

Der in Natronlauge lösliche Anteil wurde durch Zugabe von verd. Essigsäure ausgefällt und aus wäbr. Methanol umkristallisiert. Prismen vom Schmp. 184°. Ausb. 3.2 g.

$C_{11}H_9O_2N$ (187.2) Ber. C 70.58 H 4.85 N 7.48 Gef. C 70.67 H 4.51 N 7.75

Bis-methojodid des Hydrochinon-bis-[pyridyl-(4)-äthers] (X): 0.2 g Hydrochinon-bis-[pyridyl-(4)-äther] in 0.5 ccm Alkohol wurden mit 1 ccm Methojodid 1 Stde. im Rohrauf 140° erhitzt. Das durch Zugabe von Essigester ausgefallte Produkt schmolz nach Umfällen aus Alkohol/Essigester bei 243–245°. Ausb. 0.35 g (84% d. Th.).

$C_{18}H_{18}O_2N_2J_2$ (548.2) Ber. N 5.11 Gef. N 5.17

4-Dimethylamino-pyridin: 20 g I (X = Cl) und 8 g Phenol wurden 5 Min. auf 140° erhitzt. Nach Steigerung der Temperatur auf 180–190° wurde 2 Stdn. lang Dimethylamin eingeleitet, wobei 8 ccm Pyridin und 3 ccm Phenol überdestillierten. Nach Zugabe von Natronlauge zum Kolbenrückstand bis zur alkalischen Reaktion konnte durch wiederholte Extraktion mit Benzol, Abdampfen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Äther 4-Dimethylamino-pyridin vom Schmp. 109–111° erhalten werden. Ausb. 5.0 g (47% d. Th.); Schmp. des Pikrats 204°²⁵).

N-Methyl-4-dimethylamino-pyridiniumjodid (XI, R = CH₃, X = J): Bei 12stdg. Stehenlassen einer Mischung aus 0.1 g 4-Dimethylamino-pyridin, 0.5 ccm Methojodid und 2 ccm Alkohol im verschlossenen Gefäß bildete sich ein Niederschlag, der beim Umkristallisieren aus Alkohol/Essigester Nadeln vom Schmp. 140° lieferte. Die Ausbeute der so entstandenen quartären Verbindung war fast quantitativ.

$C_8H_{13}N_2J$ (264.1) Ber. C 36.38 H 4.96 N 10.60 Gef. C 36.22 H 4.49 N 10.20

N-Äthyl-4-dimethylamino-pyridiniumbromid (XI, R = C₂H₅, X = Br): Ein Ansatz aus 0.1 g 4-Dimethylamino-pyridin, 0.5 ccm Äthylbromid und 2 ccm Alkohol ergab nach obenstehender Vorschrift 0.16 g (85% d. Th.) der quartären Verbindung vom Schmp. 176°. Nadeln aus Alkohol/Essigester. Durch Erhitzen des Ansatzes im Bombenrohr konnte dasselbe Produkt in fast quantitativer Ausbeute erhalten werden.

$C_9H_{15}N_2Br$ (231.1) Ber. C 46.76 H 6.54 Gef. C 46.56 H 6.58

N-n-Dodecyl-4-dimethylamino-pyridiniumbromid (XI, R = C₁₂H₂₅, X = Br): Die Umsetzung erfolgte durch 12stdg. Einwirkung von 0.1 g 4-Dimethylamino-pyridin auf 0.5 ccm Dodecylbromid in 2 ccm Alkohol bei Raumtemperatur. Das ausgefallene Produkt ergab nach Umfällen aus Alkohol/Äther 0.2 g (66% d. Th.) Nadeln vom Schmp. 72°.

$C_{19}H_{35}N_2Br$ (371.4) Ber. N 7.54 Gef. N 7.49

430. Walter Ried und Hans Georg Gebhardtsbauer¹⁾: Notiz über 2,3-Dihydroxy-phenylalanin und 3-Hydroxy-8-methoxy-cumarin

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 21. September 1956)

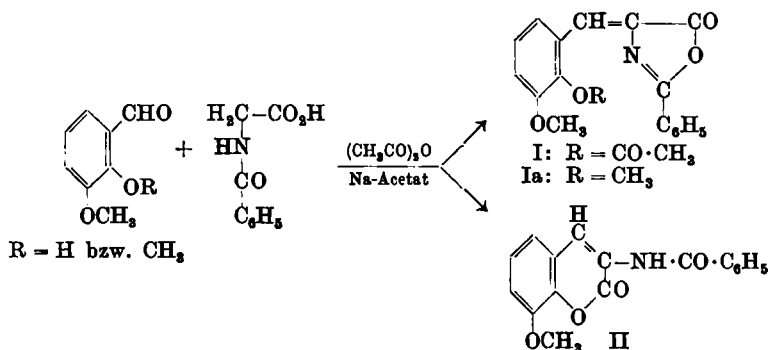
Aus *o*-Vanillin wurde 2,3-Dihydroxy-phenylalanin und 3-Hydroxy-8-methoxy-cumarin, aus *o*-Veratrum-aldehyd 2,3-Dimethoxy-phenylalanin und daraus 2,3-Dihydroxy-phenylalanin dargestellt.

Bei der Umsetzung von *o*-Vanillin mit Hippursäure nach E. Erlenmeyer jr.²⁾ erhält man als Hauptprodukt das in kaltem Benzol leicht lösliche 2-Phenyl-4-[2-acetoxy-3-methoxy-benzal]-oxazol-5 (I), daneben das in Benzol schwer lösliche 3-Benzoylamino-8-methoxy-cumarin (II).

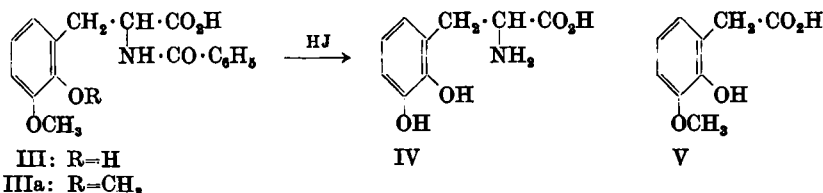
²⁵) E. Koenigs, H. Friedrich u. H. Jurany, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 2571 [1925]. Schmp. von 4-Dimethylamino-pyridin 114°, Pikrat 204°.

¹⁾ H. G. Gebhardtsbauer, Diplomarbeit, Frankfurt a. M. 1950.

²⁾ Liebigs Ann. Chem. 275, 3 [1893]; 307, 146 [1899].



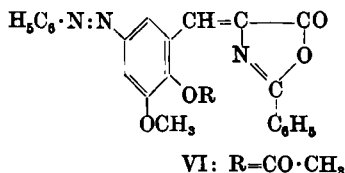
Führt man die gleiche Reaktion mit *o*-Veratrum-aldehyd (R = CH₃) durch, so erhält man ausschließlich das Azlacton Ia. Nach Aufspaltung des Azlactonringes wird die entstandene α -Benzoylamino-2-hydroxy-3-methoxy-zimtsäure bzw. α -Benzoylamino-2,3-dimethoxy-zimtsäure mit Raney-Nickel zur entsprechenden Hydrozimtsäure (III) hydriert. Diese geht beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure in 2,3-Dihydroxy-phenylalanin (IV) über, das auch aus der nichthydrierten Säure mit HJ erhalten wird. Die Entmethylierung mit Pyridin-hydrochlorid³⁾ bewährte sich in diesem Falle nicht.



Aus dem beim Erhitzen der Reaktionsprodukte I und II erhaltenen Gemisch kann 3-Hydroxy-8-methoxy-cumarin isoliert werden, es kann aber auch direkt mit Perhydrol in die bekannte⁴⁾ 2-Hydroxy-3-methoxy-phenylessigsäure (V) übergeführt werden⁵⁾.

Die glatte Bildung des 2,3-Dihydroxy-phenylalanins veranlaßte uns zu einigen Versuchen mit Vanillin-Abkömmlingen unter den Bedingungen der Erlenmeyerschen Synthese, mit dem Ziel, Trihydroxy-phenylalanine darzustellen.

Durch Kupplung von *o*-Vanillin mit Phenyl-diazoniumchlorid erhält man 5-Benzolazo-*o*-vanillin, das mit Hippursäure glatt 2-Phenyl-4-[2-acetoxy-3-methoxy-5-benzolazo-benzal]-oxazolone (VI) liefert. Die nach der Aufspaltung des Azlactonringes entstehende α -Benzoylamino-2-hydroxy-3-methoxy-5-benzolazo-zimtsäure widersetzt sich hartnäckig der katalytischen Hydrierung. Die Einwirkung von Natriumamalgam ergibt ein verharztes Produkt, aus dem nichts Brauchbares zu isolieren ist.



³⁾ V. Prey, Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 1219 [1941].

⁴⁾ W. Mosimann u. I. Tambor, Ber. dtsh. chem. Ges. 49, 1259 [1916].

⁵⁾ H. A. Offe u. H. Jatzkewitz, Chem. Ber. 80, 472 [1947].

Versuche, den 5-Amino-2-hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd durch hydrierende Azospaltung des 5-Benzolazo-*o*-vanillins darzustellen, verliefen erfolglos.

Das Azlacton aus Gallusaldehyd-trimethyläther und Hippursäure ließ sich nicht zur entsprechenden Zimtsäure aufspalten.

6-Nitro-veratrumaldehyd, der einen Weg zum 2.4.6-Trihydroxy-phenylalanin eröffnen sollte, ließ sich mit Hippursäure zu einem außergewöhnlich schwerlöslichen Azlacton umsetzen. Die zugehörige Zimtsäure ließ sich weder katalytisch noch mit Zinn und Salzsäure hydrieren.

Das aus 2-Nitro-acetyl-vanillin und Hippursäure entstandene Azlacton wurde bereits durch verdünnte Natronlauge unter Ammoniakentwicklung zerstört. Im Azlacton ließ sich die Nitrogruppe – wohl infolge sterischer Hinderung – nicht katalytisch reduzieren.

5-Benzolazo-vanillin, hergestellt aus Vanillin und Phenyl-diazoniumchlorid, bildete mit Hippursäure unter den üblichen Bedingungen kein Azlacton.

Die Versuche haben gezeigt, daß die herangezogenen Vanillin-Abkömmlinge unter den angewandten Bedingungen sich nicht in Trihydroxy-phenylalanin überführen lassen.

Fräulein Heide Marx danken wir für die Ausführung der zahlreichen Analysen.

Beschreibung der Versuche

2-Phenyl-4-[2-acetoxy-3-methoxy-benzal]-oxazolön-(5) (I) und 3-Benzoylamino-8-methoxy-cumarin (II): 17.9 g gut gepulverte Hippursäure werden mit 15.2 g 2-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd (käufliches *o*-Vanillin), 8.2 g wasserfreiem Natriumacetat und 30 ccm Acetanhydrid vermischt und in einer offenen Schale ca. 45 Min. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Kristallbrei scharf abgesaugt und zur Entfernung von Acetanhydrid mit etwas Methanol gewaschen. Das Rohprodukt wird dann mit ca. 1 l Wasser gründlich ausgekocht, abgesaugt, mit Wasser und Methanol gewaschen und auf Ton getrocknet. Das staubtrockene gelbliche Produkt löst man in der erforderlichen Menge heißen Benzols und filtriert. Nach mehrstündigem Stehenlassen scheidet sich aus der erkalteten Benzol-Lösung rein weißes 3-Benzoylamino-8-methoxy-cumarin ab. Aus Eisessig, unter Zusatz von Tierkohle, kristallisiert es in weißen Prismen, die bei 204° schmelzen. Ausb. 3.5 g (8.4% d.Th.).

$C_{17}H_{13}O_4N$ (295.3) Ber. C 69.21 H 4.44 N 4.75 Gef. C 69.02 H 4.61 N 4.81

Aus dem gelb gefärbten benzolischen Filtrat scheiden sich nach weitgehendem Einengen beim Erkalten gelbe Nadeln des 2-Phenyl-4-[2-acetoxy-3-methoxy-benzal]-oxazolöns-(5) ab; Schmp. 160° (aus Eisessig umkrist.). Ausb. 17 g (51% d.Th.).

$C_{19}H_{15}O_5N$ (337.3) Ber. C 67.65 H 4.59 N 4.15 Gef. C 67.73 H 4.54 N 4.31

α -Benzoylamino-2-hydroxy-3-methoxy-zimtsäure: 15 g I werden in 1 l 10-proz. Natronlauge bis zur völligen Lösung gelinde erwärmt (keinesfalls Kochen!). Hierzu ist etwa 1 Stde. erforderlich. Die Lösung wird filtriert und nach dem Erkalten mit konz. Salzsäure vorsichtig angesäuert. Dabei bildet sich eine weiße milchige Fällung, die sich bald absetzt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen, in verd. Natronlauge gelöst und erneut mit Salzsäure gefällt. Zur Analyse wird aus viel Alkohol umkristallisiert. Weiße Kristalle, Schmp. 228°. Mit Eisen(III)-chlorid gibt die Verbindung in methanol. Lösung eine grüne Farbreaktion; Bromwasser wird entfärbt. Ausb. 11 g (79% d.Th.).

$C_{17}H_{15}O_5N$ (313.3) Ber. C 65.17 H 4.83 N 4.47 Gef. C 65.01 H 4.73 N 4.61

α -Benzoylamino-2-hydroxy-3-methoxy-hydrozimtsäure (III): 3.1 g α -Benzoylamino-2-hydroxy-3-methoxy-zimtsäure, unter mäßigem Erwärmen in ca. 100 ccm 1*n* NaOH gelöst, nehmen in Gegenwart von Raney-Nickel innerhalb von 2 Stdn.

die berechnete Menge Wasserstoff auf. Man filtriert vom Katalysator ab und säuert die blaßgelbe Lösung mit Salzsäure an. Nach mehreren Stdn. kristallisiert die Säure III aus, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert wird. Schmp. 201° unter Gasentwicklung. Mit Eisen(III)-chlorid gibt ihre methanol. Lösung eine grüne Farb-reaktion. Bromwasser wird nicht mehr entfärbt. Die Ausb. ist nahezu quantitativ.

$C_{17}H_{17}O_6N$ (315.3) Ber. C 64.76 H 5.43 N 4.44 Gef. C 65.05 H 5.38 N 4.57

2-Phenyl-4-[2.3-dimethoxy-benzal]-oxazon-(5) (Ia): Der ganz wie bei der Darstellung von I aus 16.6 g 2.3-Dimethoxy-benzaldehyd erhaltene Ansatz erstarrt schon nach 20 Min. langem Erhitzen zu einem rotgelben Kristallbrei, der, abgesaugt, mit Methanol gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert, 14 g (77% d.Th.) 2-Phenyl-4-[2.3-dimethoxy-benzal]-oxazon-(5) in zitronengelben Nadeln vom Schmp. 165.5° liefert.

$C_{18}H_{15}O_4N$ (309.3) Ber. C 69.89 H 4.88 N 4.53 Gef. C 70.64 H 4.89 N 4.48

α -Benzoylamino-2.3-dimethoxy-zimtsäure: 10 g Ia werden mit 500 ccm 1 n NaOH gelinde erwärmt. Nach völliger Lösung wird filtriert und das gelbe Filtrat nach dem Erkalten mit konz. Salzsäure angesäuert. Die α -Benzoylamino-2.3-dimethoxy-zimtsäure scheidet sich als bald erstarrendes Öl ab. Sie wird nach einiger Zeit abgesaugt und gut mit Wasser gewaschen. Blaßgelbe würfelförmige Kristalle (aus sehr wenig Eisessig), Schmp. 209°. Die wäßr. Lösung der Säure entfärbt Bromwasser und alkalische Permanganatlösung. Ausb. 9 g (82% d.Th.).

$C_{18}H_{17}O_5N$ (327.3) Ber. C 66.05 H 5.23 N 4.28 Gef. C 66.23 H 5.30 N 4.35

α -Benzoylamino-2.3-dimethoxy-hydrozimtsäure (IIIa): 6.6 g der oben beschriebenen Säure werden, wie bei der Darstellung von III beschrieben, in ca. 150 ccm 1 n NaOH hydriert. Die freie Säure IIIa wird mit konz. Salzsäure ausgefällt und aus Eisessig umkristallisiert; Schmp. 173°; Ausb. nahezu 100%.

$C_{18}H_{19}O_5N$ (329.3) Ber. C 65.65 H 5.82 N 4.26 Gef. C 65.73 H 5.75 N 4.22

2.3-Dihydroxy-phenylalanin (IV): 3 g III oder IIIa werden in 15 ccm Jodwasserstoffsäure (d 1.7) und 15 ccm Acetanhydrid nach Zugabe von 2 g rotem Phosphor 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird die Lösung mit 1 l Wasser verdünnt. Zur Entfernung von ausgeschiedenem Jod und entstandener Benzoesäure wird gründlich ausgeäthert. Die überschüss. Jodwasserstoffsäure wird mit 20-proz. Bleiacetat-Lösung gefällt. Nach mehreren Stdn. wird von dem voluminösen gelben Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat macht man mit konz. Ammoniak alkalisch; dabei fällt amorphes grauweißes Bleisalz von IV aus. Es wird nach einiger Zeit abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen auf Ton – das Produkt muß staubtrocken sein – pulverisiert man das Bleisalz (4.5 g) im Achatmörser, schlämmt es in etwa 100 ccm dest. Wasser auf und leitet in die Suspension solange Schwefelwasserstoff in kräftigem Strom ein, bis alles Blei als Sulfid gefällt ist. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Stde. wird vom Bleisulfid abfiltriert und der Schwefelwasserstoff mit CO_2 vertrieben. Am Schluß leitet man zur Vermeidung einer Oxydation noch etwas Schweflige Säure ein und verdampft die Lösung auf dem Wasserbad i. Vak. zur Trockne. Der Rückstand, aus wenig SO_2 -haltigem Wasser umkristallisiert, liefert farblose bis schwach rosafarbene Kristalle. Wird i. Vak. eingeengt, so erhält man das 2.3-Dihydroxy-phenylalanin in langen farblosen Nadeln, die bei 246° (Zers.) schmelzen. Mit Eisen(III)-chlorid-Lösung gibt die in Wasser gelöste Substanz eine rosa-violette, mit wäßr. Ninhydrin-Lösung eine rot-violette Färbung. Ausb. 0.7 g (39% d.Th.).

$C_9H_{11}O_4N$ (197.1) Ber. C 54.79 H 5.62 N 7.11 Gef. C 54.99 H 5.49 N 7.32

2.3-Dihydroxy-phenylalanin läßt sich in analoger Weise auch direkt aus α -Benzoylamino-2-hydroxy-3-methoxy-zimtsäure herstellen. Jedoch ist dabei die Ausbeute und Reinheit schlechter.

3-Hydroxy-8-methoxy-cumarin: 20 g rohes, gewaschenes und getrocknetes Gemisch von I und II, wie es bei der Umsetzung von *o*-Vanillin mit Hippursäure anfällt, werden in 250 ccm 10-proz. NaOH 15 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Sodann wird die Lösung auf 750 ccm verdünnt und bis zur Sättigung Schwefeldioxyd eingeleitet, d. h. bis zur Entfärbung der anfangs dunkelroten Lösung und bis zum Ausfallen von Benzoe-

säure. Man läßt über Nacht stehen und filtriert von der ausgeschiedenen Benzoesäure ab. Das Filtrat wird mit 70 ccm konz. Salzsäure 4 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Dabei scheidet sich in geringer Menge ein dunkles Öl ab, von dem die noch heiße Lösung sorgfältig getrennt wird. Nach mehrstündigem Stehenlassen scheidet sich das 3-Hydroxy-8-methoxy-cumarin aus der Lösung in Nadeln ab, die, aus Eisessig umkristallisiert, bei 179.5° schmelzen. Die farblosen Nadelchen lösen sich in der Wärme in Alkohol, Eisessig und Wasser; mit Eisen(III)-chlorid-Lösung tiefdunkelgrüne Farbreaktion. Ausb. 5 g (45% d.Th.).

$C_{10}H_8O_4$ (192.2) Ber. C 62.49 H 4.19 Gef. C 62.64 H 4.35

3-Acetoxy-8-methoxy-cumarin: Man kocht 1 g 3-Hydroxy-8-methoxy-cumarin in 5 ccm Acetanhydrid 1 Stde. unter Rückfluß und versetzt nach dem Erkalten mit dem dreifachen Volumen Wasser. Nach mehreren Stdn. scheidet sich die Acetylverbindung in blaßgelben Kristallen ab. Blaßgelbe Würfelchen (aus Methanol), Schmp. 119°.

$C_{12}H_{10}O_5$ (234.2) Ber. C 61.54 H 4.30 Gef. C 61.31 H 4.69

2-Hydroxy-3-methoxy-phenyleisigsäure (V): Die wie oben durch Kochen von 22 g I und II mit 250 ccm 10-proz. Natronlauge erhaltene Lösung wird auf 750 ccm verdünnt und filtriert. Das Filtrat wird mit 20 ccm 30-proz. H_2O_2 versetzt. Hierbei steigt die Temperatur von 18 auf 25° an. Das Reaktionsgemisch wird einige Stunden auf 25° gehalten. Der anfangs dunkelrote Farbton der Lösung schlägt dabei in Gelborange um. Nach 12 Stdn. wird die Lösung mit konz. Salzsäure angesäuert. Das Filtrat von der dabei abgeschiedenen Benzoesäure wird mit ungefähr 1 l Äther erschöpfend ausgeäthert, der Extrakt mit Calciumchlorid getrocknet und der Äther abdestilliert. Dabei bleibt ein rotes Öl zurück, das in Chloroform aufgenommen und filtriert wird. Nach Abdampfen des Chloroforms erstarrt das zurückbleibende Öl allmählich. Es wird i. Vak. aus einem Säbelkölbchen destilliert. Nach Umkristallisation aus Wasser erhält man die reine Säure V in farblosen Nadeln vom Schmp. 124°, die mit bereits auf anderem Wege⁴) dargestellter 2-Hydroxy-3-methoxy-phenyleisigsäure identisch sind. Ausb. 12 g (49% d.Th.).

2-Hydroxy-3-methoxy-5-benzolazo-benzaldehyd: 9.3 g Anilin werden in einer Mischung von 10 ccm konz. Schwefelsäure und 50 ccm Wasser gelöst und mit 6.9 g Natriumnitrit in 30 ccm Wasser diazotiert. 15.2 g 2-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd werden in der Lösung von 8.5 g NaOH in 250 ccm Wasser aufgelöst. In diese Lösung läßt man bei 15° obige Diazoniumsalzlösung unter gutem Rühren einfließen. Die Flüssigkeit färbt sich zunächst rotbraun, alsdann tritt Abscheidung eines braunen Produktes ein, das sich oft als dichter Schaum an der Flüssigkeitsoberfläche absetzt. Wenn die gesamte Lösung eingetropft ist, reagiert die Flüssigkeit sauer. Das ausgeschiedene Benzolazo-o-vanillin wird abgesaugt, mit kaltem Methanol gut gewaschen und auf Ton getrocknet. Das Rohprodukt ist zur Weiterverarbeitung genügend rein. Aus Methanol oder Äthanol kristallisiert es in gelbbraunen bis kupferfarbenen, metallisch glänzenden Blättchen, die bei 147.5° schmelzen. Ausb. 24 g (92% d.Th.). Die Substanz ist in der Kälte mäßig, in der Wärme gut löslich in Eisessig, Äthanol, Methanol, Benzol und Chloroform. Die äthanolische Lösung gibt mit Eisen(III)-chlorid-Lösung eine grünbraune Farbreaktion.

$C_{14}H_{12}O_2N_2$ (256.2) Ber. C 65.63 H 4.72 N 10.93 Gef. C 65.71 H 4.59 N 10.93

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Beim Versetzen der heißen methanol. Lösung von 2-Hydroxy-3-methoxy-5-benzolazo-benzaldehyd mit einer 2-proz. alkohol. 2.4-Dinitro-phenylhydrazin-Lösung fällt das Dinitrophenylhydrazon aus. Es wird aus Aceton unter Zusatz von Natriumacetat oder aus Pyridin mit wenig Wasser umkristallisiert. Orangefarbene Nadeln vom Schmp. 249–250° (Dunkelfärbung ab 240°).

$C_{20}H_{16}O_6N_6$ (436.3) Ber. N 19.25 Gef. N 19.34

2.3-Dimethoxy-5-benzolazo-benzaldehyd: 10 g Benzolazo-o-vanillin werden unter mäßigem Erwärmen in der nötigen Menge (etwa 25 ccm) Dimethylsulfat und nach kurzem Stehenlassen unter kräftigem Schütteln und Kühlen unter der Wasserleitung mit 50-proz. Natronlauge versetzt, bis das überschüssige Dimethylsulfat zerstört ist. Der 2.3-Dimethoxy-5-benzolazo-benzaldehyd scheidet sich kristallin ab.

Er wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus 50-proz. Äthanol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Rotorangefarbene Blättchen vom Schmp. 97°. Ausb. 9 g (82% d.Th.). Das Produkt ist löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Essigester.

$C_{14}H_{14}O_3N_2$ (270.3) Ber. C 66.65 H 5.22 N 10.36 Gef. C 66.59 H 5.20 N 10.78

Mit Diazomethan verläuft die Methylierung nahezu quantitativ.

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Aus Pyridin/Wasser orangefarbene Kristalle vom Schmp. 231°.

$C_{21}H_{18}O_6N_6$ (450.4) Ber. N 18.65 Gef. N 18.79

2-Phenyl-4-[2-acetoxy-3-methoxy-5-benzolazo-benzal]-oxazolon-(5) (VI): 18 g 2-Hydroxy-3-methoxy-5-benzolazo-benzaldehyd werden mit 10 g wasserfreiem Natriumacetat und 9 g Hippursäure in 100 ccm Acetanhydrid $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrt die klare dunkelrote Lösung zu einem Kristallbrei, der abgesaugt und mit kaltem Methanol gewaschen wird. Aus Eisessig kristallisiert der Stoff in langen verfilzten zitronengelben Nadeln vom Schmp. 167°. Ausb. 22 g (64% d.Th.).

$C_{25}H_{19}O_5N_3$ (441.4) Ber. C 68.02 H 4.34 N 9.52 Gef. C 68.21 H 4.33 N 9.57

α -Benzoylamino-2-hydroxy-3-methoxy-5-benzolazo-zimtsäure: 20 g des oben beschriebenen Azlactons werden in kleinen Anteilen in 1 l schwach siedende 2n NaOH eingetragen. In 45 Min. soll sich alles gelöst haben. (Ein zu langes und starkes Erhitzen ist zu vermeiden!) Die heiße Lösung wird filtriert, der Filtrerrückstand gut ausgewaschen. Das dunkelrote Filtrat wird nach dem Erkalten mit konz. Salzsäure angesäuert. Dabei setzt sich ein röthliches, häufig zu Knollen zusammengeballtes Produkt am Boden ab, das abgesaugt und gut mit Wasser gewaschen wird. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Eisessig unter Kohlezusatz wird ein analysenreines Produkt vom Schmp. 211° erhalten. Die Substanz ist in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln wenig löslich. Ausb. 16 g (81% d.Th.).

$C_{25}H_{21}O_6N_3$ (459.4) Ber. C 65.36 H 4.61 N 9.15 Gef. C 65.23 H 4.48 N 9.03

2-Phenyl-4-[2.3-dimethoxy-5-benzolazo-benzal]-oxazolon-(5): Analog VI werden 2 g 2.3-Dimethoxy-5-benzolazo-benzaldehyd mit 1.6 g Hippursäure und 2 g Natriumacetat in 10 ccm Acetanhydrid 15 Min. erhitzt und aufgearbeitet. Gelbe Nadeln vom Schmp. 177°, schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Ausb. 2.9 g (80% d.Th.).

$C_{24}H_{19}O_4N_3$ (413.4) Ber. C 69.72 H 4.63 N 10.40 Gef. C 69.63 H 4.45 N 10.23

2-Phenyl-4-[3.4.5-trimethoxy-benzal]-oxazolon-(5): 2 g Gallusaldehyd-trimethyläther werden mit 1.8 g Hippursäure und 2 g Natriumacetat in 10 ccm Acetanhydrid auf dem Wasserbad zur völligen Lösung erhitzt, was ca. 20 Min. in Anspruch nimmt. Der gelbe Kristallbrei wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Zitronengelbe Nadelchen vom Schmp. 165°. Ausb. 3 g (87% d.Th.).

$C_{19}H_{17}O_5N$ (339.3) Ber. C 67.26 H 5.05 N 4.13 Gef. C 67.21 H 4.98 N 4.33

2-Phenyl-4-[3.4-dimethoxy-6-nitro-benzal]-oxazolon-(5): Wie vorher aus 4.2 g 6-Nitro-veratrumaldehyd, 3.6 g Hippursäure, 4 g Natriumacetat und 15 ccm Acetanhydrid. Gelbe verfilzte Nadeln (aus Eisessig), Schmp. 222°, schwer löslich in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Ausb. 6.8 g (92% d.Th.).

$C_{18}H_{14}O_6N_2$ (354.3) Ber. C 61.01 H 3.98 N 7.91 Gef. C 61.32 H 4.01 N 7.93

α -Benzoylamino-3.4-dimethoxy-6-nitro-zimtsäure: 5 g des obigen Azlactons werden in 1 l 2n NaOH suspendiert und vorsichtig zum gelinden Sieden erhitzt. Bei auftretendem Ammoniakgeruch muß das Erhitzen sofort abgebrochen werden. Die heiße Lösung wird – gegebenenfalls von nicht umgesetztem Azlacton – filtriert und nach dem Erkalten, unbeschadet des ausgefallenen Natriumsalzes, mit Salzsäure angesäuert. Die ausgeschiedene sehr schwer lösliche Säure kommt aus Alkohol in braungelben Nadeln vom Schmp. 210°. Ausb. 2 g (30% d.Th.).

$C_{18}H_{16}O_7N_2$ (372.3) Ber. N 7.53 Gef. N 7.60

2-Phenyl-4-[2-nitro-3-methoxy-4-acetoxy-benzal]-oxazolone (5): Aus 4 g 2-Nitro-acetyl-vanillin, 3.5 g Hippursäure und 4 g Natriumacetat in 20 ccm Acetanhydrid in üblicher Weise durch 30 Min. langes Erhitzen. Das getrocknete Reaktionsprodukt wird mit Benzol ausgekocht, die Lösung von ungelöstem Natriumacetat abfiltriert und eingengt. Beim Erkalten scheidet sich das Azlacton in orangegelben Blättchen vom Schmp. 169.5° ab. Ausb. 4.8 g (65% d.Th.).

$C_{19}H_{14}O_7N_2$ (382.3) Ber. C 59.69 H 3.69 N 7.33 Gef. C 59.79 H 3.82 N 7.41

3-Methoxy-4-hydroxy-5-benzolazo-benzaldehyd: 15.2 g Vanillin werden in einer Lösung von 12 g NaOH in 250 ccm Wasser aufgelöst. In diese Lösung wird unter gutem Rühren unterhalb von 10° eine Diazoniumsalzlösung – hergestellt aus 9.3 g Anilin, 10 ccm konz. Schwefelsäure und 50 ccm Wasser, sowie 6.9 g Natriumnitrit in 30 ccm Wasser – unter gutem Rühren eingetropf. Gegen Ende des Eintropfens färbt sich die Lösung rot, und nach mehreren Stunden scheidet sich die braune Natriumverbindung des Benzolazo-vanillins ab, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wird. Das mit verdünnter Mineralsäure entstandene Harz wird in Äthanol gelöst, mit Aktivkohle mehrere Stunden gekocht, die Lösung filtriert und mit Wasser versetzt. Dabei scheidet sich eine rote amorphe Substanz ab, die mehrmals aus verd. Methanol umkristallisiert wird. Die Ausbeute an analysenreinem 3-Methoxy-4-hydroxy-5-benzolazo-benzaldehyd ist sehr gering. Violettröte Nadeln vom Schmp. 139°.

$C_{14}H_{12}O_3N_2$ (256.3) Ber. C 65.60 H 4.72 N 10.93 Gef. C 65.93 H 4.88 N 10.72

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Es bildet sich beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Benzolazo-vanillin mit 2-proz. methanol. 2.4-Dinitro-phenylhydrazin-Lösung. Grünbraunes Kristallpulver (aus Pyridin/Wasser), Schmp. 274° (Zers.).

$C_{20}H_{16}O_6N_6$ (436.5) Ber. N 19.25 Gef. N 19.38

Berichtigungen

Jahrg. 89 [1956], Heft 11, S. 2521, 15. Zeile von oben lies:

„*n*-Butanol-Wasser-Benzin (Sdp. 110–120°) = 38:2:60“, statt:

„*n*-Butanol-Wasser-Benzin (Sdp. 110–120°) = 60:2:38“.

R. Kuhn, H. H. Baer, A. Gauhe

Jahrg. 89 [1956], Heft 10, S. 2417, Abbild. 1: Das Maximum der mit b) bezeichneten Kurve liegt bei 277 μ , nicht, wie irrtümlich eingezeichnet, bei 286 μ . Es ist um 10 μ kurzwelliger als das Maximum in Äthanol, wie auch im Text auf Seite 2416 angegeben ist.

G. Hesse, H. Stahl