

Die Synthese des Sinapins

Von
Ernst Späth

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Mai 1920)

Allgemeines.

Die schon im Altertum als Arzneimittel und als Gewürz geschätzten Samen des schwarzen und weißen Senfs (*Brassica nigra* und *Sinapis alba*) enthalten eine Reihe von wirksamen Stoffen, welche ihre heutige Anwendung als officinelle Produkte in den verschiedenen Ländern rechtfertigen. Aus den Samen des schwarzen Senfs ist von Gadamer¹ ein alkaloidartiger Stoff, das Sinapin, und ein Senföglukosid, das Sinigrin, isoliert worden. Im weißen Senfsamen befindet sich nach den Untersuchungen desselben Forschers kein Sinapin, sondern das Glukosid Sinalbin, das aber nach Will und Laubenheimer² durch das im Senf enthaltene Ferment Myrosin in saures schwefelsaures Sinapin, Sinalbinsenföl und Zucker zerfällt.

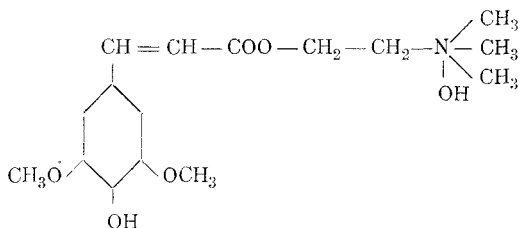
Das Sinapin ist in unreiner Form schon lange bekannt gewesen, doch erst 1852 von Babo und Hirschbrunn³ als Rhodanid rein dargestellt, genauer untersucht und erkannt worden, daß dasselbe beim Erhitzen mit Barytflauge in

¹ J. Gadamer, Arch. d. Pharm., 235, 93 (1897).

² Will und Laubenheimer, Ann. d. Chem., 199, 162 (1879).

³ v. Babo und Hirschbrunn, Ann. d. Chem., 84, 10 (1852).

Sinapinsäure $C_{11}H_{12}O_5$, Cholin $C_5H_{15}O_2N$ und Rhodanwasserstoff zerfällt. Hieraus war ersichtlich, daß das Sinapin als Sinapinsäureester des Cholins aufzufassen sei. 1897 unterzog J. Gadamer¹ das Sinapin einer gründlichen Untersuchung, bestimmte die Konstitution der Sinapinsäure als 3, 5-Dimethoxy, 4-Oxyzimtsäure und stellte für das Sinapin folgende Formel auf:



Das Sinapin ist also eine quarternäre Base, doch nur in Form seiner Salze isolierbar und beständig.

Ich habe nun versucht, eine Verbindung der angegebenen Konstitution synthetisch darzustellen und mit dem natürlichen Sinapin zu vergleichen. Von den durch alkalische Spaltung entstehenden Abbauprodukten des Sinapins, Cholin und Sinapinsäure, ist bekanntlich das erstere eine leicht darstellbare Substanz, während die Sinapinsäure wegen der Schwierigkeit der Beschaffung des zur Synthese erforderlichen Syringaaldehyds bisher nur mühsam gewonnen werden konnte.² Demnach war zur Durchführung der Synthese des Sinapins zunächst eine bequeme Darstellung der Sinapinsäure aufzufinden und dann mit dieser Säure die alkoholische Hydroxylgruppe des Cholins zu verestern.

Nach einer Reihe vergeblicher Versuche in verschiedenen Richtungen gelang es mir schließlich, Syringaaldehyd und damit auch Sinapinsäure auf folgendem Wege zu erhalten: Die durch Methylieren von Gallussäure³ mittels Dimethylsulfat

¹ J. Gadamer, l. c.; ferner Ber. Deutsch. chem. Ges., 30, 2330 (1897).

² Graebe und Martz, Ber. Deutsch. chem. Ges., 36, 1031 (1903); Mauthner, Ann. d. Chem., 395, 278 (1912).

³ Späth, Mon. f. Chem., 40, 140 (1919).

und Ätznatron leicht darstellbare Trimethylgallussäure geht beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure unter Entmethylierung der mittelständigen Methoxylgruppe in 3, 5-Dimethoxy-4-Oxybenzoesäure (Syringasäure)¹ über, aus der durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäthylester und Natronlauge die Carbäthoxysyringasäure² entsteht. Das daraus leicht gewinnbare Carbäthoxysyringasäurechlorid gibt nach dem allgemeinen Verfahren von Rosenmund³ mittels Wasserstoff und Palladium-Bariumsulfat Carbäthoxysyringaaldehyd, der beim Verseifen mit Ätznatron im Vakuum quantitativ Syringaaldehyd lieferte. Bei der Überführung in die entsprechende Zimtsäure, wofür ich Carbäthoxysyringaaldehyd benützte, gab die Synthese von Perkin mittels Natriumazetat und Essigsäureanhydrid nur schlechte Resultate, die Methode von Claisen hingegen, der Aldehyd und Essigester mittels Natrium kondensiert, lieferte kaum merkliche Mengen Zimtsäure. Indes führte der Umweg über die Malonsäure, dessen Methylengruppe mit Aldehyden ungemein leicht reagiert, zum Ziel. Carbäthoxysyringaaldehyd gab beim Erhitzen mit Malonsäure und Eisessig in bester Ausbeute eine Benzalmalonsäure, aus der bei kurzem Erhitzen auf 220 bis 230° im Vakuum unter Kohlendioxidabspaltung Carbäthoxysinapinsäure und durch nachfolgendes Verseifen mit Ätznatron im Vakuum Sinapinsäure erhalten wurde, die mit der aus natürlichem Sinapin hergestellten identisch war. Die Ausbeuten sind durchwegs sehr gute.

Als zweite Aufgabe blieb die Veresterung der alkoholischen Hydroxylgruppe des Cholins durch Sinapinsäure.

Die gewöhnlichen Veresterungsmethoden versagten: So war ein Arbeiten mit sinapinsauren Salzen nicht gut möglich, weil diese Stoffe sich leicht zersetzten, wie schon v. Babo und Hirschbrunn⁴ festgestellt hatten. Beim Versuch, aus sinapinsaurem Natrium sinapinsaures Silber abzuschneiden, bekam ich sofort kolloidales Silber. Auch der Gedanke, die

¹ Graebe und Martz, *Ann. d. Chem.*, *340*, 220 (1905).

² R. Lepsius, *Ann. d. Chem.*, *406*, 17 (1914).

³ Rosenmund, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, *51*, 585 (1918).

⁴ Babo und Hirschbrunn, *Ann. d. Chem.*, *84*, 21 (1852).

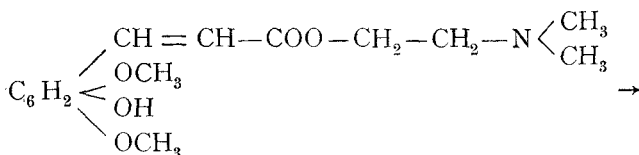
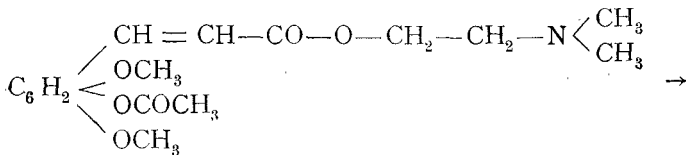
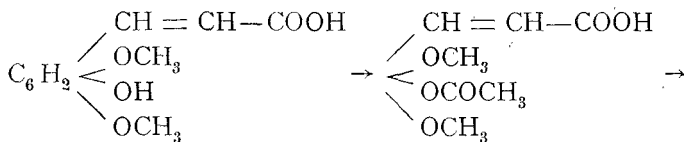
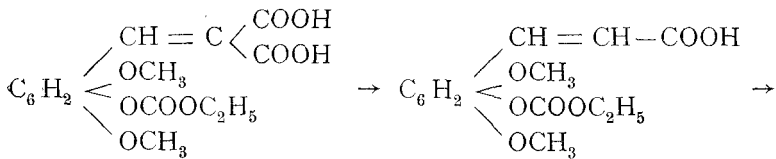
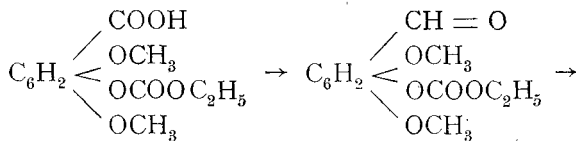
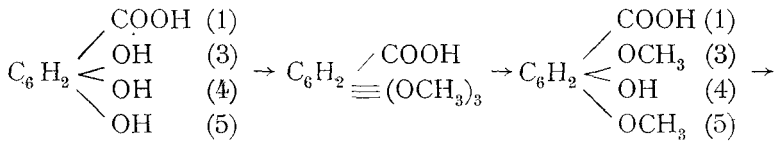
Verbindung $\text{CH}_2(\text{Hal})-\overset{*}{\text{C}}\text{H}_2-\text{N}\equiv\underset{\text{Hal}}{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ mit Sinapinsäure

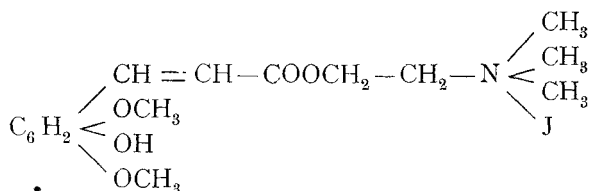
zu vereinigen, war nicht durchführbar, weil das Halogenatom * nur geringe Beweglichkeit besitzt. Erhitzen von Cholinchlorid mit Sinapinsäure und einer Spur Wasser gab sowohl für sich als auch bei Anwesenheit von etwas Salzsäure keine Einwirkung. Ebenso wenig gelang es, Azetylsinapinsäurechlorid mit Cholin entsprechend der Schotten-Baumann'schen Reaktion zu verbinden.

Nun haben Dennstedt und Zimmermann¹ gefunden, daß Verbindungen mit einer alkoholischen Hydroxylgruppe durch Benzoylchlorid bei Anwesenheit von tertiären Aminen leicht benzoyliert werden können. Eine sinngemäße Anwendung dieser Methode führte zum erwünschten Resultat. Als Alkoholkomponente verwendete ich wegen der wenig erfreulichen Löslichkeitsverhältnisse nicht Cholin, sondern Oxäthyl-dimethylamin, $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, welches als tertiäres Amin die Azylierung seiner eigenen alkoholischen Hydroxylgruppe günstig beeinflussen mußte. Da die Sinapinsäure eine freie phenolische Hydroxylgruppe enthält, war die Überführung in das für die Reaktion erforderliche Säurechlorid nur so möglich, daß die Hydroxylgruppe vorher durch eine wieder abspaltbare Azylgruppe geschützt wurde. Zunächst wollte ich den Carbäthoxyrest verwenden, der sich von der Darstellung der Sinapinsäure her in der Carbäthoxysinapinsäure befand. Da sich jedoch zeigte, daß im vorliegenden Fall die Azetylgruppe leichter abgespalten wird als die Carbäthoxygruppe und dieses Verhalten bei der Verseifung des intermediär entstehenden Azylaminoesters wegen der Möglichkeit der vollständigen Spaltung des Sinapinkomplexes wichtig erschien, verseifte ich die Carbäthoxysinapinsäure zur Sinapinsäure und überführte dieselbe in die Azetylsinapinsäure. Bei der hierauf vorgenommenen Umsetzung des Azetylsinapinsäurechlorids mit Oxäthyl-dimethylamin entstand ziemlich

¹ Dennstedt und Zimmermann, Ber. Deutsch. chem. Ges., 19, 75 (1886).

glatt der β -Dimethylaminoäthylester der Azetylsinapinsäure, dessen Azetylgruppe beim Schütteln der ätherischen Lösung mit eiskalter fünfprozentiger Natronlauge abgespalten werden konnte. Durch Anlagerung von Jodmethyl an den so entstandenen Sinapinsäureester des Oxäthylidimethylamins bildete sich quantitativ ein quarternäres Jodid, welchem auf Grund der nachstehenden Reaktionsfolge die von Gadamer für das Sinapin aufgestellte Konstitution zukommen mußte.





Das so erhaltene quarternäre Jodid war ebenso wie das daraus hergestellte Rhodanid und das saure Sulfat in allen Eigenschaften übereinstimmend mit den entsprechenden Salzen des natürlichen aus schwarzem Senf gewonnenen Sinapins. Durch die vorgenommene Synthese ist auch die von Gadamer angegebene Konstitution des Sinapins bestätigt.

Auffällig ist die intensive Gelbfärbung, die beim Hinzufügen von alkalischen Reagentien zu einem in Wasser gelösten Sinapinsalz selbst bei großer Verdünnung erhalten wird.¹ Die Annahme, daß hierbei eine Umlagerung etwa in einen chinoiden Körper eintritt, mußte aufgegeben werden, als ich das Verhalten anderer ähnlich gebauter Substanzen gegen Laugen in Betracht zog. Während Pyrogallol, 1, 3-Dimethyläther, Syringasäure, ihr Aldehyd, Carbäthoxysinapinsäure, 4-Carbäthoxy, 3, 5-Dimethoxybenzalmalonsäure durch verdünnte Lauge kaum merklich gefärbt wurden, erhielt ich durch Lösen mittels Kalilauge bei reiner Sinapinsäure bereits eine schwache doch merkliche Gelbfärbung, hingegen eine starke gelbe Farbe beim Sinapinsäureäthylester, beim Sinapinsäuredimethylaminoäthylester und bei Sinapinsalzen.

Eine Erklärung dieses Verhaltens ergibt sich aus dem Umstand, daß die Absorptionsbanden des im Ultraviolett absorbierenden Benzols durch verschiedene Substituenten gegen Rot verschoben werden, wie es bekanntlich bei vielen Benzolabkömmlingen an ihren Schwingungskurven ersichtlich ist. Durch fortgesetzte Verschiebung der Absorptionsbanden gegen Rot fallen dieselben schließlich in den sichtbaren Teil des Spektrums und lassen den Körper auch für das Auge farbig erscheinen. In den hier beschriebenen Verbindungen verschieben nach Rot entsprechend den Messungen von

¹ Gadamer. Arch. d. Pharm., 235, 97 (1897).

Baly, Hartley, Ley und anderen Forschern folgende Reste: Die phenolische Hydroxylgruppe besonders nach erfolgter Salzbildung, ferner der Rest $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$, der vor allem in Parastellung zur Hydroxylgruppe eine günstige Wirkung besitzt. Daß die Sinapinsäure in alkalischer Lösung eine viel schwächere Gelbfärbung erzeugt als der Äthylester, ergibt sich nach der Arbeit von Baly und K. Schäfer¹ aus dem Umstande, daß durch die Veresterung der Carboxylgruppe das Carbonyl des Restes $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{O}$



ungesättigter und daher für die Farbbildung geeigneter wird als der $-\text{C}=\text{O}$ Rest der freien Carboxylgruppe. Es wäre von Interesse, bei den hier beschriebenen Verbindungen die allmähliche Verschiebung der Absorptionsbanden in den sichtbaren Teil des Spektrums infolge Einführung von Substituenten durch Bestimmung der Schwingungskurven messend zu verfolgen.

Experimentelles.²

Darstellung der Sinapinsäure.

Zunächst wurde Trimethylgallussäure nach den Angaben von Ernst Späth³ hergestellt und nach Graebe und Martz⁴ in 3,5-Dimethylgallussäure übergeführt. Gemäß den Resultaten von Lepsius⁵ erhielt ich daraus leicht Carbäthoxysyringasäure und dessen Säurechlorid, das nach dem Rosenmundschen Verfahren⁶ in den entsprechenden Aldehyd übergeführt wurde.

3 Portionen von je 12 g bei 100° getrockneter Carbäthoxysyringasäure vom Schmelzpunkte 180° wurden mit 20 cm³ wasserfreiem Toluol übergossen, 9·3 g gepulvertes

¹ Baly und Schäfer, Journ. Chem. Soc., 93, 1806.

² Zum Teil mitbearbeitet von Gertrude Gibian.

³ Späth, Mon. f. Chem., 40, 140 (1919).

⁴ Graebe und Martz, Ann. d. Chem., 340, 220 (1905).

⁵ Lepsius, Ann. d. Chem., 406, 17 (1814).

⁶ Rosenmund, l. c.

Phosphorpentachlorid hinzugegeben und schwach erwärmt. Unter Chlorwasserstoffentwicklung ging allmählich alles in Lösung. Nun wurden die Phosphorchloride und das Toluol im Vakuum abdestilliert, einige Minuten auf 110° erhitzt und nach neuerlichem Hinzufügen von 20 cm^3 wasserfreiem Toluol nochmals im Vakuum eingedampft, um so die letzten Reste der Phosphorchloride zu entfernen. Der zurückbleibende ölige Rückstand, der das schon von Lepsius erhaltene Carbäthoxysyringensäurechlorid enthalten mußte, wurde ohne weitere Reinigung mit 45 cm^3 wasserfreiem Toluol gelöst, 5 g fünfprozentiges Palladium-Bariumsulfat hinzugegeben, im Paraffinbade auf 120 bis 125° erhitzt und gut gereinigter Wasserstoff solange durchgeleitet, bis am Kühlerende kein Chlorwasserstoff mehr entwich. Die von den drei Partien gewonnenen Lösungen wurden in einer Schüttelflasche mit einer Mischung von 90 g Natriumbisulfit in 300 cm^3 Wasser $1\frac{1}{2}$ Stunden auf der Maschine geschüttelt, dann abgesaugt, die wässrige Lösung vom Toluol getrennt und durch ein genäßtes Filter gegossen. Hierauf wurde in einem Rundkolben mit dem $1\frac{1}{2}$ fachen der berechneten Menge konzentrierter Salzsäure versetzt und unter mäßigem Erwärmen solange evakuiert, bis die gesamte schwefelige Säure entfernt war. Der hierbei ausfallende rein weiße Aldehyd wog $16\cdot5\text{ g}$ und schmolz nach kurzem Trocknen am Wasserbade bei 98 bis 99° , nach dem Umlösen aus Alkohol und Wasser bei 100 bis 101° . Die Analyse stimmt auf den erwarteten Carbäthoxysyringaldehyd.

$0\cdot1774\text{ g}$ Substanz gaben $0\cdot3686\text{ g}$ CO_2 und $0\cdot0911\text{ g}$ H_2O . Gef. C $56\cdot68$, H $5\cdot75\%$. Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_6$ C $56\cdot68$, H $5\cdot55\%$.

Durch fünfminutenlanges Erhitzen von $0\cdot3\text{ g}$ dieses Aldehyds mit der doppelten der berechneten Menge n.-NaOH im Vakuum und nachfolgendes Ansäuern erhielt ich in fast quantitativer Ausbeute den schwach gelb gefärbten Syringaldehyd vom Schmelzpunkte 112 bis 113° .¹ Dieser Körper gab beim Methylieren mit Dimethylsulfat und Ätznatron den schon früher dargestellten Trimethylgallusaldehyd.

¹ Graebe und Martz, l. c.; Mauthner, l. c.

Zur Kondensation des Carbäthoxysyringaaldehyds mit Malonsäure wurden 8·9 g des Aldehyds mit 18 g Malonsäure und 18 g Eisessig 16 Stunden am kochenden Wasserbade erhitzt, wobei der größte Teil des Reaktionsproduktes als weiße Krystallmasse sich ausschied.

Nun wurde Wasser hinzugefügt, das abgeschiedene Produkt in kaltem Kaliumbikarbonat gelöst und das klare Filtrat schwach angesäuert, wobei die 4-Carbäthoxy, 3, 5-Dimethoxybenzalmalonsäure als weißes Krystallpulver vom Schmelz- und Zersetzungspunkte 214 bis 216° sich ausschied. Durch Umlösen aus heißem wässrigem Alkohol stieg der Zersetzungspunkt, der von der Geschwindigkeit des Erhitzens etwas abhängt, auf 216 bis 217°. Die Ausbeute war 90⁰/₀ der berechneten.

0·12285 g Substanz gaben 0·2394 g CO₂ und 0·0554 g H₂O. Gef. C 53·15, H 5·05⁰/₀, ber. für C₁₅H₁₆O₉ C 52·90, H 4·74⁰/₀.

Zur Darstellung der entsprechenden Zimtsäure wurden Mengen von je 1 g der 4-Carbäthoxy, 3, 5-Dimethoxybenzalmalonsäure in einem Rundkölbchen in Verbindung mit der gut wirkenden Pumpe 2 bis 3 Minuten im Metallbade auf 220 bis 230° erhitzt, wobei die lebhaft entwickelte Kohlendioxidentwicklung vorüber war. Die so gebildete Carbäthoxysinapinsäure erstarrte sogleich krystallinisch und schmolz nach dem Umlösen aus wenig Äthylalkohol unter Versetzen mit Wasser bei 174°.

0·1555 g Substanz gaben 0·3223 g CO₂ und 0·0686 g H₂O. Gef. C 56·55, H 4·94⁰/₀. Ber. für C₁₄H₁₆O₇ C 56·74, H 5·44⁰/₀.

Die Ausbeuten waren sehr gute. Die noch hergestellten Portionen an roher Carbäthoxysinapinsäure wurden nicht weiter gereinigt, sondern sogleich zu Sinapinsäure verseift. Man gibt in das Rundkölbchen, in welchem die Kohlensäureabspaltung vorgenommen worden war, 20 cm³ n.-Natronlauge, verschließt mit einem weichen mit Hahn versehenen Kautschukstöpsel, evakuiert und erhitzt am Wasserbade, bis die gesamte Säure gelöst ist und setzt hierauf das Erhitzen noch etwa 3 bis 4 Minuten fort. Nun wird gekühlt, Luft

eingelassen, rasch filtriert und angesäuert. Es fielen 0·79 g, d. i. 90 Prozent der für 4-Carbäthoxy, 3, 5-Dimethoxybenzalmalonsäure berechneten Menge fast reiner Sinapinsäure vom Schmelzpunkte 188 bis 190° aus. Durch Umlösen aus heißem Wasser stieg der Schmelzpunkt, der stets unter Bläschenbildung erfolgte, auf 190 bis 191°, während Gadamer den Schmelzpunkt der aus natürlichem Sinapin erhaltenen Sinapinsäure zu 191 bis 192° fand. Der Mischschmelzpunkt von natürlicher und synthetischer Sinapinsäure lag bei 190 bis 191°. Löst man gleiche Teile natürlicher und synthetischer Sinapinsäure auf einen Objektträger nebeneinander in wenig heißem Wasser und läßt erkalten, so erscheinen unter dem Mikroskop die Krystalle der beiden Sinapinsäuren von gleicher Form zumeist X-förmig angeordnet.

Der krystallwasserhältige Äthylester der synthetischen Sinapinsäure schmilzt ebenso wie der der natürlichen, welchen J. Gadamer¹ herstellte, bei 80° und wird beim Stehen über Schwefelsäure im Vakuum unter Wasserabgabe weich.

Veresterung des Oxäthylmethylamins durch Sinapinsäure.

Zu diesem Zwecke wurde vorerst Sinapinsäure in Azetylsinapinsäure übergeführt. Leichter als nach Gadamer geschieht diese Umwandlung auf folgende Weise:

3·8 g synthetische Sinapinsäure, welche bei 100° im Vakuum getrocknet worden war, wurden mit 8 cm³ Essigsäureanhydrid und 1 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure vermischt. Unter Erwärmen ging die Sinapinsäure in Lösung. Nach einiger Zeit schied sich Azetylsinapinsäure aus und schließlich erstarrte das Ganze. Nach 6 Stunden wurde mit Wasser gut verrührt, dann abgesaugt, zuerst im Vakuum und schließlich bei 100° im Vakuum getrocknet, wobei das Produkt vollkommen geruchlos wurde. Der weiße, etwas rötlich angefärbte rohe Körper schmolz übereinstimmend mit den Angaben J. Gadamer's über aus natürlicher Sinapinsäure hergestellter Azetylsinapinsäure bei 180 bis 186°. Durch Lösen mit wenig Essigester und fraktionierte Fällung

¹ Arch. d. Pharm., 235, 103 (1897).

mit Petroläther stieg der Schmelzpunkt des nun rein weißen Körpers auf 188 bis 193°, blieb aber noch immer unscharf. Der Mischschmelzpunkt von Azetylsinapinsäuren, die teils aus synthetischer teils aus natürlicher Sinapinsäure hergestellt worden waren, gaben keine Depression. Die Ausbeute war quantitativ.

Zur Darstellung des Säurechlorids wurden 1·12 g längere Zeit bei 100° im Vakuum getrockneter Azetylsinapinsäure mit 15 cm³ wasserfreiem Toluol übergossen und 1·5 g Phosphor-pentachlorid hinzugefügt und schwach erwärmt. Nach dem Lösen wurde niedrig siedender Petroläther hinzugegeben und evakuiert, bis sich reichlich schöne weiße Kryställchen abschieden, die nach dem Absaugen, Waschen mit Petroläther und Trocknen im Vakuum bei 142 bis 144° schmolzen. Die Chlorbestimmung stimmt auf Azetylsinapinsäurechlorid.

0·1295 g wurden in verdünnter reiner Natronlauge eingetragen, nach dem Lösen noch einige Zeit stehen gelassen und dann mit verdünnter Salpetersäure die Sinapinsäure, die als solche identifiziert wurde, ausgefällt. Im Filtrat wurde Chlor wie gewöhnlich bestimmt. Gef. AgCl 0·0639 g, d. i. 12·20%. Ber. für C₁₃H₁₃O₅Cl Cl 12·46%.

0·69 g des reinen Azetylsinapinsäurechlorids wurde in 1·5 g Oxäthyl-dimethylamin¹ eingetragen, wobei unter Erwärmung Umsetzung eintrat. Das in Wasser gelöste Reaktionsgemisch wurde mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Der nach dem Abdestillieren des Äthers bleibende ölige Rückstand wurde zur Entfernung von noch beigemengtem Oxäthyl-dimethylamin längere Zeit auf 80° im Vakuum erwärmt. Das 0·49 g schwere Reaktionsprodukt war schließlich glasig erstarrt, schwach gelblich gefärbt und zeigte keine Neigung zu krystallisieren. Die Verbindung wurde als Goldsalz analysiert. Zur Darstellung desselben wurden 0·23 g des Aminoesters in 15 cm³ verdünnter Salzsäure gelöst, von einer geringen Trübung abfiltriert und dann 0·32 g Natriumgoldchlorid hinzugefügt. Hierbei fiel eine gelbe amorphe, zu einem harzigen Klumpen sich vereinigende Masse aus. Nach dem Trocknen im Vakuum war es ein sprödes bräunliches Harz.

¹ Knorr und Matthes, Ber. Deutsch. chem. Ges., 34, 3483 (1901).

0·08765 g gaben beim Verglühen 0·0250 g Gold. Gef. Au 28·520%, Ber. für $C_{17}H_{23}O_6N \cdot HAuCl_4 \cdot H_2O$ 28·360% Au.

Diese Verbindung ist jedenfalls noch nicht rein.

Die zuletzt beschriebenen zwei Substanzen wurden zur Durchführung der Analyse dargestellt. Für die Weiterverarbeitung der Azetylsinapinsäure zum Sinapin wurde in folgender vereinfachter Weise gearbeitet.

Das aus 3·8 g trockener Azetylsinapinsäure, 3·1 g Phosphorpentachlorid in 30 cm^3 Toluol durch Erwärmen hergestellte Azetylsinapinsäurechlorid wurde im Vakuum bei 60 bis 80° vom Toluol und den Phosphorchloriden befreit, dann in 20 cm^3 wasserfreiem Toluol gelöst und 5 g wasserfreies Oxäthylidimethylamin hinzugefügt, wobei unter ziemlicher Erwärmung Umsetzung eintrat. Das nach 12 Stunden mit Wasser versetzte Reaktionsprodukt wurde in einem Scheidetrichter gebracht und mit Äther nachgewaschen. Nun wurde in folgender Weise der Azetylrest abgespalten, ohne größere Mengen des gesuchten Esters zu verseifen. In den Scheidetrichter wurden Eisstückchen gegeben und hierauf 100 cm^3 fünfprozentige Natronlauge, die auf 0° abgekühlt worden war, hinzugefügt. Nun wurde der evakuierte Scheidetrichter 5 Minuten lang kräftig geschüttelt, wobei teilweise Abspaltung der Azetylgruppe des Aminoesters eintrat und das Reaktionsprodukt mit intensiv gelber Farbe in Lösung ging. Die wässrige Lösung wurde abgetrennt, zur Abbindung des freien Ätznatrons mit 20 g fein gepulvertem Kaliumbikarbonat versetzt und mit Äther erschöpfend ausgezogen. Die ätherische Lösung gab beim Abdestillieren ein gelbes Krystallpulver. Jene Äther-Toluollösung, welche das azetylhältige Rohprodukt enthalten hatte, wurde nun in eben beschriebener Weise so oft mit eiskalter fünfprozentiger Natronlauge behandelt, bis die beim Versetzen mit Kaliumbikarbonat erhaltene Lösung beim Ausäthern keinen merklichen Rückstand mehr gab. Die beim Abdampfen der ätherischen Lösungen erhaltenen gelben Krystalle sind der gesuchte Oxäthylidimethylaminoester der Sinapinsäure. Die Ausbeute ist 2·4 g, d. i. 61 Prozent der für die verwendete Sinapinsäure berechneten Menge. Der Schmelzpunkt des rohen Körpers lag bei etwa 95°, stieg

aber durch Schmelzen im Vakuum bei 130° und Erstarrenlassen auf 126 bis 127°. Durch Lösen in wenig heißem Chloroform und Versetzen mit Äther, in welchem der krystallisierte Körper schwer löslich ist, erhielt ich gelbliche Kryställchen vom Schmelzpunkte 127·5 bis 128·5°. Die Analysen stimmen auf den erwarteten Sinapinsäureester des Oxäthyl dimethylamins.

0·1587 g gaben bei der Verbrennung 0·3538 g CO₂ und 0·1029 g H₂O.

0·2487 g gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas 11·6 cm³ Stickstoff bei 16° und 752 mm. Gef. I. C 60·82, H 7·26. II. N 5·36⁰/₀. Ber. für C₁₅H₂₁O₅N C 60·99, H 7·17, N 4·74⁰/₀.

Die Anwesenheit eines freien phenolischen Hydroxyls ist daraus ersichtlich, daß der Körper in verdünnter Natronlauge leicht löslich ist.

Synthetisches Sinapin.

1·6 g des vorher erhaltenen Dimethylaminoäthylester der Sinapinsäure wurden zur Überführung in synthetisches Sinapinjodid in wenig säurefreiem Chloroform gelöst und überschüssiges Jodmethyl hinzugefügt. Sogleich schied sich eine harzige, bald krystallinisch erstarrende Masse aus und nach einigen Stunden war die Umsetzung vollendet. Der durch langsames Abdunsten erhaltene Rückstand wurde in heißem Wasser gelöst, filtriert und mit Jodkalilösung versetzt. Die beim Erkalten reichlich ausgeschiedenen Krystalle wogen wasserfrei 2·32 g, demnach ist die Ausbeute 98 Prozent der berechneten. Das Rohprodukt schmolz bei 183 bis 185°, doch stieg der Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umlösen aus wenig Wasser auf 185 bis 186°. Das natürliche Sinapinjodid, das J. Gadamer¹ aus dem sauren Sulfat des Sinapins herstellte, schmilzt nach den Angaben dieses Forschers bei 178 bis 179°. Ich fand indes für das natürliche Sinapinjodid, das ich wie folgt darstellte, den Schmelzpunkt 185 bis 186°. Das aus schwarzem Senf hergestellte Sinapinrhodanid ist im Wasser schwerer löslich als Sinapinjodid. Nun wird aber

¹ l. c.

die Löslichkeit des letzteren Körpers in Wasser bei Anwesenheit von Jodkalium so gering, daß aus einer heißen Lösung von Sinapinrhodanid nach Zusatz von Jodkali sofort reines Sinapinjodid sich ausscheidet, das denselben Schmelzpunkt hat wie der von mir synthetisch erhaltene Körper und auch nach dem Vermischen beider Substanzen bei 185 bis 186° schmolz. Das Gemisch von natürlichem Sinapinjodid und natürlichem Sinapinrhodanid schmolz bei 158 bis 164°. Die Analyse des synthetisch erhaltenen Jodids stimmt mit den Resultaten Gadamer's überein.

0·2738 *g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·1471 *g* AgJ. Gef. J 29·04%, ber. für $C_{16}H_{24}O_5NJ$ 29·03% J.

0·3261 *g* Substanz, die bei 100° getrocknet worden war, nahmen nach längerem Liegen an der Luft 0·0392 *g* Wasser auf und blieben dann gewichtskonstant. Bei nachfolgendem Erhitzen auf 100° wurden wieder 0·3261 *g* wasserfreie Substanz erhalten. Die Wasseraufnahme und Abgabe beträgt 10·77% auf wasserhältiger Substanz berechnet. Für $C_{16}H_{24}O_5NJ \cdot 3 H_2O$ berechnet sich eine Gewichtsabnahme von 11·01%.

Auch J. Gadamer findet beim natürlichen Sinapinjodid 3 Moleküle Krystallwasser, die leicht abgegeben werden.

Aus dem synthetischen Sinapinjodid erhält man in quantitativer Ausbeute das Rhodanid, wenn man eine heiße Lösung des Jodids mit konzentrierter Rhodanammonlösung versetzt, wobei nach kurzem Stehen die Lösung infolge Abscheidung des voluminösen Sinapinrhodanids erstarrte. Nun wurde abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet. Der Schmelzpunkt des so gewonnenen Körpers liegt bei 180 bis 181°, den Schmelzpunkt des natürlichen Sinapinrhodanids fand ich bei derselben Temperatur, also nur 2° höher als Gadamer.

0·1844 *g* wasserfreie Substanz nahmen beim Liegen an der Luft 0·0086 *g* Wasser auf und gaben dieselbe Menge wieder bei 100° ab.

0·1708 *g* gaben 0·3496 *g* CO_2 und 0·1000 *g* H_2O .

0·1844 *g* wasserfreies Salz gaben 0·0862 *g* AgCNS. Gef. I. Wasseraufnahme und Abgabe 4·66% der wasserhältigen Substanz, während sich für $C_{17}H_{24}O_5N_2S \cdot H_2O$ 4·66% berechnet. Gef. II. C 55·84, H 6·55, CNS 16·35%. Ber. für $C_{17}H_{24}O_5N_2S$ C 55·40, H 6·57, CNS 15·77%.

Löst man auf einem Objektträger nebeneinander synthetisches und natürliches Sinapinrhodanid in wenig heißem Wasser und läßt erkalten, so erscheinen in beiden Fällen gleichartig ausgebildete meist zu Büscheln vereinigte Nadeln. Natürliches und synthetisches Sinapinrhodanid sind schwach gelblich gefärbte Substanzen.

Aus dem Rhodanid gewann ich endlich nach Babo und Hirschbrunn¹ das saure Sinapinsulfat, das mit dem natürlichen von Gadamer genauer untersuchten Körper identisch war. Dies zeigte sowohl der Vergleich unter dem Mikroskop, die Schmelzpunkte und die Analysen. Der Schmelzpunkt des synthetischen Körpers lag bei 190 bis 191°. Bei derselben Temperatur schmolz auch das natürliche saure Sulfat und das Gemisch beider Substanzen.

- 0·2720 *g* krystallwasserhaltige Substanz gaben beim Trocknen bei 100° 0·0219 *g* Gewichtsverlust.
- 0·2501 *g* der krystallwasserhaltigen Substanz gaben nach Zusatz von 5·8 *cm*³ KOH (1 *cm*³ enthielt 0·00555 *g* KOH) gerade Eintritt der Gelbfärbung. Gef. I. 8·050/10 H₂O, II. 0·0322 *g* KOH. Ber. für C₁₆H₂₄O₅N·HSO₄·2 H₂O 8·130/10 H₂O, 0·0316 *g* KOH.

Gadamer fand beim natürlichen Körper ebenfalls 2 Moleküle Krystallwasser, gibt aber den Schmelzpunkt etwas tiefer 186 bis 188° an.

Je $\frac{1}{10\,000}$ Mol Syringaaldehyd, Carbäthoxysinapinsäure, 4-Carbäthoxy, 3, 5-Dimethoxybenzalmalonsäure, Sinapinsäure, Sinapinsäureäthylester, ferner der Dimethylaminoäthylester der Sinapinsäure und Sinapinrhodanid wurden mit je 50 *cm*³ destilliertem Wasser übergossen und je 1 *cm*³ n.-Natronlauge hinzugefügt. Die drei ersten Substanzen wurden farblos gelöst, die Sinapinsäure schwach gelblich, die drei letzten Stoffe aber intensiv gelb.

¹ L. c.