

Ausbeute sehr gering. Die wäßrige Lösung der Säure färbt sich mit Ferrichlorid grün.

0.2366 g Sbst. verloren, bis zur Gewichtskonstanz über Schwefelsäure und Ätzkali getrocknet, 0.0122 g H₂O. — 0.3634 g Sbst. verloren, bis zur Gewichtskonstanz über Schwefelsäure und Ätzkali getrocknet, 0.018 g H₂O.

Ber. $\frac{1}{2}$ H₂O 5.08. Gef. $\frac{1}{2}$ H₂O 5.15, 4.95.

Analyse der wasserhaltigen Säure:

0.1584 g Sbst.: 0.316 g CO₂, 0.0684 g H₂O.

C₁₆H₁₈O₉. Ber. C 54.2, H 5.1.

Gef. » 54.4, » 4.8.

Die wasserfreie 2.3-Dioxy-phenylessigsäure schmilzt, vorsichtig erhitzt, bei 103—104°.

0.1018 g Sbst.: 0.2134 g CO₂, 0.0416 g H₂O. — 0.222 g Sbst.: 0.466 g CO₂, 0.0974 g H₂O.

C₈H₈O₄. Ber. C 57.14, H 4.76.

Gef. » 57.17, 57.25, » 4.54, 4.87.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Bern, Universitätslaboratorium.

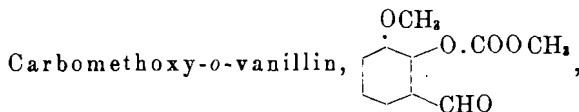
127. W. Mosimann und J. Tambor:

Beiträge zur Kenntnis des *o*-Vanillins.

(Eingegangen am 26. April 1916.)

Den zahlreichen Derivaten des *o*-Vanillins, die z. B. durch die Arbeiten von F. Noelting¹⁾, H. Pauly²⁾, E. Rupp³⁾ in den letzten Jahren bekannt wurden, fügen wir einige neue hinzu. Bei den Versuchen zur Synthese des 2.3-Dioxy-acetophenons⁴⁾ und der 2.3-Dioxy-phenylessigsäure kamen wir zu folgenden Verbindungen.

Nach E. Fischers⁵⁾ Verfahren entsteht das



wenn man eine gut gekühlte Lösung von 5 g *o*-Vanillin (1 Mol.) in 64 ccm *n*-Natronlauge (2 Mol.) allmählich mit 3.8 g chlorkohlensaurem Methyl (1.1 Mol.) versetzt. Man säuert sofort mit verdünnter Salzsäure an, und es scheidet sich ein schweres Öl ab, das, von der Flüssigkeit möglichst getrennt und mit Schwefelkohlenstoff verrieben, bald fest wird.

¹⁾ C. 1910, I 1880.

²⁾ B. 43, 1813 [1910].

³⁾ C. 1915, I 529.

⁴⁾ H. v. Krannichfeldt, B. 46, 4017 [1913].

⁵⁾ B. 41, 2877 [1908].

Aus Aceton krystallisiert das Carbomethoxy-*o*-vanillin in weißen, mikroskopisch kleinen Täfelchen, die bei 59° unter Zersetzung schmelzen.

0.1556 g Subst.: 0.3266 g CO₂, 0.0678 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₃. Ber. C 57.14, H 4.76.

Gef. » 57.24, » 4.84.

o-Homo-veratrol, C₆H₃(CH₃)(OCH₃)₂ 1:2:3, erhielten wir nach der Methode von E. Clemmensen¹⁾, indem wir eine alkoholische Lösung des *o*-Veratrumaldehyds mit amalgamiertem Zink und roher Salzsäure über Nacht erhitzen.

Das *o*-Homo-veratrol siedet unter 18 mm Druck bei 92—93° und ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Öl von aromatischem Geruch; es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure farblos auf; nach einigem Stehen wird die Lösung rosarot.

0.1444 g Subst.: 0.3756 g CO₂, 0.1036 g H₂O.

C₉H₁₂O₂. Ber. C 71.05, H 7.89.

Gef. » 70.94, » 7.97.

2.3-Dimethoxy-1-äthyl-benzol, C₆H₃.C₂H₅(OCH₃)₂ 1:2:3.

Aus dem 2.3-Dimethoxy-acetophenon²⁾ nach Clemmensen erhalten; das Reduktionsprodukt wurde aus der sauren Lösung direkt durch mehrfaches Extrahieren mit Äther isoliert. Das 2.3-Dimethoxy-1-äthylbenzol ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruche, die unter 19 mm Druck bei 95—96° siedet.

0.1635 g Subst.: 0.4333 g CO₂, 0.1236 g H₂O.

C₁₀H₁₄O₂. Ber. C 72.29, H 8.43.

Gef. » 72.27, » 8.39.

In genau derselben Weise entsteht aus dem 2.3-Dioxy-acetophenon das

2.3-Dioxy-1-äthyl-benzol.

Es ist ein schweres, farbloses, lichtbrechendes Öl, das unter 15 mm Druck bei 130—131° siedet und sich in reiner Kalilauge mit grüner Farbe auflöst.

0.1468 g Subst.: 0.3734 g CO₂, 0.0975 g H₂O.

C₈H₁₀O₂. Ber. C 69.57, H 7.25.

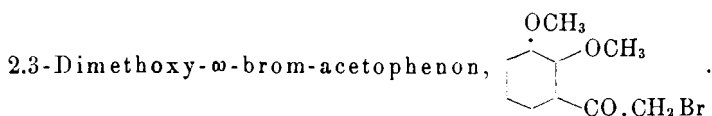
Gef. » 69.37, » 7.38.

Die beiden letzten Verbindungen wurden von Hrn. Dr. E. Rosselet dargestellt und analysiert.

Bromiert man das 2.3-Dimethoxy-acetophenon³⁾, in Chloroform gelöst, in direktem Sonnenlichte mit 2 oder 4 Atomen Brom, so treten 1 bzw. 2 Bromatome in die Seitenkette ein.

¹⁾ B. 47, 61 [1914]. ²⁾ H. v. Krannichfeldt, B. 46, 4016 [1913].

³⁾ H. v. Krannichfeldt, B. 46, 4017 [1913].

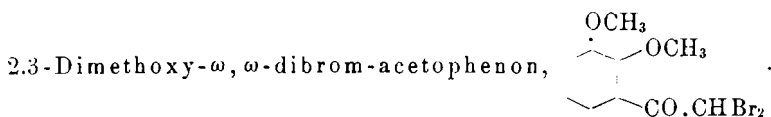


Aus Alkohol weiße, schön ausgebildete Prismen vom Schmp. 53—54°. Die stark zum Niesen reizende Verbindung löst sich in reiner konzentrierter Schwefelsäure orangerot; die Lösung entfärbt sich beim Stehen nur ganz wenig.

0.1544 g Sbst.: 0.262 g CO₂, 0.0592 g H₂O.

C₁₀H₁₁O₃Br. Ber. C 46.33, H 4.25.

Gef. » 46.28, » 4.26.



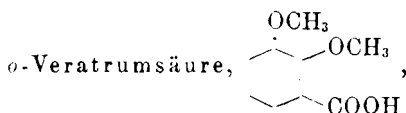
Aus Alkohol weiße, hexagonale Tafeln und abgestumpfte Pyramiden, die bei 67—68° schmelzen. Sie lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure orangerot; bei längerem Stehen wird die Lösung völlig entfärbt.

0.165 g Sbst.: 0.2158 g CO₂, 0.0462 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₃Br₂. Ber. C 35.5, H 2.96.

Gef. » 35.67, » 3.11.

In beiden Bromprodukten steht das Halogen in der Seitenkette, denn beide liefern, mit Kaliumpermanganat oxydiert, die bei 122° schmelzende



die aus Benzol-Petroläther in sehr schönen, weißen Nadeln krystallisiert.

0.2151 g Sbst.: 0.4693 g CO₂, 0.1068 g H₂O.

C₉H₁₀O₄. Ber. C 59.23, H 5.49.

Gef. » 59.50, » 5.56.

Unter den gleichen Bedingungen bromierten wir das 2.3-Diacetoxy-acetophenon¹⁾ und erhielten ohne Schwierigkeit das

2.3-Diacetoxy- ω -brom-acetophenon.

Krystallisiert aus Alkohol in weißen Nadelchen vom Schmp. 97—98° und reizt heftig zum Husten.

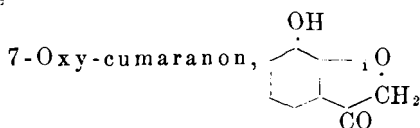
0.125 g Sbst.: 0.21 g CO₂, 0.0404 g H₂O.

C₁₂H₁₁O₅Br. Ber. C 45.71, H 3.49.

Gef. » 45.84, » 3.58.

¹⁾ B. 46, 4018 [1913].

Die Stellung des Halogens in der Seitenkette haben wir durch die Überführung in das



bewiesen.

Wir kochten das rohe Bromprodukt mit Wasser und überschüssiger Kreide 3—4 Stunden auf dem Wasserbade, salzten das Filtrat aus und extrahierten mit Äther. Der nach dem Verdunsten des Äthers bleibende Rückstand wurde mit wenig kaltem Äther digeriert, um Schmier zu entfernen. Sollte das Rohprodukt nicht fest werden, so behandelt man es wiederholt mit Schwefelkohlenstoff und vertreibt diesen durch Absaugen im Vakuum. Das 7-Oxy-cumaranon krystallisiert aus Essigester-Ligroin in braunen, derben Krystallen, die bei 184° unter Zersetzung schmelzen. Es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber, in verdünnter Natronlauge mit weinroter Farbe auf. Die Ausbeute ist schlecht.

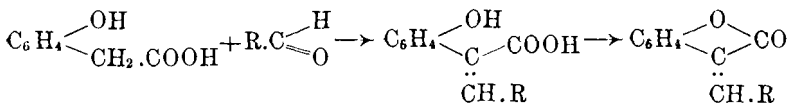
0.12 g Sbst.: 0.2831 g CO₂, 0.047 g H₂O.

C₈H₆O₃. Ber. C 64.00, H 4.00.

Gef. » 64.32, » 4.35.

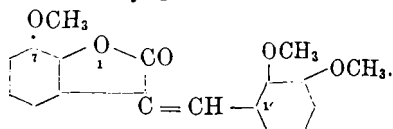
Versuche zur Darstellung hydroxylierter Oxindogenide schlugen fehl, da die Kondensationsprodukte des 7-Oxy-cumaranons mit aromatischen Aldehyden keine Neigung zur Krystallisation zeigten.

v. Kostanecki und Zuperfein¹⁾ erhielten beim Erhitzen der drei isomeren Methoxy-benzaldehyde mit *o*-oxy-phenylessigsäurem Natrium und Acetanhydrid die entsprechenden Methoxy-2-oxy-stilben- α -carbonsäuren und das zugehörige Iso-oxindogenid nach folgendem Schema:



Vom 7-Methoxy-isocumaranon²⁾ ausgehend, stellten wir durch Kondensation desselben mit aromatischen Aldehyden in beiden Kernen substituierte Iso-oxindogenide dar, die sich von dem von Kostanecki erhaltenen Benzal-isocumaranon ableiten.

7.2'.3'-Trimethoxy-[benzal-3-isocumaranon],



¹⁾ B. 42, 834 [1909].

²⁾ Siehe voranstehende Abhandlung.

Molekulare Mengen von 7-Methoxy-isocumaranon und *o*-Veratrum-aldehyd werden in wenig Alkohol gelöst und in der Kälte mit 3 Tropfen 20-prozentiger Natronlauge versetzt.

Die Lösung wird in Eis gestellt; das Kondensationsprodukt scheidet sich bald als gelbes Pulver ab.

Aus Toluol umkrystallisiert, bildet es gelbe Nadelchen vom Schmp. 183—184°. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit gelber Farbe auf, während das 2'-Methoxy-benzal-isocumaranon¹⁾ eine orange Farbe gibt.

0.1562 g Sbst.: 0.3952 g CO₂, 0.0762 g H₂O.

C₁₈H₁₆O₅. Ber. C 69.23, H 5.13.

Gef. » 69.00, » 5.42.

Das *o*-Vanillin, mit 7-Methoxy-isocumaranon gepaart, liefert nur unerquickliche Produkte, mit Acet-*o*-vanillin hingegen geht die Kondensation nach der angegebenen Methode glatt vor sich.

7.3'-Dimethoxy-2'-acetoxy-[benzal-3-isocumaranon].

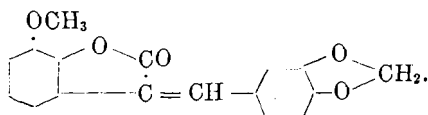
Aus verdünntem Alkohol hellgelbe Blättchen, die bei 136—137° schmelzen. Mit konzentrierter Schwefelsäure betupft, werden die Kristalle orangerot; die Lösung in Schwefelsäure ist dunkelgelb.

0.126 g Sbst.: 0.3104 g CO₂, 0.0546 g H₂O.

C₁₉H₁₆O₆. Ber. C 67.06, H 4.71.

Gef. » 67.19, » 4.81.

7-Methoxy-3'.4'-methylenedioxy-[benzal-3-isocumaranon],



Aus verdünntem Alkohol und dann aus Benzol umkrystallisiert, erhält man das Kondensationsprodukt in gelben, mikroskopisch kleinen Prismen vom Schmp. 185°, die sich in konzentrierter Schwefelsäure orangerot auflösen.

0.119 g Sbst.: 0.301 g CO₂, 0.0436 g H₂O.

C₁₇H₁₂O₅. Ber. C 68.92, H 4.05.

Gef. » 68.98, » 4.07.

Bern, Universitätslaboratorium.

¹⁾ B. 42, 836 [1909].