

Notiz über *p*-Methoxysalicylaldehyd

von

P. Friedlaender.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. November 1909.)

Vor längerer Zeit beschrieben Ferd. Tiemann und F. Parrisius¹ eine Verbindung, die sie in kleiner Menge bei der Einwirkung von Chloroform auf eine stark alkalische Lösung von Monomethylresorcin, in etwas größerer (40%) bei der Methylierung von Resorcinaldehyd (2·4-Dioxybenzaldehyd) mit Kali und Jodmethyl erhalten hatten, und machten für dieselbe die Konstitution eines *p*-Methoxysalicylaldehyds wahrscheinlich. Nach ihren Angaben bildet derselbe weiße glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 62 bis 63°, welche sehr leicht veränderlich sind und selbst beim Trocknen im luftverdünnten Raume ein wenig verharzen. Er ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, besitzt einen äußerst charakteristischen, angenehmen, etwas an Vanillin erinnernden aromatischen Geruch, färbt sich in verdünnter alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid intensiv rotviolett und gibt in ammoniakalischer Lösung mit Blei-, Kupfer- und Silbersalzen Niederschläge.

Eine Verbindung, für welche infolge ihrer Entstehung durch Spaltung des 4-Methoxybenzol-2-indolindigos (aus Resorcinomomethyläther und Isatinchlorid) die gleiche Konstitution angenommen wurde, erhielten vor kurzem P. Friedlaender und R. Schuloff² und vermuteten trotz verschiedener Differenzen eine Identität mit dem Tiemann-Parrisius'schen Aldehyd ohne Angabe näherer experimenteller Daten.

¹ Berichte d. Deutsch. chem. Ges., XIII (1880), 2366.

² Monatsh. f. Chem. 29, 387.

Die Analyse des aus 4-Methoxybenzol-2-indolindigo erhaltenen Aldehyds bestätigte die früher ausgesprochene Ansicht.

0·2005 g Substanz lieferten 0·4653 g CO₂ und 0·0947 g H₂O.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für C ₈ H ₈ O ₃ |
|---------|----------|---|
| C | 63·30 | 63·16 |
| H | 5·26 | 5·25 |

Löslichkeitsverhältnisse, Geruch und Farbenreaktion des Aldehyds mit Eisenchlorid sind bereits angegeben. Zur weiteren Charakterisierung wurden folgende Derivate dargestellt:

Hydrazon C₆H₃(OH)(OCH₃)CH = N—NH·C₆H₅ scheidet sich beim Erwärmen essigsaurer Lösungen des Aldehyds mit Phenylhydrazin krystallisiert ab und wird aus verdünntem Alkohol in schwachgelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 138° erhalten.

0·1632 g Substanz lieferten 0·4135 g CO₂ und 0·0867 g H₂O.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₂ |
|---------|----------|--|
| C | 69·10 | 69·42 |
| H .. | 5·90 | 5·79 |

Oxim C₆H₃(OH)(OCH₃)CH = N·OH. Scheidet sich beim Erwärmen wässriger Lösungen des Aldehyds mit salzsaurem Hydroxylamin und essigsauerm Natron in glänzenden Blättchen aus, die in kaltem Wasser schwer, in heißem ziemlich leicht löslich sind. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung etwas bläulich violett als die des Aldehyds. Schmelzpunkt 138°.

Aldazin C₆H₃OH(OCH₃)CH = N—NCHC₆H₃(OH)(OCH₃). Sehr schwer lösliche grünlichgelbe Kryställchen aus Eisessig vom Schmelzpunkt 220°.

Genau die gleichen Verbindungen wurden nun aus dem Aldehyd erhalten, der sich durch Methylieren von Resorcin-aldehyd gewinnen läßt, und auch der auf diesem Wege dargestellte Aldehyd zeigte denselben Schmelzpunkt 41° wie der aus Methoxybenzolindigo. Allerdings ist es notwendig, zur

Erzielung eines reinen Produkts und einer besseren Ausbeute die Vorschrift von Tiemann und Parrisius etwas zu modifizieren. Man verfährt am besten in der Weise, daß man Resorcin-aldehyd und Dimethylsulfat in etwas Methylalkohol löst und durch allmählichen Zusatz von konzentrierter Sodalösung in der Wärme alkalisch macht. Der fast ausschließlich entstehende *p*-Methoxysalicylaldehyd wird durch einmalige Destillation mit Wasserdampf gleich rein erhalten und hält sich auch bei ein-jährigem Aufbewahren unverändert.

Die Angaben von Tiemann und Parrisius müssen daher nach dem Vorstehenden etwas korrigiert werden.

Vor kurzem haben E. Goulding und R. G. Pelly¹ aus der Wurzel von *Chlorocodon whiteii* durch Wasserdampfdestillation einen Aldehyd von der Zusammensetzung des Vanillins isoliert, der einen charakteristischen, an Vanille und Heliotrop erinnernden Geruch besitzt, ammoniakalische Silberlösung reduziert und durch Eisenchlorid in verdünnter alkoholischer Lösung rot bis purpurbraun gefärbt wird. Seine Konstitution zu ermitteln gelang ihnen vorläufig nicht. Vergleicht man indessen die von ihnen angegebenen Daten mit denen des reinen *p*-Methoxysalicylaldehyds, so kann über die Identität kein Zweifel bestehen.

| | Schmelzpunkt | |
|--------------------|-----------------|-------------------------|
| | aus Chlorocodon | aus Methoxybenzolindigo |
| Aldehyd | 41 bis 42° | 41° |
| Hydrazon | 137 bis 138° | 138° |
| Oxim | 138° | 138° |

Eine dem *p*-Methoxysalicylaldehyd sehr nahestehende Verbindung, das *p*-Methoxy-*o*-oxyacetophenon, das sogenannte Päonol, wurde bekanntlich schon vor längerer Zeit von Nagagosi Nagai² in der Wurzel von *Paeonia montan* nachgewiesen.

¹ Proc. chem. soc., 24, 62.

² Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 24, 2847.