

Die Assoziationswärme in Chloroform als Lösungsmittel scheint gegenüber den Benzol-Werten etwas niedriger zu liegen, doch stimmen die Werte hier untereinander nicht so gut überein. Immerhin liegen die Abweichungen von $Q_{60/80^\circ}$ und $Q_{40/60^\circ}$ vom Mittelwert noch innerhalb der angegebenen Fehlergrenze, so daß von einer direkten Discrepanz noch nicht gesprochen werden kann. Dieses Ergebnis dürfte vielmehr der derzeitigen Genauigkeit der Methode entsprechen.

Zusammenfassung

Die neue osmotische Methode zur Bestimmung des Molekulargewichtes einer gelösten Substanz aus der Dampfdruckerniedrigung des Lösungsmittels entspricht in der erreichten Meßgenauigkeit etwa der kryoskopischen Methode und übertrifft die ebullioskopische Methode. Das Verfahren ist infolge des Zwanges zur Entlüftung des Lösungsmittels und des Arbeits unter streng isothermen Bedingungen zur allgemeinen Verwendung für Molekulargewichtsbestimmungen zu umständlich. Dagegen eignet es sich gut für spezielle Untersuchungen, die die Anschaffung einer komplizierteren Apparatur rechtfertigen. Die Hauptvorteile gegenüber anderen Verfahren liegen:

1. In der erreichten Meßgenauigkeit von etwa $1/5000$ der molaren Dampfdruckerniedrigung.
2. In der großen Auswahl der Lösungsmittel, von deren Schmelz- und auch Siedepunkt man weitgehend unabhängig ist. Auch mit hygroskopischen oder gegen Luftsauerstoff empfindlichen Lösungsmitteln kann man infolge der vollständig abgeschlossenen Apparatur ohne besondere Zusatzmaßnahmen arbeiten.
3. In der Möglichkeit der Variation der Versuchstemperatur.
4. In der außerordentlich einfachen Versuchsführung, die es gestattet, Reihenversuche durchzuführen.

9. Karl Freudenberg und Rösel Dillenburg: Coniferylaldehyd und Sinapinalkohol

[Aus dem Chemischen Institut der Universität und dem Forschungsinstitut für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide, Heidelberg]

(Eingegangen am 8. Juli 1950)

Eine ergiebige Synthese des Coniferylaldehyds wird beschrieben. Der Sinapinalkohol, das Aglykon des Glucosids Syringin, wurde synthetisch bereitet.

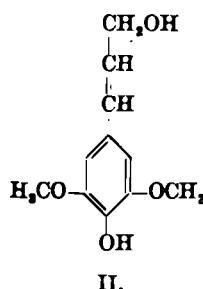
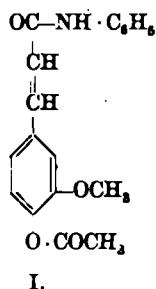
Die Synthese des Coniferylaldehyds von H. Pauly und K. Feuerstein¹⁾ geht vom Methoxymethyl-vanillin aus, das mit Acetaldehyd kondensiert und durch Säure von der Methoxymethyl-Gruppe befreit wird. Die Ausbeute beträgt nach unseren Erfahrungen 10–20 %. Wir gehen von Acetylferulasäure-anilid (I)²⁾ aus, das aus Vanillin über Ferulasäure, Acetylferulasäure und ihr Chlorid oder durch Kondensation von Vanillin mit Malonanil-säure und anschließende Acetylierung gewonnen wird. Das Anilid wird nach A. Sonn und E. Müller³⁾ über das Imidchlorid mit Zinn (II)-chlorid in

¹⁾ B. 56, 609 [1923].

²⁾ S. Kobayashi, Scient. Papers Inst. physical Chem. Res. 6, 185 [1927] (C. 1928 I, 1030). ³⁾ B. 52, 1927 [1919].

ätherischem Chlorwasserstoff zum Aldehyd reduziert, der als Natriumsalz isoliert wird.

Der Sinapinalkohol (II) wurde aus Acetylsinapinsäure-äthylester mit Lithiumaluminiumhydrid hergestellt. Er ist eine schön kristallisierende, sehr



empfindliche Substanz vom Schmp. 63–65°. Bei dem Versuche, ihn aus seinem Glucosid Syringin mit Emulsin zu gewinnen, werden neben öligen Stoffen Umwandlungsprodukte erhalten, und zwar ein in Alkali mit gelber Farbe lösliches, das ungefähr bei 170° schmilzt, und ein in Alkali unlösliches, dimeres Dehydrierungsprodukt vom Schmp. 174–176°⁴⁾). Auch H. Pauly und L. Strassberger⁵⁾ scheinen bei der Spaltung mit Emulsin keinen reinen Sinapinalkohol erhalten zu haben.

Beschreibung der Versuche

Coniferylaldehyd

Ferulasäure: Zur Abkürzung des Verfahrens von F. Vorsatz⁶⁾ werden Vanillin und Malonsäure in Pyridin i. Ggw. von wenig Anilin bei 60° gehalten, bis die Kohlen-dioxyd-Entwicklung aufhört (6–8 Stdn.).

Acetylferulasäure-chlorid schmilzt bei 138°, das **Acetylferulasäure-anilid** (I) höher als in der Literatur angegeben, nämlich bei 152–154°.

Acetylferulasäure-phenyl-imidchlorid: 10 g gut getrocknetes Acetylferulasäure-anilid (1 Mol.) werden in 100 ccm trockenem Toluol suspendiert. Dazu gibt man 7 g gepulvertes Phosphorpentachlorid (1.1 Mol.) und kocht unter Feuchtigkeitsausschluß ½ Stde. unter Rückfluß. Unter starker Chlorwasserstoff-Entwicklung geht alles mit gelber Farbe in Lösung. Das Toluol und das bei der Reaktion entstandene Phosphoroxychlorid werden i. Vak. abdestilliert. Das Acetylferulasäure-phenyl-imidchlorid bleibt gelb kristallisiert zurück; das rohe Chlorid wird weiterverarbeitet.

Coniferylaldehyd: Das für die Reduktion des Imidchlorids erforderliche wasserfreie Zinn(II)-chlorid bereitet man nach H. Stephen⁷⁾ durch Entwässerung des käuflichen kristallisierten Zinn(II)-chlorids mit Essigsäureanhydrid.

20 g wasserfreies Zinn(II)-chlorid werden in 200 ccm absol. Äther suspendiert; Chlorwasserstoff wird eingeleitet, bis alles gelöst ist. Die trübe Lösung wird in eine dickwandige Glasflasche filtriert. Zu der klaren Lösung fügt man die Lösung des aus 10 g Acetylferulasäure-anilid bereiteten Imidchlorids, das man mit 30–40 ccm trockenem Chloroform aus dem Kolben herausgefiltert hat. Man schüttelt die Flasche, die zunächst (um einen Überdruck zu vermeiden) mit einem mit Calciumchlorid-Rohr versehenen Gummistopfen verschlossen ist, und läßt stehen. Nach wenigen Minuten fällt ein kristalliner gelber Niederschlag aus, der sich aber bis zum andern Tag wieder löst. Die Lösung hat sich jetzt in zwei Schich-

⁴⁾ Nach Versuchen von Hrn. R. Kraft.

⁵⁾ B. 62, 2283 [1929].

⁶⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 253, 285 [1936].

⁷⁾ Journ. chem. Soc. London 1930, 2786.

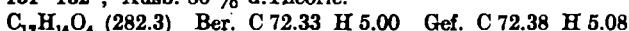
ten geteilt, eine dunkelrote schwerere Schicht und eine hellgelbe obere Schicht. Aus der dunkleren scheidet sich das Zinndoppelsalz des Reduktionsproduktes in gelborangefarbenen Kristallen aus. Bis zum nächsten Tag ist die dunklere Schicht durchkristallisiert. Es empfiehlt sich aber die Lösung zur völligen Abscheidung des Zinnsalzes einige Tage stehen zu lassen. Dann wird das Zinnsalz abgesaugt, mit etwas Äther nachgewaschen und auf Ton getrocknet.

Zur Zerlegung werden 10 g Zinnsalz mit 200 ccm 20-proz. Natriumhydrogensulfatlauge aufgekocht. Nach wenigen Minuten hat sich alles mit gelber Farbe gelöst. Dann trübt sich die Lösung. Man verdünnt auf das doppelte Volumen mit Wasser, gibt Tierkohle zu und kocht, bis der Geruch nach Schwefeldioxyd verschwunden ist; die Lösung reagiert jetzt neutral. Man saugt von basischem Zinnsalz und Tierkohle ab und läßt das klare, farblose Filtrat in das gleiche Volumen konz. Natronlauge einlaufen. Das Natriumsalz des Coniferylaldehyds scheidet sich sofort gelb kristallin aus. Nach mehrstündigem Stehenlassen wird abgesaugt, mit etwas Benzol nachgewaschen und auf Ton getrocknet; Ausb. 4.5–5 g. Das Natriumsalz übergießt man mit wenig verd. Salzsäure. Der Coniferylaldehyd scheidet sich zunächst ölig ab, wird aber nach kurzem Stehen kristallin. Zur Vervollständigung der Abscheidung läßt man einige Stunden stehen, saugt ab und trocknet auf Ton. Man löst das Rohprodukt in wenig Benzol, kocht mit Tierkohle auf und filtriert. Das Filtrat verdunstet man vorsichtig im Vakuum. Nach kurzer Zeit kristallisiert der Coniferylaldehyd in feinen hellgelben, häufig zu Drusen angeordneten Nadelchen aus; Schmp. 84°.

Acetat des Coniferylaldehyds: 2 g Coniferylaldehyd läßt man mit einem Gemisch von 4 ccm Essigsäureanhydrid und 6 ccm Pyridin über Nacht stehen. Beim Eingießen in Wasser fällt das Acetat aus. Es wird aus verd. Methanol umkristallisiert. Farblose Nadelchen vom Schmp. 102–103°; Ausb. 90% d.Theorie.



Benzoat des Coniferylaldehyds: 2 g Coniferylaldehyd werden in verd. Natronlauge gelöst. Dazu gibt man 2 ccm Benzoylchlorid und schüttelt kräftig durch; das Reaktionsprodukt ballt sich zusammen. Man läßt über Nacht stehen, saugt ab, wäscht zunächst mit verd. Natronlauge und dann mit Wasser. Aus Methanol lange weiße Nadeln vom Schmp. 131–132°; Ausb. 80 % d.Theorie.



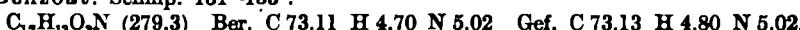
In Zusammenhang mit der vorstehenden Synthese wurden verschiedene Derivate der Ferulasäureriehe hergestellt.

Ferulasäure-nitril: Die Vorschrift von J. A. McRae und W. H. Vinig⁸⁾ wurde abgeändert. 50 g der α -Cyan-ferulasäure werden mit 20 ccm Chinolin in 100 ccm Cyclohexanol unter Rückfluß 1–2 Stdn. gekocht, bis die Gasentwicklung aufhört. Beim Eintragen in stark gekühlte Natronlauge fällt das Natriumsalz in gelben Kristallen aus; Schmp. des Nitrils 112°.

Acetat: Schmp. 102–103°.



Benzoat: Schmp. 151–153°.



Acetyl-dihydroferulasäure-nitril⁹⁾ wurde mit Pyridin und Acetanhydrid bereitet; Schmp. 82°.



Benzoat: Schmp. 123–124°.



Sinapinalkohol (II)

Sinapsäure¹⁰⁾: Der benötigte Syringaldehyd kann nach J. A. Pearl¹⁰⁾ oder nach F. Mauthner¹¹⁾ hergestellt werden. 5 g Syringaldehyd werden mit 7.5 g

⁸⁾ Canadian Journ. Res. 6, 409 [1932] (C. 1932 II, 856).

⁹⁾ E. Späth, Monatsh. Chem. 41, 280 [1920]. ¹⁰⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 70, 1746 [1948].

¹¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 142, 29 [1935]; vergl. E. Späth, Monatsh. Chem. 41, 273 [1920].

Malonsäure, 15 ccm Pyridin und 0.5 ccm Anilin auf 60° erwärmt, bis die Kohlendioxyd-Entwicklung — nach 2—3 Stdn. — beendet ist. Beim Eingießen in verd. Salzsäure fällt die Sinapinsäure als gelber kristalliner Niederschlag aus; Rohausb. 5—5.5 g (80% d. Th.). Die Säure kann mit geringen Verlusten aus Methanol umkristallisiert werden; Schmp. 192°. Es ist empfehlenswert, bei der Kondensation kleine Ansätze zu machen, bei größeren sinkt die Ausbeute.

Acetyl-sinapinsäure⁹⁾: 100 g trockene Sinapinsäure werden mit 200 ccm Essigsäureanhydrid und 300 ccm Pyridin 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Anschließend wird das Überschüss. Pyridin-Essigsäureanhydrid-Gemisch i. Vak. abdestilliert. Die Acetyl-sinapinsäure bleibt kristallisiert zurück.

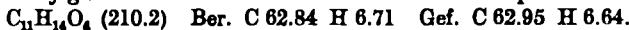
Acetyl-sinapinsäure-chlorid¹⁰⁾ wird aus der rohen, noch Pyridinacetat enthaltenden Säure gewonnen¹¹⁾. Das Thionylchlorid wird vorher über Leinöl destilliert.

Acetyl-sinapinsäure-äthylester: Man kocht das aus 100 g Sinapinsäure erhaltenen rohe Acetyl-sinapinsäure-chlorid mit einem Überschuß an absol. Äthanol einige Stdn. unter Rückfluß. Dann wird der überschüss. Alkohol i. Vak. abdestilliert. Der Ester bleibt als dunkler Sirup zurück. Um ihn zur Kristallisation zu bringen, muß man nachacetylieren. Man übergießt zu diesem Zweck den Rückstand mit 100 ccm Essigsäureanhydrid und 150 ccm Pyridin und läßt über Nacht stehen. Beim Eingießen in Wasser fällt der Acetyl-sinapinsäure-äthylester kristallin aus. Er wird aus Äthanol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 116—118°; Ausb. 80—90% d. Theorie.



Sinapinalkohol (II): Die Reduktion wird in einer Stickstoffatmosphäre in einem 2 l-Kolben mit Thermometer, Stickstoffeinleitungsrohr und Tropftrichter durchgeführt. Der Kolben trägt außerdem einen Claisen-Aufsatz für Rührer und Rückflußkübler. Unter gleichzeitigem Einleiten von Stickstoff gibt man zunächst die trübe Lösung von 3 g Lithiumaluminiumhydrid in 500 ccm absol. Äther in den Kolben und kühlt auf —15°. Unter Turbinieren läßt man im Laufe von 2 Stdn. die Lösung von 8 g Acetyl-sinapinsäure-äthylester in 800 ccm absol. Äther zutropfen. Das Doppelsalz des Reduktionsproduktes fällt als gelber Niederschlag aus. Die Temperatur darf —10° nicht überschreiten. Nachdem alles zugetropft ist, röhrt man noch 2 Stdn. weiter und läßt schließlich das Reaktionsgemisch über Nacht bei Zimmertemperatur stehen.

Zur Zersetzung des Doppelsalzes läßt man im Stickstoffstrom unter Turbinieren 200 ccm Wasser zutropfen. Weitere 100 ccm Wasser verwendet man zum Nachspülen. Nach einer Stunde saugt man möglichst rasch ab und trennt die farblose Äther-Lösung von der gelben alkal. Lösung des Sinapinalkohols. Die Lösung des Sinapinalkohols wird dreimal mit je 100 ccm Äther durchgeschüttelt. In die alkalische mit Äther überschichtete Lösung wird Kohlendioxyd bis zur Entfärbung (pH 7—8) eingeleitet. Man kann auch den Alkohol mit Ammoniumcarbonat in Freiheit setzen¹²⁾. Nach dem Trennen der beiden Schichten wird die äther. Lösung des Sinapinalkohols mit Natriumsulfat getrocknet. Dann engt man auf ein kleines Volumen ein und versetzt bis zur Trübung mit Petroläther. Wenn möglich wird mit einigen Kristallchen angeimpft. Bei 3—4° beginnt nach einigen Stunden die Kristallisation und ist nach 8—14 Tagen beendet. Ein Teil bleibt immer ölig, wie Allen und Byers das auch für den Coniferylalkohol beschreiben. Das Präparat wird scharf abgepreßt (300 Atm.) und kann aus wenig Äther + Petroläther oder Chloroform + Petroläther umkristallisiert werden, doch ist das im allgemeinen nicht erforderlich und auch nicht ratsam, da die Rekristallisation genau so langsam verläuft wie die erste Kristallisation. Die Substanz ist hochempfindlich und färbt sich unter der Einwirkung von Licht und Luft gelb, wobei der Methoxylgehalt sinkt. Farblose Nadelchen vom Schmp. 63—65°.



¹²⁾ C. D. Hurd, Journ. Amer. chem. Soc. 71, 1016 [1949].

¹³⁾ C. H. F. Allen u. J. R. Byers, Journ. Amer. chem. Soc. 71, 2683 [1949].