

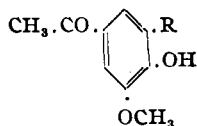
**Formaldehyd:** Man verdünnt das wäßr. Filtrat des krystallisierten Keto-sulfolactons mit 30 ccm Wasser, destilliert auf dem Drahtnetz und fügt zum Vorlauf (12 ccm) 0.7 g Dimedon, gelöst in wenig Alkohol. Das nach 12-stdg. Stehenlassen ausgeschiedene Kondensationsprodukt bildet beim Umlösen aus Alkohol farblose Krystalle vom Schmp. 189—190°, die sich durch direkten Vergleich als identisch mit dem Kondensationsprodukt aus Formaldehyd und Dimedon erweisen.

### 53. Sin'iti Kawai, Futoru Yoshimura und Koichi Ashino: 5-Aldehydo-acetovanillon, ein in seiner stark sauren Natur der Pikrinsäure ähnlicher Stoff.

[Aus d. Chem. Institut d. Tokio-Bunrika Universität u. d. Forschungsinstitut für Physik u. Chemie, Komagome, Tokio.]

(Eingegangen am 11. Dezember 1937.)

Nach einigen Schwierigkeiten gelang uns schließlich die Synthese des 5-Aldehydo-acetovanillons (IV), und dabei zeigte sich eine valenzchemisch interessante Tatsache, die wir im folgenden kurz mitteilen wollen.



- I. R = H  
 II. R = CH<sub>3</sub>.CH:CH<sub>3</sub>  
 III. R = CH:CH.CH<sub>3</sub>  
 IV. R = CHO  
 V. R = CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>

Zuerst wurde Acetovanillon (I) mit Zinkcyanid und Chlorwasserstoff nach Gattermann-Adams<sup>1)</sup> behandelt, wobei wir aber nur das Ausgangsmaterial wieder erhielten. Da das gelbe krystallinische Natriumsalz des Acetovanillons in Wasser ziemlich schwer löslich ist, erschien das Reimer-Tiemannsche Verfahren auch aussichtslos<sup>2)</sup>; wir wählten daher folgenden Umweg<sup>3)</sup>, zwar mit Erfolg, jedoch mit schlechter Ausbeute.

Zuerst wurde Acetovanillon-allyläther dargestellt, der mit Hilfe der Claisenschen Phenol-allyläther-Umlagerung<sup>4)</sup> in 5-Allyl-acetovanillon (II) übergeführt wurde. Dieses wurde durch Kochen mit amyalkoholischer Kalilauge in 5-Propenyl-acetovanillon (III) umgewandelt; die Umlagerung mit gewöhnlichem alkoholischen Kali mißlang. Der Ozonabbau des 5-Propenyl-acetovanillons lieferte 5-Aldehydo-acetovanillon (IV) als farblose, bei 145—146° schmelzende Krystalle.

Das 5-Aldehydo-acetovanillon besitzt sauren Charakter wie die Pikrinsäure. Es löst sich in Wasser mit schwach gelber Farbe<sup>5)</sup> und zersetzt Bicarbonatlösung lebhaft. Das ebenfalls saure Acetovanillon löst sich in Wasser farblos und viel schwerer als das 5-Aldehydo-acetovanillon. Decarbo-usninsäure<sup>6)</sup> verhält sich bei der Titration wie eine zweibasische Säure<sup>6)</sup>;

<sup>1)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 2373 [1923]; **46**, 1518 [1924].

<sup>2)</sup> Gattermann-Wieland, „Praxis d. organ. Chemikers“, 23. Aufl., S. 227.

<sup>3)</sup> Eine ähnliche Arbeitsweise zur Darstellung des *o*-Veratrumaldehyds und *Homo-o*-veratrumaldehyds (F. Mauthner, Journ. prakt. Chem. **148**, 95 [1937]) haben wir erst nach Abschluß unserer Arbeit in der Literatur gefunden.

<sup>4)</sup> L. Claisen u. O. Eisleb, A. **401**, 116 [1913].

<sup>5)</sup> Y. Asahina u. M. Yanagita, B. **69**, 1646 [1936].

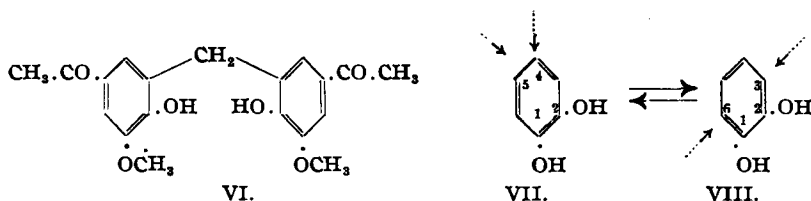
<sup>6)</sup> F. H. Curd u. A. Robertson, Journ. chem. Soc. London **1937**, 895.

ihre Eigenschaften sind teils der enolisierbaren  $\beta$ -Diketo-Gruppe, teils dem Phenol-Hydroxyl zuzuschreiben, das sich in *para*-Stellung zu einer Acetylgruppe befindet.

Die beiden elektropositiven Carbonylgruppen, welche sich in *ortho*- und *para*-Stellung zur Hydroxylgruppe befinden, wirken wahrscheinlich genau so wie die positiven Nitrogruppen der Pikrinsäure auf den Hydroxylwasserstoff, indem sie das Elektron anziehen und so dessen saure Natur verstärken.

Um auf einem anderen Wege zum 5-Aldehydo-acetovanillon zu gelangen, wurde Acetovanillon mit Anhydroformaldehyd-anilin<sup>7)</sup> kondensiert und das Kondensationsprodukt mit Alkali und Nitrobenzol<sup>8)</sup> oxydiert. Von den Reaktionsprodukten wurde nur der in Natriumbicarbonat lösliche Anteil untersucht. Leider war die gewünschte Verbindung nicht entstanden, sondern ein schwach gelber krystalliner Körper vom Schmp. 226°, der die Eisenchlorid-, aber nicht die Fuchsinchwefligesäure-Reaktion zeigt und keinen Stickstoff enthält. Da wir ihn wegen Materialmangels nicht in geeignete Derivate überführen konnten, wollen wir für ihn vorläufig die Formel eines Di-[2-oxy-3-methoxy-5-aceto-phenyl]-methans (I) nur aus den gefundenen Analysenzahlen vorschlagen.

Zum Schluß möchten wir noch auf die Ursache zu sprechen kommen, warum wohl die bei *m*-Oxy-benzolen, z. B. Resorcin oder Phloroglucin, glatt verlaufende *o*-Oxy-aldehyd-Synthese bei unserem Guajacolderivat so schwierig vor sich geht. Beim Brenzcatechin, Guajacol, Veratrol oder anderen Brenzcatechinderivaten sind nach der Kekulé'schen Formulierung zwei Valenz-Isomerien (VII und VIII) möglich. Hierbei scheint die Formel VII,



in welcher eine zum Benzolkern gehörige Doppelbindung mit den zwei ungesättigten Sauerstoffatomen konjugiert steht, einen energieärmeren Zustand darzustellen als die andere (VIII), wodurch sich das oben wiedergegebene Gleichgewicht in einem nach der linken Seite verschobenen Zustand befinden dürfte. Im Brenzcatechin und dessen Derivaten werden darum die meisten Substitutionsreaktionen vor allem in die 4 (oder 5)-Stellung dirigiert (der Pfeil mit der gestrichelten Linie zeigt die Stellung der neu eintretenden Gruppe), in zweiter Linie in 3 (oder 6)-Stellung.

Ein geeignetes Beispiel, das schon früher von dem einen von uns beobachtet worden ist, soll hier erwähnt werden. Trotz seiner freien *ortho*-Stellung gab Brenzcatechin-mono-allyläther<sup>9)</sup> ein Gemisch von 3-Allylbrenzcatechin und 4-Allylbrenzcatechin, was ein merkwürdiger Ausnahmefall der Claisenschen Phenolallyläther-Umlagerung ist. Aber auch ein unserer Ansicht widersprechender Fall ist bekannt, so gab z. B. Guajacol<sup>8)</sup> hauptsächlich *ortho*-Vanillin und daneben Vanillin.

<sup>7)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 109498; Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. **5**, 89.

<sup>8)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 563128; Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. **19**, 764.

<sup>9)</sup> S. Kawai, Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res. **3**, 263 [1925] (C. **1926** I, 3144).

### Beschreibung der Versuche.

(Bearbeitet von F. Yoshimura).

#### Acetovanillon-allyläther.

10 g Acetovanillon<sup>10)</sup> wurden in 40 ccm wasserfreiem Aceton gelöst, dann 8 g Allylbromid und 10 g entwässertes Kaliumcarbonat zugefügt und am Rückflußkühler 9 Stdn. gekocht. Nach dem Erkalten wurde der größte Teil des Acetons abdestilliert, der zurückgebliebene Anteil in Wasser gegossen, mit niedrigsiedendem Petroläther aufgenommen, mit methylalkohol. Kali und dann mit Wasser gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde 2-mal unter vermindertem Druck rektifiziert. Das wasserklare dickflüssige Destillat, Sdp.<sub>5</sub> 153°, Ausb. 9.6 g (77.4% d. Th.), erstarrte bald zu farblosen Tafeln. Schmp. 41—42°. Die Substanz gibt keine Farbreaktion mit Eisenchlorid.

3.245, 4.620 mg Sbst.: 8.340, 11.865 mg CO<sub>2</sub>, 1.975, 2.780 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 69.86, H 6.84. Gef. C 70.10, 70.04, H 6.81, 6.73.

#### 5-Allyl-acetovanillon (II).

20 g Acetovanillon-allyläther wurden im Ölbad erhitzt, wobei die Allyläther-Umlagerung gegen 230° ruhig vor sich ging. Dann wurde im Vak. destilliert, wobei ein farbloses Öl bei 155—161°/5 mm übergang, das sofort krystallinisch erstarrte. Aus Petroläther + Äther kamen farblose Tafeln, Schmp. 79—80°. Ausb. 17 g. Die alkoholische Lösung des 5-Allyl-acetovanillons zeigt mit Eisenchlorid dunkelblaue Farbe und schwach gelbe mit Cupriacetat.

3.531, 3.863 mg Sbst.: 9.062, 9.924 mg CO<sub>2</sub>, 2.154, 2.400 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (II). Ber. C 69.86, H 6.84. Gef. C 70.07, 70.07, H 6.95, 6.83.

#### 5-Propenyl-acetovanillon (III).

15 g 5-Allyl-acetovanillon, 21 g Kaliumhydroxyd und 250 ccm Amylalkohol wurden mit soviel Wasser versetzt, bis eine völlig klare Lösung entstanden war, und das Ganze 3 Stdn. gekocht. Dann wurde der Amylalkohol durch Einleiten von Wasserdampf vertrieben, angesäuert, der dabei entstehende Niederschlag abgesaugt und aus Methanol umkrystallisiert. Gelbliche, unregelmäßig ausgebildete Blättchen (Gemisch von *cis*- und *trans*-Form). Schmp. 67—68°.

3.683, 3.572 mg Sbst.: 9.476, 9.196 mg CO<sub>2</sub>, 2.337, 2.254 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (III). Ber. C 69.86, H 6.84. Gef. C 70.19, 70.20, H 7.09, 7.05.

Die alkoholische Lösung des 5-Propenyl-acetovanillons färbt sich mit Eisenchlorid grün und mit Cupriacetat schwach gelb. Die Farbreaktionen des Eisenchlorids mit Eugenol (blau) und Iso-eugenol (olivgrün) entsprechen denjenigen des 5-Allyl- bzw. 5-Propenyl-acetovanillons.

#### 5-Aldehydo-acetovanillon (IV).

1.5 g 5-Propenyl-acetovanillon wurden in 40 ccm Essigester gelöst und mit 1.2-proz. ozonisiertem Sauerstoff bei 0° behandelt. Dann wurde der Kolbeninhalt ohne weiteres mit Platinschwarz und Wasserstoff nach F. G. Fischer katalytisch hydriert. Nach dem Abdestillieren des Essigesters

<sup>10)</sup> T. Reichstein, Helv. chim. Acta 10, 392 [1927].

wurde der zurückgebliebene Sirup mit wenig Alkohol behandelt, die sich bald darauf abscheidenden, uneinheitlich ausgebildeten Krystalle abgesaugt und aus Aceton umkrystallisiert. Schmp. 145—146<sup>0</sup> <sup>11)</sup>. Ausb. 0.12 g. Die Reinigung des so erhaltenen rohen 5-Aldehydo-acetovanillons gelang weder über die Bisulfitverbindung noch über das Phenylhydrazon, das Oxim, oder durch Umkrystallisation allein, sondern nur in folgender Weise: Das rohe Produkt wurde in Natriumbicarbonat gelöst, einmal ausgeäthert <sup>12)</sup> und die wäßrige Schicht vorsichtig mit  $n/_{20}$ -Salzsäure portionsweise neutralisiert. Die anfangs sich abscheidenden, nicht gut ausgebildeten krystallinischen Anteile (Schmp. 142—143<sup>0</sup>) wurden verworfen und erst die später bei salzsaurer Reaktion erscheinenden wohlgebildeten schönen, farblosen Säulen gesammelt und aus Alkohol umkrystallisiert, wodurch sie schon rein gewonnen werden konnten. Schmp. wieder 145—146<sup>0</sup>.

3.455 mg Stbst.: 7.837 mg CO<sub>2</sub>, 1.674 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> (IV). Ber. C 61.83, H 5.19. Gef. C 61.85, H 5.42.

Die alkoholische Lösung dieses Aldehyds zeigt mit Eisenchlorid dunkelviolette Färbung, Salicylaldehyd eine ähnliche violette. Die alkalische Lösung dieses Aldehyds ist genau so wie beim Salicylaldehyd schön citronengelb. Wenn man diesen Aldehyd mit Tollensscher Lösung mischt, so entsteht eine schön citronengelbe Lösung (innere Komplexsalzbildung), und erst nach mehrstündigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur scheidet sich das Silber allmählich ab; die Fuchsinchwefligesäure-Reaktion ist auch positiv. Bei diesen qualitativen Versuchen verhält sich 5-Aldehydo-acetovanillon wie Salicylaldehyd. 5-Aldehydo-acetovanillon löst sich aber in Natriumbicarbonat-Lösung sofort mit citronengelber Farbe, Salicylaldehyd dagegen gibt eine zwar gleich gefärbte Lösung mit Natriumbicarbonat, ist aber darin nur sehr schwer löslich.

#### 5-Propyl-acetovanillon (V).

Aus der Mutterlauge der 5-Aldehydo-acetovanillon-Umkrystallisation wurde eine kleine Menge farbloser bei 98—99<sup>0</sup> schmelzender Nadeln (aus Alkohol umkrystallisiert) erhalten, die zweifellos durch katalytische Hydrierung des ungenügend ozonisierten 5-Propenyl-acetovanillons entstanden sind. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid grün, entfärbt aber Brom in Eisessig nicht.

3.060 mg Stbst.: 7.750 mg CO<sub>2</sub>, 2.030 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (V). Ber. C 69.19, H 7.75. Gef. C 69.07, H 7.42.

#### 5-Aldehydo-acetovanillon-monoxim

(bearbeitet von Takao Nakamura).

16 mg Hydroxylamin-hydrochlorid (2 Äquiv.) und 19 mg wasserfreies Natriumacetat wurden mit absol. Alkohol zusammengerieben, von dem abgeschiedenen Kochsalz befreit und in eine alkoholische Lösung von 22 mg 5-Aldehydo-acetovanillon (1 Äquiv.) eingegossen. Das sich sofort abscheidende Oxim wurde abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp.

<sup>11)</sup> Gef. C 62.38, 62.35, H 5.39, 5.35. Ber. für IV C 61.83, H 5.19.

<sup>12)</sup> Nach dem Abdampfen dieser ätherischen Lösung blieben kleine Mengen einer Fremdstanz mit Vanillingeruch zurück.

215<sup>0</sup>. Farblose prismatische Säulen. Ausb. 8.6 mg (36% d. Th. bezog. auf Aldehyd).

1.623 mg Sbst.: 0.098 ccm N<sub>2</sub> (23.2°, 755.3 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>. Ber. N 6.70. Gef. N 6.92.

Die Analysenzahlen stimmen auf 5-Aldehydo-acetovanillon-mono-oxim (Aldoxim!). Zur Kontrolle wurde Acetovanillon (Schmp. 115<sup>0</sup>) in ganz ähnlicher Weise mit Hydroxylamin behandelt und dabei nur ein dickflüssiges Öl erhalten. Daraus darf man wohl schließen, daß 5-Aldehydo-acetovanillon-dioxim, wenn es auch wirklich entstanden wäre, beim Umkrystallisieren in Lösung geblieben sein müßte.

### Oxydation des Kondensationsproduktes von Acetovanillon und Anhydroformaldehyd-anilin mit Nitrobenzol

(bearbeitet von K. Ashino).

5 g Acetovanillon und 3.5 g Anhydroformaldehyd-anilin (Rohes Anhydroformaldehyd-anilin wurde mit kaltem Chloroform behandelt und die darin ungelöst gebliebene hochpolymere Substanz verworfen. Durch Einengen der Chloroformlösung wurde praktisch reines trimeres Anhydroformaldehyd-anilin in guter Ausbeute erhalten. Schmp. 143<sup>0</sup><sup>13</sup>), Schmelze aber noch trüb.) wurden zusammengebracht und auf dem kochenden Wasserbade 6 Stdn. erwärmt, wobei eine durchsichtige klebrige Masse erhalten wurde, die in Nitrobenzol gelöst, unter Erhitzen im Ölbade und fortwährendem Umrühren portionsweise mit einem Brei von 5 g Natriumhydroxyd und 30 ccm Nitrobenzol versetzt wurde. Da es sich um eine exothermische Reaktion handelt, wurde die innere Temperatur der Reaktionsmischung zwischen 128<sup>0</sup> und 132<sup>0</sup> gehalten. Nach 1 Stde. wurde Wasserdampf hindurchgeleitet, um das Nitrobenzol zu vertreiben, und dann ausgeäthert. Die alkalisch-wäßrige Schicht wurde abgetrennt, mit verd. Schwefelsäure angesäuert und wieder ausgeäthert. Die Ätherschicht wurde mit Natriumbicarbonatlösung mehrmals gewaschen und die Waschflüssigkeit mit verd. Schwefelsäure angesäuert, wobei sofort ein schwach gelber Niederschlag entstand, der aus Äthanol und schließlich aus Methanol umkrystallisiert wurde. Schöne gelbliche Tafeln. Schmp. 226<sup>0</sup>. Ausb. 0.11 g. Eisenchlorid-Reaktion grün, Fuchsin-schwefligesäure-Reaktion negativ.

4.280 mg Sbst.: 10.460 mg CO<sub>2</sub> 2.340 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub> (VI). Ber. C 66.25, H 5.86. Gef. C 66.65, H 6.12.

Dem Unterrichtsministerium (Monbusyō) sprechen wir für die Gewährung eines Stipendiums unseren besten Dank aus.

<sup>13</sup>) Nach C. A. Bischoff (B. 31, 3250 [1898]) schmilzt es bei 143<sup>0</sup> und nach J. G. Miller u. E. C. Wagner (Journ. Amer. chem. Soc. 54, 3702 [1932]) bei 141.2<sup>0</sup> (korr.).