

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Freiburg i. Br.

Synthese von Dioxyzimaldehyden

Von Kurt Feuerstein

(Eingegangen am 16. Mai 1935)

Bei dem großen Interesse, das die Ligninforscher dem Coniferylaldehyd entgegenbringen, der ja beim Aufbau des Ligninkörpers eine wichtige Rolle spielen soll¹⁾, erschien es nicht unwichtig, auch die anderen Vertreter dieser Körperklasse kennen zu lernen. Während von den Monoxyzimaldehyden alle Isomeren (auch ihre Methyläther) bekannt sind, klaffen auf dem Gebiet der Dioxyzimaldehyde recht erhebliche Lücken. Freie Dioxyzimaldehyde sind bis jetzt nicht dargestellt, wohl aber einige ihrer Methyläther. So wurde der Coniferylaldehyd, den F. Tiemann aus dem Glucosid Coniferin²⁾ erhalten hatte, von Pauly und Wächer³⁾ synthetisiert, ebenso der o-Ferulaaldehyd (2-Oxy-3-methoxyzimaldehyd). Vorliegende Arbeit sollte der Auffindung der übrigen Dioxyaldehyde und ihrer Methyläther dienen, sie mußte jedoch unterbrochen werden; es seien daher einstweilen die Teilresultate mitgeteilt.

Die verbesserte Darstellungsweise⁴⁾ des Coniferylaldehyds läßt sich mit wenig Variation auf die anderen Vertreter dieser empfindlichen ungesättigten Aldehyde übertragen. Es wurden so der 3,4-Dimethoxyzimaldehyd, sowie der 2,3-Dimethoxyzimaldehyd dargestellt, die wie die bereits genannten Oxy-methoxyzimaldehyde alle die gleiche Eigenschaft besitzen, die in der Holz- und Ligninchemie allgemein bekannte Rotfärbung mit Phloroglucin und Benzidin zu geben.

¹⁾ Z. B. P. Klason, Ber. 61, 171 (1928); 63, 912 (1930); 67, 302 (1934).

²⁾ Ber. 18, 3481 (1885).

³⁾ Ber. 56, 603 (1923).

⁴⁾ Pauly u. Feuerstein, Ber. 62, 297 (1929).

Herrn Professor Dr. H. Pauly in Würzburg, in dessen Privatlaboratorium die Versuche zum größten Teil ausgeführt wurden, bin ich für die Unterstützung dieser Arbeit zu warmem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

A. 3,4-Dimethoxyzimtaldehyd

Das Ausgangsmaterial, der Veratrumaldehyd (3,4-Dimethoxybenzaldehyd) wurde durch Methylierung von Vanillin nach H. Decker und O. Koch¹⁾ in befriedigender Ausbeute hergestellt.

Für die Kondensation des Veratrumaldehyds mit Acetaldehyd wurde die beim Coniferylaldehyd angegebene Arbeitsweise²⁾ benutzt. Anfangslösung 48 g Veratrumaldehyd in 400 ccm 50-prozent. Methanol, mit 2 ccm einer 5-prozent. Kalilauge schwach alkalisch gemacht. Temperatur 68—70°. Innerhalb 5 Stdn. wurden verbraucht 205 ccm einer 7,5-prozent. Acetaldehydlösung und 200 Tropfen Kalilauge (5-prozent.).

Nach Erkalten wird mit verd. Essigsäure neutralisiert und erschöpfend mit Benzol ausgezogen, die Lösung über CaCl_2 getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das zurückbleibende orangerote Öl im Vakuum fraktioniert. Unter 7 mm Hg werden bei 152—160° als Vorlauf 30 g nicht umgesetzter Veratrumaldehyd zurückerhalten. Der neue Aldehyd folgt dann zwischen 172° und 180°. (Rückstand war rotes Aldehydharz, in der Kälte glasig erstarrend). Ausbeute an Rohfraktion 15 g. Mit wenig heißem Benzol herausgespült, krystallisieren beim Erkalten 12 g blaßgelbe Nadeln³⁾. Bei der nochmaligen Destillation siedet der Aldehyd unter 3 mm Hg bei 164° und erstarrt sofort in der Vorlage zu einer gelben Krystallmasse. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Benzol schmilzt der Aldehyd bei 83,5° zu einer hellgelben Flüssigkeit.

Er ist wenig löslich in Wasser, gut löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform.

0,1104 g Subst.: 0,2784 g CO_2 , 0,0625 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$ Ber. C 68,82 H 6,30 Gef. C 68,78 H 6,33

¹⁾ Ber. 40, 4794 (1907).

²⁾ Ber. 62, 302 (1929).

³⁾ Die etwas bequemere Kondensation nach Miller u. Kinkelin [Ber. 19, 525 (1886)] gelingt ebenfalls, die Ausbeute ist jedoch schlechter.

Semicarbazon: Ganz schwach gelbe Nadeln aus verd. Methanol. Schmp. 185°.

0,0645 g Subst.: 9,5 ccm N (17°, 743 mm).

$C_{12}H_{15}O_3N_3$ Ber. N 16,87 Gef. N 16,92

Oxim: Farblose Nadeln aus Wasser. Schmelzp. 82°. (Schmelzmischprobe mit Aldehyd 65—68°).

0,0702 g Subst.: 4,2 ccm N (18°, 742 mm).

$C_{11}H_{13}O_3N$ Ber. N 6,76 Gef. N 6,85

Thiosemicarbazon: Aus verd. Alkohol derbe gelbe Blättchen. Schmelzp. 182°.

0,0897 g Subst.: 12,7 ccm N (17°, 743 mm). — 0,1410 g Subst.: 0,1576 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{15}O_2N_3S$ Ber. N 15,84 S 12,09 Gef. N 16,01 S 12,20

Aldazin: In eigelben Blättchen aus viel siedendem Methanol. Schmelzp. 200°.

0,0668 g Subst.: 4,30 ccm N (17°, 743 mm).

$C_{22}H_{24}O_4N_2$ Ber. N 7,38 Gef. N 7,39

Phenylhydrazon: Gelbe Nadeln aus Methanol. Schmelzpunkt 133°.

0,0612 g Subst.: 5,20 ccm N (12°, 751 mm).

$C_{17}H_{15}O_2N_2$ Ber. N 9,93 Gef. N 10,06

Vergleich der Eigenschaften

vom	vom
3,4-Dimethoxybenzaldehyd (Veratrumaldehyd)	3,4-Dimethoxyzimtaldehyd
Farbe: farblos	blaßgelb
Schmp.: 45°, Schmelze farblos	83,5°, Schmelze gelb
Sdp.: 142° ₆ mm Hg	164° ₃ mm Hg
konz. H_2SO_4 : löst zitronengelb	löst rot, bei Erwärmen grün
„ bei H_2O -Zusatz: farblos	tiefblau, dann blaue Flocken
„ HCl : löst blaßgelb	löst rotorange, bei Erwärmen grün
„ bei H_2O -Zusatz: farblos	kobaltblau, dann Flocken
„ HNO_3 : löst gelb	löst gelb, bei Erwärmen rot
„ bei H_2O -Zusatz: dicker, weißer Niederschlag (am Licht gelb)	weißer Niederschlag, am Licht gelb werdend
Benzidinacetat: gelb	tiefrot
Anilinchlorhydrat: blaßgelb	rot
Phloroglucin-Salzsäure: gelb	tiefrot
schwefels. Permanganat: —	sofort entfärbt

B. 2,3-Dimethoxyzimtaldehyd

Durch Methylierung nach der Vorschrift von H. Decker und O. Koch (a. a. O.) läßt sich aus o-Vanillin das Ausgangsmaterial, der o-Veratrumaldehyd leicht darstellen. Diese Methode ist bei größeren Mengen vorteilhafter als die bei diesem Aldehyd von Pauly und Lockemann¹⁾ angewandte.

Zur Kondensation mit Acetaldehyd wurden 48 g o-Aldehyd in 350 ccm 60-prozent. Methanol gelöst und dazu innerhalb 6 Stunden 215 ccm einer 7,5-prozent. Acetaldehydlösung, sowie 110 Tropfen der 5-prozent. Kalilauge zugegeben. Temperatur 70—74°. Nach Erkalten werden im Vakuum 200 ccm abdestilliert, der Rest mit verd. Essigsäure neutralisiert und mit Benzol ausgezogen. Der Benzolauszug wird, nach Trocknen mit CaCl_2 , vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand bei vermindertem Druck fraktioniert. Bei 14 mm Hg destillieren von 135—145° 12 g Ausgangsmaterial, bei 176—186° 18 g des neuen Aldehyds. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus heißem Benzol zeigt das Produkt den Schmp. 77,5°, die darnach erfolgte Destillation ergibt bei 5 mm Hg als Sdp. 160 bis 161°. Eine anschließende mehrmalige Umkrystallisation aus Benzol verändert den Schmelzpunkt nicht mehr. Lange farblose Nadeln, schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol und leicht löslich in Äther, Benzol, Toluol.

0,1120 g Subst.: 0,2331 g CO_2 , 0,0635 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_8$ Ber. C 68,82 H 6,30 Gef. C 69,09 H 6,34

Semicarbazon: Blaßgelbe Nadeln aus verd. Methanol. Schmp. 198°.

0,0524 g Subst.: 7,60 ccm N (16°, 755 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_8\text{N}_3$ Ber. N 16,87 Gef. N 17,02

Oxim: Farblose Nadeln verd. Alkohol. Schmp. 115°.

0,0544 g Subst.: 3,20 ccm N (16°, 755 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_8\text{N}$ Ber. N 6,76 Gef. N 6,90

Thiosemicarbazon: Cremefarbige Nadeln aus Methanol. Schmp. 200°.

0,0561 g Subst.: 7,60 ccm N (16°, 755 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_8\text{N}_3\text{S}$ Ber. N 15,84 Gef. N 15,90

¹⁾ Ann. Chem. 383, 317 (1911).

Aldazin: Eidottergelbe Blättchen aus viel Äthanol;
Schmp. 182,5°.

0,0527 g Subst.: 3,35 ccm N (16°, 755 mm).

$C_{22}H_{24}O_4N_2$ Ber. N 7,38 Gef. N 7,45

Phenylhydrazon: Braungelbe Nadeln aus verd. Methanol;
Schmp. 134°.

0,0618 g Subst.: 5,30 ccm N (16°, 755 mm).

$C_{17}H_{18}O_2N_2$ Ber. N 9,93 Gef. N 10,06

Vergleich der Eigenschaften

vom	vom
2,3-Dimethoxybenzaldehyd (o-Veratrumaldehyd)	2,3-Dimethoxyzimtaldehyd
Schmp.: 54°	77,5°
Sdp.: 136° ₁₁ mm	160° ₅ mm
konz. H_2SN_4 : orange	dunkelrot, beim Erwärmen grün
„ bei H_2O -Zusatz: farblos	dunkelblaue Flocken
„ HCl: gelb	tiefgelb
„ bei H_2O -Zusatz: farblos	blaue Flocken
„ HNO_3 : blaßgelb	tiefgelb
„ bei H_2O -Zusatz: dicker, weißer Niederschlag	dicker, weißer Niederschlag, am Licht nicht gelb werdend
Benzidinetat: orangegelb	rotbraun
Anilin-chlorhydrat: blaßgelb	tiefgelb
Phloroglucin-Salzsäure: gelb	tiefrot
schwefels. Permanganat: —	sofort entfärbt
Ferrichlorid: gelbgrün	tiefgelb