

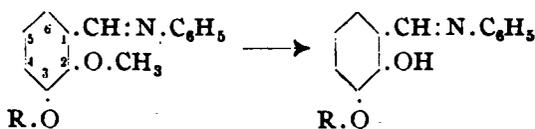
253. Yasuhiko Asahina und Itiro Yosioka: Über die Methyl-Abspaltung eines *o*-Methoxy-benzaldehyd-anils.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokio.]

(Eingegangen am 2. Mai 1936.)

Vor kurzem haben Asahina und Yasue¹⁾ darauf aufmerksam gemacht, daß die Methyl-Abspaltung eines *o*-Methoxy-benzaldehyd-anils nach Freund und Becker²⁾ keine eigentliche Wirkung des Jodmethyls ist, sondern durch den an Anilin gebundenen Jodwasserstoff herbeigeführt wird. Ebenso leicht wie im Anil des 1-Propyl-2-aldehydo-pyrogallol-3.5-dimethyläthers¹⁾ wird im Anil des Pyrogallol-aldehyd-trimethyläthers (2.3.4-Trimethoxy-benzaldehyds) mittels Anilin-Hydrojodids ein Methyl in *o*-Stellung zur Aldehydgruppe abgespalten und der 2-Oxy-3.4-dimethoxy-benzaldehyd gebildet. Ferner läßt sich das Anil des Kotarnin-methin-methyljodids mittels Anilin-Hydrojodids zum Nor-kotarnin-methin-methyljodid entmethylieren. Früher ist es Freund und Becker nicht gelungen, durch Einwirkung von Jodmethyl auf Benzoyl-kotarnin-anil das entmethylierte Produkt zu isolieren. Dagegen haben wir aus demselben Anil mit Hilfe von Anilin-Hydrojodid das Benzoyl-norkotarnin in Form seines Benzoesäure-esters dargestellt. Wir haben auch festgestellt, daß sich das Anil des Atranol-dimethyläthers durch Anilin-Hydrojodid, wenn auch etwas schwieriger, zum Atranol-monomethyläther entmethylieren läßt. Da Freund und Becker²⁾ früher aus 30 g im Vakuum rektifiziertem Salicylaldehyd-anil-methyläther beim Erwärmen mit überschüssigem Jodmethyl 6 g Salicylaldehyd neben 5 g Ausgangsmaterial und viel Harz erhielten, so haben wir den Versuch mit 30 g kristallisiertem Salicylaldehyd-anil-methyläther wiederholt, wobei wir aber nur eine Spur eines Öls erhielten, das sich mit Eisenchlorid violettrot färbte. Auch auf den Orsellinaldehyd-anil-dimethyläther wirkte das Anilin-Hydrojodid unter Bildung einer Spur einer sich mit Eisenchlorid violett färbenden Substanz verharzend ein. 3-Nitro-2-methoxy-benzaldehyd-anil wird durch Anilin-Hydrojodid nicht gespalten.

Aus diesen Ergebnissen ist zu ersehen, daß die Methyl-Abspaltung aus einem 2-Methoxy-benzaldehyd-anil mittels Jodmethyls oder richtiger Anilin-Hydrojodids nur dann leicht erfolgt, wenn noch in 3- oder 6-Stellung eine Hydroxyl- oder Alkyloxy-Gruppe vorhanden ist.



Beschreibung der Versuche.

2.3.4-Trimethoxy-benzaldehyd-anil.

Beim Zusammenbringen von je 1 Mol. 2.3.4-Trimethoxy-benzaldehyd²⁾ und Anilin entsteht das Anil, welches beim Umlösen zunächst

¹⁾ B. 68, 1133 [1935].

²⁾ B. 26, 1537 [1903].

³⁾ Journ. chem. Soc. London 97, 2258 [1910].

aus Alkohol und dann aus Petroläther farblose Prismen vom Schmp. 75° bildet.

5.020 mg Sbst.: 0.229 ccm N (25°, 755 mm).

$C_{16}H_{17}O_3N$. Ber. N 5.20. Gef. N 5.19.

2-Oxy-3.4-dimethoxy-benzaldehyd.

1 g 2.3.4-Trimethoxy-benzaldehyd-anil wird mit 0.8 g Anilin-Hydrojodid auf dem Wasserbade unter Umrühren gelinde erwärmt. Das Gemisch schmilzt zunächst mit roter Farbe, wird aber allmählich dickflüssig und erstarrt dann; es wird mit heißem Benzol ausgezogen und der beim Erkalten ausgeschiedene Niederschlag aus Benzol umkrystallisiert. Das so erhaltene, in *o*-Stellung entmethylierte Aldehyd-anil bildet gelbe Blättchen vom Schmp. 153—154°; Ausbeute 0.5 g.

3.515 mg Sbst.: 9.000 mg CO_2 , 1.810 mg H_2O .

$C_{13}H_{13}O_4N$. Ber. C 69.83, H 5.76. Gef. C 70.00, H 5.88.

Der aus dem Anil durch verd. Salzsäure in Freiheit gesetzte Aldehyd bildet beim Umlösen aus Petroläther farblose Prismen vom Schmp. 73°. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid braunrot.

3.545 mg Sbst.: 7.705 mg CO_2 , 1.745 mg H_2O .

$C_9H_{10}O_4$. Ber. C 59.34, H 5.53. Gef. C 59.28, H 5.51.

Partielle Entmethylierung des Anils des Kotarnin-methin-methyljodids.

1.196 g des Anils werden mit 0.564 g Anilin-Hydrojodid und 2 ccm Anilin vermischt und unter Abschluß von Feuchtigkeit auf dem Dampfbafe 1 Stde. erwärmt, wobei sich das Gemisch dunkelrot färbt. Dann wird es durch Dampf-Destillation vom Anilin befreit und die wäßrige Lösung verdampft. Beim Verrühren mit verd. Salzsäure scheiden sich gelbe Nadeln aus, die aus Wasser umgelöst, bei 271° unt. Zers. schmelzen. Die wäßrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid braunviolett. Alkalilauge löst die Substanz mit gelber Farbe.

4.865 mg Sbst.: 7.300 mg CO_2 , 2.020 mg H_2O .

$C_{13}H_{13}O_4NJ$. Ber. C 41.15, H 4.78. Gef. C 40.92, H 4.65.

Benzoesäure-ester des Benzoyl-norkotarnins.

0.98 g Benzoyl-kotarnin-anil (farblose Nadeln vom Schmp. 163°) werden mit 0.52 g Anilin-Hydrojodid und 5 ccm Anilin gemischt und 45 Min. auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wird das Anilin durch Wasserdampf verjagt, der Rückstand mit verd. Salzsäure angesäuert und der Niederschlag mit Kalilauge extrahiert, wobei das entmethylierte Produkt mit gelber Farbe aufgelöst wird. In einem Vorversuch haben wir konstatiert, daß aus der so erhaltenen, gelben, alkalischen Lösung beim Ansäuern eine nicht krystallisierbare Substanz ausfällt, die sich mit Eisenchlorid in Alkohol violett färbt. Daher haben wir die alkalische Lösung mit 1.2 g Benzoylchlorid geschüttelt und das ausgeschiedene Benzoat aus Alkohol umgelöst, wobei farblose Nadeln vom Schmp. 159° erhalten werden. Ausbeute 0.2 g.

3.575 mg Sbst.: 9.105 mg CO_2 , 1.525 mg H_2O .

$C_{21}H_{21}O_6N$. Ber. C 69.57, H 4.90. Gef. C 69.46, H 4.77.

Anil des Atranol-dimethyläthers.

0.2 g Atranol-dimethyläther (Schmp. 91°)⁴⁾ werden mit 0.1 g Anilin umgerührt, wobei das Gemisch bald durch Wasser-Abgabe getrübt erscheint. Das Produkt wird dann in Alkohol gelöst, durch Wasser-Zusatz gefällt und endlich aus Petroläther umgelöst. Das so erhaltene Anil bildet farblose Blättchen vom Schmp. 102—103°. Es ist in Alkohol, Aceton, Äther und heißem Petroläther leicht löslich, in kaltem Petroläther schwer löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich nicht mit Eisenchlorid.

4.495 mg Subst.: 0.215 ccm N (18°, 768 mm).

$C_{10}H_{11}O_2N$. Ber. N 5.49. Gef. N 5.68.

Einwirkung von Anilin-Hydrojodid auf Atranol-dimethyläther-anil.

0.1 g Anil wird in 10 ccm Chloroform gelöst, mit 0.1 g Anilin-Hydrojodid versetzt und 7 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Der beim Verdampfen des Chloroforms verbleibende Rückstand wird mit 5-proz. Kalilauge extrahiert. Beim Ansäuern scheiden sich farblose Blättchen (2 mg) vom Schmp. 76° ab. Ihre alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid braunrot und eine Mischprobe mit reinem Atranol-monomethyläther (Schmp. 78°) schmilzt bei 76°. Aus dem in Kalilauge unlöslichen Rückstand lassen sich beim Ansäuern etwa 40 mg unveränderter Atranol-dimethyläther zurückgewinnen.

Einwirkung von Jodmethyl auf Salicylaldehyd-anil-methyläther.

30 g Anil (Schmp. 42°)⁵⁾ werden in 60 g Jodmethyl gelöst und auf dem Wasserbade erwärmt, wobei die Lösung sich zunächst rot, dann dunkelrot färbt, und endlich eine gelbrote Masse ausfällt. Nach etwa 4 Stdn. wird das Jodmethyl abdestilliert und der Rückstand mit Äther extrahiert. Beim Verdampfen des Äthers verbleibt ein rotbraunes Öl (14 g), welches nach Schütteln mit verd. Salzsäure wieder in Äther gelöst und mit Kalilauge (I) geschüttelt wird. Die Äther-Lösung hinterläßt beim Verdampfen 7.6 g Salicylaldehyd-methyläther. Das in Äther unlösliche Reaktionsprodukt wird mit Benzol gewaschen, mit Salzsäure verrührt, mit Äther extrahiert und die Äther-Lösung mit Kalilauge (II) geschüttelt. Beim Verdampfen des Äthers verbleiben noch 3 g Salicylaldehyd-methyläther. Beim Ansäuern und Ausäthern der vereinigten Kalilauge (I) und (II) wird ein wenig Öl erhalten, das in alkohol. Lösung durch Eisenchlorid violett gefärbt wird.

3-Nitro-2-methoxy-benzaldehyd-anil.

Der nach Miller und Kinkelin⁶⁾ dargestellte 3-Nitro-2-methoxy-benzaldehyd liefert, mit Anilin gemischt, ein Anil, welches hellgelbe Prismen vom Schmp. 60—61° bildet.

3.650 mg Subst.: 8.755 mg CO_2 , 1.530 mg H_2O .

$C_{14}H_{13}O_3N_2$. Ber. C 65.62, H 4.68. Gef. C 65.42, H 4.69.

Beim Erwärmen von 0.4 g des Anils mit 0.3 g Anilin-Hydrojodid wurde keine Veränderung beobachtet.

⁴⁾ vergl. Journ. chem. Soc. London 1927, 2201; 1931, 2697.

⁵⁾ 44° nach Noelting, Ann. Chim. [8] 19, 540 [1910].

⁶⁾ B. 22, 1709 [1889].