diacetylverbindung werden in wenig Alkohol gelöst und mit einer konz. wäßrig-alkohol. Lösung von 1.4 g Phenyl-hydrazin-Chlorhydrat und 2.1 g Natriumacetat einige Stunden bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt. Das Hydrazon krystallisiert teilweise schon während dieser Zeit, der Rest erst beim Verdünnen mit Wasser. Es wird aus Alkohol unter Verwendung von Tierkohle umkrystallisiert und in Form von kleinen Nadeln, die in Gruppen zusammenstehen, erhalten.

0.2509 g Stbst.: 19.9 ccm N (18°, 760 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (312.1). Ber. N 9.0. Gef. N 9.1.

Die Substanz schmilzt bei 135°. Sie ist leicht löslich in Aceton und heißem Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

3.4-Diacetyl-protocatechualdehyd-Semicarbazon: 1.1 g Diacetylaldehyd werden in Alkohol gelöst und mit 1.6 g Semicarbazid-Chlorhydrat und 1.6 g Kaliumacetat in 5 ccm Wasser versetzt. Der nach einigen Minuten ausgefallene kryst. Niederschlag wird nach 1/2-stdg. Stehen abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Weiße, gut ausgebildete Nadeln, die, schnell erhitzt, bei 200—202° unt. Zers. schmelzen.

0.0884 g Stbst.: 11.8 ccm N (16°, 742 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub> (279.1). Ber. N 15.04. Gef. N 15.1.

### 3-Acetyl-protocatechualdehyd, (CH<sub>3</sub>.CO.O)(HO)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.CHO.

I. Aus dem Diacetylderivat: Zu einer Lösung von 22.2 g Diacetyl-protocatechualdehyd in 100 ccm Aceton werden bei 5° unter Turbinieren in 1 1/2 Stdn. 100 ccm (1 Mol.) *n*-Kalilauge allmählich zugetropft. Nach 1/2-stdg. Stehen wird die schwach alkalische Flüssigkeit mit Essigsäure angesäuert und das Aceton im Vakuum verjagt. Das ausgeschiedene Öl wird zur Trennung von dem unveränderten Diacetylderivat mit Äther aufgenommen, die äther. Lösung mit 500 ccm eiskalter *n*/<sub>5</sub>-Kalilauge ausgeschüttelt, die wäßrige Lösung sofort mit Essigsäure angesäuert und mit Äther mehrmals gründlich extrahiert. Die ätherische Lösung wird dann mit Kaliumbicarbonat-Lösung geschüttelt, mit wasser-freiem Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Das zurückgebliebene, schwach gelb gefärbte Öl erstarrt allmählich beim Reiben. Dieses Rohprodukt ist noch mit Protocatechualdehyd verunreinigt (Grünfärbung mit Eisenchlorid). Zur Entfernung des letzteren wird es in Alkohol von 50° gelöst, mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und die beim Stehen auf Eis ausgefallenen Krystalle unter Verwendung von Tierkohle aus Benzol umkrystallisiert. Weiße Blättchen, die bei 109—110° schmelzen. Ausbeute 35% der Theorie.

0.5073 g Sbst. verbrauchten nach alkalischer Verseifung zur Neutralisation der abdestillierten Essigsäure 28.07 ccm  $n_{10}$ -Natronlauge.

$C_9H_9O_4$  (180). Ber. Acetyl 23.39. Gef. Acetyl 23.79.

Der 3-Acetyl-protocatechualdehyd löst sich sehr leicht in Aceton, Alkohol und Essigester, weniger in Äther, Chloroform und kaltem Benzol, sehr schwer in Wasser, Ligroin und Petroläther. Seine alkohol. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine schwach braune Färbung. In wäßriger Lösung zeigt er saure Reaktion.

II. Durch direkte Acetylierung des Protocatechualdehyds: 13.8 g Aldehyd werden in 100 ccm (1 Mol.)  $n$ -Kalilauge gelöst und in einem Scheidetrichter mit der ätherischen Lösung von 10.2 g (1 Mol.) Essigsäure-anhydrid geschüttelt. Die Äther-Schicht wird abgehoben und mit ihrem halben Volumen konz. Kaliumcarbonat-Lösung ausgeschüttelt. Dabei geht ein großer Teil des 3-Acetyl-protocatechualdehyds in die wäßrige Schicht über. Die Äther-Lösung enthält noch viel Monoacetyl-Derivat. Zwecks Gewinnung desselben wird die ätherische Lösung bis zur Hälfte eingengt, dann wiederholt mit konz. Kaliumbicarbonat-Lösung ausgezogen. Zum Schluß konzentriert man die Äther-Schicht noch einmal und schüttelt sie so lange mit der Bicarbonat-Lösung, bis sich aus letzterer beim Ansäuern mit Salzsäure nichts mehr ausscheidet. Dann werden die vereinigten wäßrigen Bicarbonat-Lösungen mit konz. Salzsäure vorsichtig angesäuert und die ausgefallenen Krystalle nach längerem Aufbewahren bei  $0^{\circ}$  abfiltriert, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus Benzol umkrystallisiert. Der nach dieser Methode gewonnene 3-Acetyl-protocatechualdehyd ist identisch mit dem nach dem voranstehend beschriebenen Verfahren erhaltenen, nur die Ausbeute ist bedeutend besser, da sie etwa 65% d. Th. beträgt.

3-Acetyl-protocatechualdehyd- $p$ -Nitrophenyl-hydrizon: Diese Verbindung entsteht in Form eines zinnoberroten Niederschlags beim Zusammenbringen von 1 g 3-Acetyl-protocatechualdehyd, gelöst in 50-proz. Essigsäure, mit einer essigsäuren Lösung von 2 g  $p$ -Nitrophenyl-hydrazin. Sie wird nach 1 Stde. abfiltriert und aus Alkohol krystallisiert. Die feinen, zinnoberroten Nadeln schmelzen bei  $195^{\circ}$ .

0.1576 g Sbst.: 18.6 ccm N ( $22^{\circ}$ , 752 mm).

$C_{15}H_{13}O_5N_3$  (315.1). Ber. N 13.29. Gef. N 13.16.

#### Acetyl-isovanillin

ist von Pschorr und Stöhrer<sup>5)</sup> durch Kochen des Iovanillins mit Essigsäure-anhydrid erhalten worden. Wir sind zu seiner Darstellung vom 3-Acetyl-protocatechualdehyd ausgegangen, den wir zunächst mit Diazomethan methylierten. 3 g Substanz werden in 30–40 ccm absol. Äther suspendiert und unter Eiskühlung mit einer ätherischen Lösung von Diazomethan (1.5 Mol.) allmählich versetzt. Unter lebhafter Stickstoff-Entwicklung löst sich das Acetyl-Derivat auf. Nach  $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen wird der Äther im Vakuum verjagt und der feste Rückstand aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Er löst sich leicht in Aceton, Äther, Essigester, Benzol und heißem Alkohol, weniger gut in kaltem Alkohol, fast gar nicht in Wasser und Petroläther. In diesen Eigenschaften ist unser Acetyl-isovanillin identisch mit dem von Pschorr und Stöhrer dargestellten, nur im Schmelzpunkt beider Stoffe

<sup>5)</sup> B. 35, 4397 [1902].

besteht ein größerer Unterschied: Das von uns gewonnene Acetyl-isovanillin schmilzt scharf bei  $88^{\circ}$ , während die genannten Autoren den Schmp.  $64^{\circ}$  gefunden haben.

Verseifung des Acetyl-isovanillins zu Isovanillin: 2 g Acetyl-isovanillin werden in 10 ccm heißer, 80-proz. Essigsäure gelöst und nach Zugabe von 4 ccm 5-n. Salzsäure auf dem siedenden Wasserbade 15 Min. gekocht. Hiernach wird die Lösung schnell abgekühlt, mit Wasser verdünnt und mit fester Pottasche neutralisiert. Die ausgeschiedene Substanz wird mit Tierkohle aus heißem Wasser krystallisiert. Sie bildet schöne, weiße Säulen und löst sich leicht in Äther, Alkohol, Aceton, Chloroform und heißem Wasser. Ihre wäßrige Lösung reagiert neutral und gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. Der Schmelzpunkt liegt bei  $115-116^{\circ}$ , während Vanillin, welches in wäßriger Lösung saure Reaktion zeigt und mit Eisenchlorid eine Farbenreaktion gibt, bei  $81^{\circ}$  schmilzt. Ausbeute 85% der Theorie.

Acetylierung des Isovanillins: Da der von Pschorr und Stöhrer angegebene Schmelzpunkt des Acetyl-isovanillins ( $64^{\circ}$ ) nicht mit dem des von uns durch Methylierung des 3-Acetyl-protocatechualdehyds erhaltenen Präparats ( $88^{\circ}$ ) übereinstimmte, haben wir das Isovanillin nach zwei Methoden acetyliert.

I. 1 g Isovanillin wird in der berechneten Menge *n*-Kalilauge (1 Mol.) gelöst und in einem Scheidetrichter mit der ätherischen Lösung von 1 Mol. Essigsäure-anhydrid unter Wasser-Kühlung geschüttelt. Die anfangs entstandene Emulsion verwandelt sich schnell in Krystalle, die sich nach Zugabe von Äther lösten. Die ätherische Schicht wird mit wasser-freiem Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Schmp.  $88^{\circ}$ , d. h. die Substanz ist identisch mit der durch Methylierung des 3-Acetyl-protocatechualdehyds gewonnenen.

II. 1 g Isovanillin wird nach Pschorr und Stöhrer (l. c.) mit 5 g Essigsäure-anhydrid am Rückflußkühler auf einem Ölbad 1 Stde. in schwachem Sieden gehalten, dann mit verd. Soda-Lösung behandelt und das ausgeschiedene weiße Produkt aus Alkohol umkrystallisiert. Das so erhaltene Acetyl-isovanillin hat ebenfalls den Schmp.  $88^{\circ}$  und nicht den von Pschorr und Stöhrer angegebenen und bereits in die Literatur übergegangenen Schmp.  $64^{\circ}$ .

#### 4-Benzoyl-3-acetyl-protocatechualdehyd, ( $C_6H_5 \cdot CO \cdot O$ )( $CH_3 \cdot CO \cdot O$ ) $C_6H_3 \cdot CHO$ .

18 g ( $\frac{1}{10}$  Mol.) 3-Acetyl-protocatechualdehyd werden in 100 ccm Aceton gelöst und im Verlauf von 1 Stde. bei  $-18^{\circ}$  unter Turbinieren mit 100 ccm *n*-Kalilauge ( $\frac{1}{10}$  Mol.) und 14 g Benzoylchlorid ( $\frac{1}{10}$  Mol.), gelöst in 100 ccm Aceton, in vier Portionen versetzt. Schon nach Zugabe des ersten Teiles fällt ein weißer Niederschlag aus, den man, nach einem  $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen in einer Kältemischung, absaugt und mit Wasser auswäscht. Die Substanz krystallisiert aus Alkohol in schneeweißen, schön ausgebildeten Nadeln. Ausbeute 80% der Theorie.

0.1013 g Sbst.: 0.2512 g  $CO_2$ , 0.0415 g  $H_2O$ .

$C_{16}H_{12}O_5$  (284.1). Ber. C 67.58, H 4.27. Gef. C 67.63, H 4.58.

Der 4-Benzoyl-3-acetyl-protocatechualdehyd ist in Benzol, Essigester, Aceton, Äther und Chloroform leicht, in Alkohol weniger und in Wasser schwer löslich. Seine alkohol. Lösung färbt sich nicht mit Eisenchlorid. Er schmilzt bei  $109^{\circ}$  wie der Acetyl-protocatechualdehyd, aber eine Mischung der beiden Substanzen zeigt starke Depression.

4-Benzoyl-3-acetyl-protocatechualdehyd-Phenyl-hydrizon entsteht beim Zusammen gießen der wäßrig-alkohol. Lösungen vom Aldehyd, Phenyl-hydrazin-

Chlorhydrat und Natriumacetat. Nach 1-stdg. Stehen bei Zimmer-Temperatur verdünnt man die Lösung mit Wasser und krystallisiert den Niederschlag aus Alkohol um. Weiße, lange Nadeln, die bei 158° schmelzen.

0.2007 g Sbst.: 13.5 ccm N (20°, 756 mm).

$C_{22}H_{18}O_4N_2$  (375.2). Ber. N 7.46. Gef. N 7.61.

Die Löslichkeits-Verhältnisse stimmen mit denen des Diacetylderivats überein, nur wird das letztere von Alkohol leichter aufgenommen.

3-Benzoyl-protocatechualdehyd,  $(C_6H_5.CO.O)(HO)C_6H_3.CHO$ .

Entsteht aus dem 4-Benzoyl-3-acetyl-protocatechualdehyd sowohl durch alkalische, als auch durch saure Verseifung.

I. 2.8 g 4-Benzoyl-3-acetyl-protocatechualdehyd werden in 30 ccm Aceton gelöst und mit 10 ccm *n*-Kalilauge 1 Stde. bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt. Dann wird das Aceton im Vakuum verjagt, das ausgefallene Öl mit Äther aufgenommen und die Äther-Lösung mit 30 ccm  $n/3$ -Kalilauge ausgeschüttelt. Nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung mit Essigsäure wird ausgeäthert, die Äther-Lösung mit wasser-freiem Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert, der ölige Rückstand in Alkohol gelöst und mit Wasser von 50° bis zu beginnender Trübung versetzt. Die anfangs entstandene Emulsion verwandelt sich langsam in eine weiße, aus feinen Nadeln bestehende Krystallmasse, die aus 40-proz. Alkohol noch einmal umkrystallisiert wird. Ausbeute 30—35% der Theorie.

II. Bessere Ausbeuten liefert die saure Verseifung. Sie wird durchgeführt, indem man 10 g 4-Benzoyl-3-acetyl-protocatechualdehyd in 100 ccm 80-proz. Essigsäure mit 40 ccm 5-*n*. Salzsäure auf dem siedenden Wasserbade  $1/4$  Stde. erwärmt. Die schwach gefärbte Flüssigkeit wird dann schnell abgekühlt und mit Wasser verdünnt. Die weiße Emulsion erstarrt bald krystallinisch und kann nach 1-stdg. Stehen bei 0° abfiltriert werden. Die weißen, langen Nadeln werden aus 40-proz. Alkohol mit Tierkohle umkrystallisiert. Ausbeute 85% d. Th.

Zur Analyse wurde noch einmal umkrystallisiert.

0.0958 g Sbst.: 0.2438 g  $CO_2$ , 0.0384 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{10}O_4$  (242.1). Ber. C 69.39, H 4.17. Gef. C 69.40, H 4.00.

Der 3-Benzoyl-protocatechualdehyd schmilzt bei 136—137°. Er löst sich leicht in Alkohol, Aceton, Benzol, weniger in Äther, schwer in Wasser und Ligroin. Seine alkohol. Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

3-Benzoyl-protocatechualdehyd-Phenyl-hydrizon. Wird wie das Hydrizon des 4-Benzoyl-3-acetyl-protocatechualdehyds bereitet. Zur Reinigung wird es zweimal aus seiner alkohol. Lösung mit Wasser gefällt und dann im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Schmp. 192°.

0.1855 g Sbst.: 13.4 ccm N (18°, 769 mm).

$C_{20}H_{16}O_5N_2$  (332.1). Ber. N 8.43. Gef. N 8.30.

3-Benzoyl-4-acetyl-protocatechualdehyd.

Zur Darstellung durch Reacetylierung des Benzoyl-protocatechualdehyds werden 2.4 g Substanz in 10 ccm *n*-Kalilauge von 0° (1 Mol.) gelöst und in einem Scheidetrichter mit der ätherischen Lösung von 1 g (1 Mol.) Essigsäure-anhydrid gründlich durchgeschüttelt. Die entstandene Emulsion wird durch Zugabe weiterer Mengen von Äther in Lösung gebracht, die Äther-Schicht mit Kaliumbicarbonat-Lösung geschüttelt, mit wasser-freiem Natrium-

sulfat getrocknet und eingedampft. Der ölige Rückstand erstarrt rasch beim Verreiben mit wenig Alkohol und kann dann aus Alkohol umkrystallisiert werden. Die Krystalle bilden schwere, zusammengewachsene, farblose Säulen. Ausbeute fast quantitativ.

0.0922 g Sbst.: 0.2286 g CO<sub>2</sub>, 0.0363 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> (284.1). Ber. C 67.58, H 4.27. Gef. C 67.72, H 4.40.

Die Löslichkeits-Verhältnisse des 3-Benzoyl-4-acetyl-protocatechualdehyds stimmen im großen und ganzen mit der des isomeren 4-Benzoyl-3-acetyl-protocatechualdehyds überein, nur ist der erstere in Alkohol leichter löslich. Sein Schmp. liegt bei 68°, während das isomere 4-Benzoyl-3-acetyl-Derivat bei 109° schmilzt.

3-Benzoyl-4-acetyl-protocatechualdehyd - Phenyl-hydrazon: Die alkohol. Lösung von 1 g Aldehyd wird mit einer wäßrig-alkoholischen Lösung von 150% der berechneten Menge Phenyl-hydrazin-Chlorhydrat und Natriumacetat versetzt. Das Phenyl-hydrazon scheidet sich alsdann krystallinisch ab. Unter Verwendung von Tierkohle krystallisiert die Verbindung aus Alkohol in schwach gelb gefärbten Blättchen.

0.2027 g Sbst.: 13.5 ccm N (18°, 758 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (375.2). Ber. N 7.46. Gef. N 7.63.

Die Verbindung schmilzt bei 166°, während das isomere 4-Benzoyl-3-acetyl-Derivat schon bei 158° flüssig wird.

### 3-Benzoyl-isovanillin.

3 g 3-Benzoyl-protocatechualdehyd werden in 40 ccm absol. Äther suspendiert und unter Kühlung allmählich mit einer absol.-ätherischen Lösung von Diazo-methan (1.5 Mol.) versetzt. Unter starker Stickstoff-Entwicklung löst sich die Substanz auf. Nach Verdampfen des Äthers im Vakuum bleibt ein farbloses Öl zurück, welches beim Reiben fest wird. Durch Umlösen aus Alkohol werden weiße, zusammengewachsene Nadeln erhalten, welche in Äther, Benzol, Chloroform, in heißem Alkohol und Aceton leicht, in kaltem Alkohol schwerer, in Wasser, Ligroin und Petroläther sehr schwer löslich sind. Schmp. 75°. In allen seinen Eigenschaften identisch mit dem von Pschorr und Stöhler (l. c.) durch Benzoylierung des Iovanillins erhaltenen Produkt.

### Verseifung des 3-Benzoyl-isovanillins zu Iovanillin.

2 g Benzoyl-isovanillin werden in 20 ccm Äther gelöst und mit 20 ccm 3-n. Kalilauge 4 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. Die stark braun gefärbte, wäßrige Schicht wird dann mit Salzsäure schwach angesäuert und der entstandene Niederschlag zur Entfernung der gebildeten Benzoesäure mit Kaliumbicarbonat-Lösung behandelt. Das dabei ungelöst gebliebene Iovanillin wird mit Tierkohle aus heißem Wasser umkrystallisiert. Die gut ausgebildeten, farblosen Säulen schmelzen bei 115° und geben mit Eisenchlorid keine Färbung. Eine Mischung mit Iovanillin von anderer Herkunft schmolz ebenfalls bei 115°.