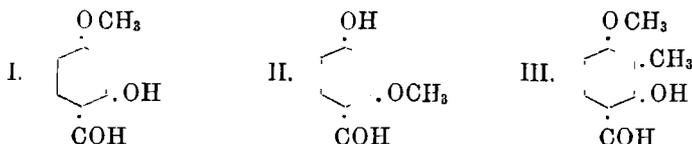


116. Erwin Ott und Ernst Nauen<sup>1)</sup>:  
**Über die Vanillin-Isomeren der Resorcyl-Reihe.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Münster i/W.]

(Eingegangen am 24. Februar 1922.)

Durch Anwendung der von Gattermann und der von Reimer und Tiemann angegebenen synthetischen Methoden auf das Resorcin erhält man den  $\beta$ -Resorcylaldehyd. Von diesem 2,4-Dioxy-benzaldehyd leiten sich zwei dem Vanillin isomere Monomethyläther (I. und II.) ab, die auf verschiedenen Wegen erhalten worden sind:



Die Formel I. wurde von F. Tiemann und Parrisius<sup>2)</sup> einem Aldehyd vom Schmp. 62—63° zugeschrieben, der von ihnen einerseits durch Einwirkung von Chloroform und Alkali auf den Resorcin-monomethyläther und andererseits durch Methylierung des  $\beta$ -Resorcylaldehyds durch Jodmethyl und Alkali erhalten wurde. Später erklärten jedoch P. Friedländer und R. Schuloff<sup>3)</sup>, sie hätten sich überzeugt, daß diese Angabe auf einem Irrtum beruhe, da sie durch »geeignetes« Methylieren von  $\beta$ -Resorcylaldehyd einen bei 41—42° schmelzenden Monomethyläther erhielten, dem die Formel I. zuzuerteilen sei, da sie ihn auch auf anderem Wege, aus dem 4-Methoxybenzol-2-indol-indigo durch Spaltung mit Alkali, gewonnen hatten.

Neben diesen zwei Aldehyden vom Schmp. 62—63° und vom Schmp. 41—42°, die beide die Formel I. beanspruchen, wurde von Gattermann und Berchermann<sup>4)</sup> aus Resorcin-monomethyläther durch Blausäure, Chlorwasserstoff und Aluminiumchlorid der Aldehyd von der Formel II. (Schmp. 153°) als »einziges« Reaktionsprodukt erhalten, was den sonst bei dieser Methode stets gemachten Erfahrungen entsprechen würde, daß die Aldehydgruppe die *p*-Stellung zur freien Phenolgruppe aufsucht. Wir möchten diese Angabe aber sogleich einschränken, da wir durch die Gattermannsche Synthese aus dem Resorcin-monomethyläther neben dem als *p*-Oxy-aldehyd nicht mit Wasserdämpfen flüchtigen

<sup>1)</sup> Dissertation, Münster 1922.    <sup>2)</sup> B. 13, 2366 [1880].

<sup>3)</sup> M. 29, 390 [1908].    <sup>4)</sup> B. 31, 1767 [1898]; A. 357, 346 [1907].

Hauptreaktionsprodukt vom Schmp. 153<sup>0</sup> als Nebenprodukt auch den schon erwähnten, wasserdampf-flüchtigen Aldehyd vom Schmp. 41—42<sup>0</sup> feststellen konnten. Dieser Aldehyd vom Schmp. 41—42<sup>0</sup> ist durch den zuerst von P. Friedländer<sup>1)</sup> durchgeführten Vergleich auch seines Oxims und Phenyl-hydrazons, beide vom Schmp. 138<sup>0</sup>, mit einem Vanillin-Isomeren identifiziert worden, das E. Goulding und R. Pelly<sup>2)</sup> aus der Wurzel einer in Natal heimischen Chlorocodon-Art, die den charakteristischen Geruch des Aldehyds besitzt, durch Wasserdampf-Destillation gewannen, für das sie aber keine Konstitutionsformel aufstellen konnten. Merkwürdigerweise hat die Mitteilung Friedländers über die Identität des zuerst von ihm synthetisch gewonnenen Aldehyds vom Schmp. 41—42<sup>0</sup> mit dem Naturprodukt bisher in der Literatur keine Aufnahme gefunden<sup>3)</sup>.

In der erwähnten zweiten Mitteilung aus dem Jahr 1909 hält Friedländer an seiner mit Schuloff ausgesprochenen Ansicht fest, daß der von ihm erhaltene Aldehyd vom Schmp. 41—42<sup>0</sup> mit dem von Tiemann und Parrisius ebenfalls auf zwei, bereits erwähnten, verschiedenen Wegen dargestellten Aldehyd vom Schmp. 62—63<sup>0</sup> »trotz verschiedener Differenzen identisch sei«. Allerdings sei es notwendig, »zur Erzielung eines reinen Produktes und einer besseren Ausbeute die Vorschrift von Tiemann und Parrisius etwas zu modifizieren«. Unter diesem »etwas« versteht Friedländer die Anwendung von Dimethylsulfat anstelle des von Tiemann und Parrisius angewandten Jodmethyls als Methylierungsmittel bei der Methylierung des  $\beta$ -Resorcylaldehyds. Er hat es aber offenbar unterlassen, zunächst einmal die Methylierung genau in der von diesen Autoren angegebenen Weise zu wiederholen, sonst würde er sich überzeugt haben, daß die experimentellen Angaben von Tiemann und Parrisius durchaus nicht auf »Irrtum« beruhen. Methyliert man nämlich den  $\beta$ -Resorcylaldehyd nach ihren Angaben mit Jodmethyl und Alkali, so erhält man in der Tat nur den Monomethyläther vom Schmp. 62—63<sup>0</sup>, methyliert man dagegen unter Anwendung von Dimethylsulfat oder auch von Brommethyl und Alkali, so erhält man nur den Monomethyläther vom Schmp. 41—42<sup>0</sup>.

Nach dieser merkwürdigen Feststellung des verschiedenen Verhaltens mehrerer sonst gleichartig wirkender Methylierungsmittel

---

<sup>1)</sup> M. 30, 879 [1909].

<sup>2)</sup> P. Ch. S. 24, 62-63 [1908] [Ref.: C. 1908, II, 159].

<sup>3)</sup> vergl. z. B. Friedr. Czapek, Biochemie der Pflanzen 3. Bd., II. Aufl., S. 163 [Jena, 1921].

konnten wir durch die schöne, von L. Claisen und Eisleb<sup>1)</sup> angegebene Alkylierungsmethode die beiden Aldehyde vom Schmp. 62—63° und vom Schmp. 41—42° nebeneinander erhalten, und zwar unter Anwendung von Jodmethyl bei Gegenwart von Pottasche. Durch ihre verschiedene Acidität ließen sie sich leicht voneinander trennen, indem aus der noch schwach alkalischen Lösung durch Wasserdampf nur der nicht oder nur sehr schwach saure Oxyaldehyd vom Schmp. 62—63° übergetrieben wird, während der stärker saure Aldehyd vom Schmp. 42—43° erst nach dem Ansäuern mit Mineralsäure wasserdampf-flüchtig wird.

Was die Konstitution dieser drei methylierten Resorcyaldehyde anbetrifft, so ist, wie schon erwähnt, dem bei 153° schmelzenden, nach der Gattermannschen und der Tiemann-Reimerschen Methode aus dem Resorcin-monomethyläther dargestellten Aldehyd wohl zweifellos die Formel II zuzuertheilen. Dafür spricht vor allem die für *p*-Oxy-aldehyde als charakteristisch bekannte Nichtflüchtigkeit mit Wasserdampf.

Für den Aldehyd vom Schmp. 41—42° konnten wir zugunsten der Annahme von P. Friedländer die Formel I durch Weitermethylierung zum 2,4-Dimethoxy-benzaldehyd sicherstellen, der auch durch Weitermethylierung des Aldehyds vom Schmp. 153° und der Formel II erhalten wurde. Diese Weitermethylierung konnte in beiden Fällen durch Dimethylsulfat bewirkt werden. Bei der leicht methylierbaren *p*-Oxygruppe des Aldehyds von der Formel II genügte Schütteln der alkalischen Lösung mit Dimethylsulfat in der Kälte, bei der schwer methylierbaren *o*-Oxygruppe des Aldehyds vom Schmp. 41—42° gelang die Weitermethylierung auf diese Weise nicht, sondern erst, wie in ähnlichen Fällen<sup>2)</sup>, durch Erwärmen seines trocknen, in Toluol suspendierten Natriumsalzes mit Dimethylsulfat auf 40°.

Die Entstehung desselben 2,4-Dimethoxy-benzaldehyds vom Schmp. 68° in beiden Fällen beweist also, daß die beiden dabei als Ausgangsmaterialien verwendeten Aldehyde von den Schmelzpunkten 41—42° und 153° das durch die Formeln I und II ausgedrückte Paar der beiden Monomethyläther des  $\beta$ -Resorcyaldehyds bilden, dadurch erst wird auch die Konstitution des in der Natur vorkommenden Vanillin-Isomeren vom Schmp. 41—42° mit Sicherheit als die eines 2-Oxy-4-methoxy-benzaldehyds festgelegt, nachdem schon von Friedländer die Schmelzpunkte seines Oxims und Phenylhydrazons als übereinstimmend mit denen

1) A. 401, 29 [1913].

2) z. B. beim *o*-Nitro-phenol, Ullmann, A. 327, 114 [1903].

des synthetischen Aldehyds vom Schmp. 41—42° erkannt worden sind. Die bisher durch das Vorhandensein eines dritten Methylierungsproduktes, des Aldehyds vom Schmp. 62—63°, auf der ganzen Konstitutionsermittlung noch lastende Unsicherheit wird also durch die Überführung des Aldehyds vom Schmp. 41—42° in den Dimethyläther- $\beta$ -resorcyaldehyd beseitigt.

Bei dem Aldehyd vom Schmp. 62—63° ist uns die Weitermethylierung mit Dimethylsulfat wegen seiner Alkali-Empfindlichkeit nicht gelungen; ebenso erwies sich Diazo-methan hier, wie auch beim Aldehyd vom Schmp. 41—42°, als unfähig zur Methylierung schwer substituierbarer Phenolgruppen, selbst bei längerer Einwirkung unter Erhitzen auf 100° im Einschmelzrohr. Dagegen konnten wir durch ein für derartig alkali-empfindliche Oxy-aldehyde besonders ausgearbeitetes Oximierungs-Verfahren, das auch in ähnlichen Fällen, wie beim Protocatechualdehyd, gute Oxim-Ausbeuten lieferte, das Oxim des Aldehyds vom Schmp. 62—63° darstellen. Dieses erwies sich durch seinen Schmp. 124—126° und durch Mischprobe als vor allem von dem bei 138° schmelzenden Oxim des Aldehyds vom Schmp. 41—42° verschieden, so daß die Annahme Friedländers, die beiden Aldehyde von den Schmelzpunkten 41—42° und 62—63° seien identisch, nicht mehr aufrecht zu erhalten ist.

Durch eine Methoxyl-Bestimmung nach Zeisel haben wir den Aldehyd vom Schmp. 62—63° ebenfalls als Monomethyläther identifiziert, wodurch auch jede Möglichkeit einer Identität mit dem bei 68° schmelzenden Dimethyläther des  $\beta$ -Resorcyaldehyds ausgeschlossen wird. Den Schlüssel zur Erkennung seiner Konstitution lieferte eine Wiederholung der Elementaranalyse, bei der Tiemann und Parrisius nach ihren eigenen Angaben trotz mehrmaliger Wiederholung keine befriedigenden Ergebnisse erzielen konnten<sup>1)</sup>, was sie mit der Empfindlichkeit und dem leichten Verharzen des Aldehyds zu begründen suchen. Wir erhielten dagegen bei der Analyse Zahlen, aus denen mit Sicherheit hervorgeht, daß bei der Methylierung mit Jodmethyl nicht nur eine, sondern zwei Methylgruppen in den  $\beta$ -Resorcyaldehyd eingetreten sind. Da von ihnen nur eine durch Jodwasserstoffsäure nach der Zeiselschen Methode wieder abgespalten werden kann, ist die zweite in den Benzolkern eingetreten, und wir haben es daher

---

1) Sie geben zwar eine wenigstens einigermaßen auf den Monomethyläther-resorcyaldehyd stimmende Analyse an. Dieselbe hat aber anscheinend deshalb nicht befriedigt, weil die übrigen Analysen andere (vermutlich richtige! aber nicht erwartete) Zahlen lieferten.

bei dem Aldehyd vom Schmp. 62—63° mit einem Homologen der beiden Monomethyläther des  $\beta$ -Resorcyaldehyds zu tun.

Für solche Kernmethylierungen sind in ähnlichen Fällen, bei Polyphenolen und Phenol-carbonsäuren vor allem durch die Arbeiten von Herzig<sup>1)</sup> und seinen Schülern Beispiele bekannt geworden, die sich auch auf aliphatische Verbindungen<sup>2)</sup> erstrecken. Für den vorliegenden Fall ist das nächstliegende Beispiel die Methylierung der  $\beta$ -Resorcyssäure<sup>3)</sup>, wobei unter anderem durch Kernmethylierung die 2-Oxy-3-methyl-4-methoxy-benzoesäure und ihr Methylester erhalten wurden. Der Konstitutionsbeweis für diese beiden Reaktionsprodukte konnte in diesem Fall von Herzig und Wenzel<sup>4)</sup> durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure geführt werden, wobei unter gleichzeitiger Kohlendioxyd-Abspaltung aus der Carboxylgruppe das schon früher von F. Ullmann<sup>5)</sup> synthetisch aus 2,6-Dinitro-toluol aufgebaute 2,6-Dioxy-1-toluol erhalten wurde.

Wir haben im Hinblick auf die sehr geringen Ausbeuten bei der Darstellung des Aldehyds vom Schmp. 62—63° und den großen Verbrauch von Jodmethyl zu seiner Gewinnung auf eine entsprechende Beweisführung betreffend den Ort der eingetretenen Methylgruppe verzichten müssen.

Es kann aber, nicht nur aus Analogiegründen, als sehr wahrscheinlich betrachtet werden, daß auch beim Aldehyd vom Schmp. 62—63° die Kernmethylierung an derselben Stelle erfolgt ist und wir ihn daher als 2-Oxy-3-methyl-4-methoxy-benzaldehyd (III.) anzusprechen haben:

Seine leichte Wasserdampf-Flüchtigkeit spricht für die *ortho*-Stellung der freien Phenolgruppe zur Aldehydgruppe, genau wie beim Aldehyd vom Schmp. 41—42°, die Besetzung beider *ortho*-Stellungen zur freien Phenolgruppe erklärt die beobachteten Unterschiede gegenüber dem Aldehyd vom Schmp. 41—42° vortrefflich, nämlich die sterische Behinderung, die eine Weitermethylierung hier unmöglich macht, und auch das erwähnte Verschwinden jeglicher Acidität, das in der Wasserdampf-Flüchtigkeit auch aus alkalischer Lösung seinen Ausdruck findet und als bequemes Trennungsverfahren zur Abtrennung von dem nur aus saurer Lösung wasserdampf-flüchtigen Aldehyd vom Schmp. 41—42° ausgenutzt wurde.

<sup>1)</sup> J. Herzig und Zeisel, M. 9, 217, 882 [1888]; M. 10, 144 [1889]. J. Herzig und Wenzel, M. 22, 215 [1901]; M. 23, 81 [1902]; M. 24, 114, 886 [1903].

<sup>2)</sup> vergl. dazu auch E. Ott, A. 401, 168 [1913].

<sup>3)</sup> A. G. Perkin, Soc. 67, 994 [1895] [Ref.: B. 28, (4) 1051 [1895]; ferner Herzig, Wenzel, l. c.

<sup>4)</sup> M. 24, 906 [1903].

<sup>5)</sup> B. 17, 1963 [1884].

Einzig die Tatsache, daß Tiemann und Parrisius, wenn auch nur in sehr geringen Ausbeuten, den Aldehyd vom Schmp. 61–62° auch bei der Einführung der Aldehydgruppe mit Hilfe von Chloroform und Alkali in den Monomethyläther des Resorcins erhalten haben, ist sehr merkwürdig, zumal sie außerdem nur den Aldehyd vom Schmp. 153°, nicht aber den Aldehyd vom Schmp. 41–42° beobachteten, der doch bei normalen Verlauf der Reaktion von Reimer-Tiemann hätte als Hauptprodukt entstehen sollen. Der Schlüssel zur Erklärung der Bildung des Aldehyds vom Schmp. 62–63° muß daher in der Methylierung des Resorcins zu suchen sein, die von den älteren Autoren stets unter Anwendung von Jodmethyl und Alkali bei erhöhter Temperatur durchgeführt wurde. Wir müssen annehmen, daß der von Tiemann und Parrisius verwendete Monomethyläther des Resorcins infolge hier schon eingetretener teilweiser Kernmethylierung bereits den des Methyl-resorcins (1-Methyl-2,6-dioxy-benzols) als Verunreinigung enthielt. Ein Hinweis darauf findet sich bereits in der Mitteilung von J. Herzig und Zeisel<sup>1)</sup> über die Einwirkung von Jodäthyl auf Resorcin-kalium.

### Beschreibung der Versuche.

#### Darstellung des 2-Oxy-4-methoxy-benzaldehyds (Schmp. 41–42°) (I.).

Statt des von P. Friedländer<sup>2)</sup> angewandten Methylierungsverfahrens in alkoholischer Lösung läßt sich bequemer auch in wäßriger Lösung arbeiten:

30 g  $\beta$ -Resorcylaldehyd werden in 150 ccm 10-proz. Natronlauge gelöst und mit 20 ccm Dimethylsulfat kurze Zeit intensiv geschüttelt. Zur Entfernung etwa entstandener kleiner Mengen des Dimethyläthers empfiehlt es sich die noch alkalische oder schwach alkalisch gemachte Lösung unmittelbar vor dem Ansäuern auszuäthern, da der Dimethoxy-resorcylaldehyd ebenfalls wasserdampf-flüchtig ist. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wird durch Wasserdampf der intensiv vanille-ähnlich riechende Aldehyd vom Schmp. 41–42° übergetrieben, der am bequemsten durch nochmalige Dampf-Destillation gereinigt wird. Aus dem eingengten Rückstand von der Wasserdampf-Destillation, der von stets gebildetem Harz durch Filtration leicht zu trennen ist, krystallisiert beim Abkühlen ein Teil unangegriffenen  $\beta$ -Resorcylaldehyds aus. Die Ausbente an reinem Monomethyläther betrug 16.5 g = 50% d. Th.

0.4 g des nach den Angaben von E. Goulding und R. Pelly (l. c.) dargestellten Natriumsalzes des Aldehyds wurden in 2 ccm Toluol suspendiert und nach Zusatz von 1.5 g Dimethylsulfat längere Zeit auf 40° erwärmt. Nach Zugabe von etwas Wasser wurde alsdann das Toluol mit Wasserdampf abgeblasen und der alkalisch gemachte Rückstand weiter mit Dampf destilliert. Es wurden dabei 0.1 g 2,4-Dimethoxy-benzaldehyd vom Schmp. 68° erhalten, der durch Mischprobe mit einem aus 4-Oxy-2-methoxy-

<sup>1)</sup> M. 10, 145 [1889]

<sup>2)</sup> M. 30, 881 [1909].

benzaldehyd (nach Gattermann und Berchemann dargestellt) gewonnenen Dimethyläther identifiziert wurde.

Darstellung des 2-Oxy-3-methyl-4-methoxy-  
1-benzaldehyds vom Schmp. 62—63° (III).

In einer Flasche wurde eine Lösung von 7 g  $\beta$ -Resorcyaldehyd und 9 g Jodmethyl in 20 ccm Methylalkohol 12 Tage lang mit 10 g fein gepulverter, frisch gegläuter Pottasche auf der Maschine geschüttelt, nachdem zuvor die Luft durch Leuchtgas verdrängt worden war. Nach dem Filtrieren und Auswaschen mit Methylalkohol wurde aus dem vereinigten Filtrat der Methylalkohol abdestilliert und der noch alkalische Rückstand mit Wasserdampf destilliert, wobei 1.2 g reiner Aldehyd vom Schmp. 62—63° übergingen, der ebenfalls vanille-ähnlichen Geruch besitzt. Nach dem Ansäuern der rückständigen Lösung mit Salzsäure gingen nun mit den Wasserdämpfen geringe Mengen des 2-Oxy-4-methoxy-1-benzaldehyds vom Schmp. 41—42° über. Die Ausbeuten erwiesen sich bei Wiederholungen als sehr wechselnd und von nicht genauer erkannten, ganz geringfügigen Abänderungen der Arbeitsweise außerordentlich beeinflussbar.

Der Aldehyd vom Schmp. 62—63° enthält nur eine durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure abspaltbare Methylgruppe, wie die folgende Methoxyl-Bestimmung ergab:

0.3320 g Sbst. gaben nach Zeisel 0.4734 g AgJ.  
 $C_8H_7O_2 \cdot OCH_3$ . Ber. für  $OCH_3$  18.67.  
 Gef. » » 18.82.

Die Elementaranalysen bestätigten die eingetretene Kernmethylierung:  
 0.1616 g Sbst.: 0.3830 g  $CO_2$ , 0.0878 g  $H_2O$ . — 2.030 mg Sbst.: 4.855 mg  $CO_2$ , 1.10 mg,  $H_2O$ <sup>1)</sup>.

$C_8H_9O_3$ . Ber. C 63.14, H 5.29.  
 $C_9H_{11}O_3$ . » » 65.06, » 6.02.  
 Gef. C 64.88, 65.23, H 6.10, 6.06.

Oximierung sehr alkali-empfindlicher Oxy-aldehyde.

Zur Oximierung des Protocatechualdehyds wandte R. Wegscheider<sup>2)</sup> eine wäßrige Lösung von Hydroxylamin-Chlorhydrat ohne Zusatz von Alkali an. Die Möglichkeit, auf diese Weise Oxime darzustellen, beruht auf der außerordentlich starken hydrolytischen Spaltung des Hydroxylamin-Salzes. Wir haben aber bei genauer Nacharbeitung der Vor-

<sup>1)</sup> Diese Mikroanalyse des Aldehyds und die Mikroanalysen seines Oxims wurden im mikrochemischen Laboratorium von Dr.-Ing. A. Schöller, Tübingen ausgeführt.

<sup>2)</sup> M. 17, 252 [1896].

schrift Wegscheiders kein reines Oxim darstellen können; die von uns dabei erhaltenen Präparate des Oxims vom Protocatechualdehyd besaßen trotz des mit den Angaben Wegscheiders übereinstimmenden Schmelzpunktes einen viel zu geringen Stickstoff-Gehalt. Wegscheider weist übrigens schon selbst darauf hin, daß das von ihm erhaltene Oxim noch nicht ganz rein war; er fand 0.65% Stickstoff zu wenig.

Das Verfahren lieferte aber sogleich unter erheblicher Vereinfachung ein analysenreines Oxim in guter Ausbeute, als wir die konz. wäßrige Hydroxylaminsalz-Lösung zuvor unter Prüfung mit Lackmuspapier genau mit konz. Ammoniak neutralisierten. Es wurde dazu eine ganz erhebliche Menge Ammoniak gebraucht, was auf eine weitgehende Hydrolyse hinweist. Eine solche Lösung scheidet, wenn sie ganz konzentriert in der Wärme angesetzt wird, beim Abkühlen viel Chlorammonium ab, ein Zeichen, daß sie viel freies Hydroxylamin enthält. Daß sie trotzdem gegen Lackmus neutral reagiert, erklärt sich nach dem Massenwirkungsgesetz durch die Anwesenheit von noch geringen Mengen Hydroxylaminsalz, das die elektrolytische Dissoziation der schwachen freien Base zurückdrängt, was in der konz. Lösung besonders wirksam ist. Eine solche neutrale Lösung von freiem Hydroxylamin ist also zur Oximierung höchst alkaliempfindlicher Oxy-aldehyde vortrefflich geeignet; wir wendeten sie außer zur Oximierung des Protocatechualdehyds auch auf die oben beschriebenen beiden Aldehyde an, die bei der Methylierung des  $\beta$ -Resorcyaldehyds entstehen:

0.26 g reines Hydroxylamin-Chlorhydrat wurden in der Kälte in der eben notwendigen Menge Wasser gelöst und bis zur beginnenden Bläuung von Lackmuspapier mit 20-proz. Ammoniak versetzt. Hierzu wurden 0.3 g des Aldehyds vom Schmp. 62–63° in konz. alkoholischer Lösung gefügt. Nach 1½-tägigem Stehen wurde die homogene Lösung mit etwas Wasser versetzt, wobei sich das reine Oxim in guter Ausbeute abschied. Es war durch seinen Schmp. 124–126° und eine bereits bei 100° schmelzende Mischprobe deutlich von dem bei 138° schmelzenden Oxim des Aldehyds vom Schmp. 41–42° verschieden, das auf ganz analoge Weise dargestellt werden kann. Auch die Analyse bestätigte die Reinheit:

3.230 mg Sbst.: 7.010 mg CO<sub>2</sub>, 1.77 mg H<sub>2</sub>O. — 2.695 mg Sbst.: 0.183 ccm N (17°, 730 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 59.63, H 6.12, N 7.74.

Gef. > 59.19, > 6.13, > 7.68.

## Resorcin-monomethyläther.

Die von F. Ullmann<sup>1)</sup> angegebene Methylierung des Resorcins ist auch für die von ihm nicht besonders ausgearbeitete Gewinnung des Monomethyläthers den früher angewandten Verfahren in jeder Hinsicht überlegen. Die Trennung der Reaktionsprodukte durch fraktionierte Destillation ist dagegen für eine glatte und vollständige Trennung nicht geeignet und wird nach unseren Erfahrungen zweckmäßiger durch eine Vereinigung mit einem chemischen Trennungsv erfahren ersetzt:

Wir methylierten zunächst nach Ullmanns Angaben 110 g Resorcin in 400 ccm 10-proz. Natronlauge durch Schütteln mit 95 ccm Dimethylsulfat unter Wasserkühlung. Nachdem alles in Lösung gegangen war, wurde aber durch Natronlauge stark alkalisch gemacht und der gebildete Dimethyläther durch Wasserdampf völlig abdestilliert. Nach dem Ansäuern wird der Monomethyläther ebenfalls mit Wasserdampf übergetrieben, was wir, im Gegensatz zu Literaturangaben<sup>2)</sup>, als ziemlich leicht und in relativ kurzer Zeit durchführbar fanden; im Rückstand blieb das nicht mit Dampf flüchtige Resorcin. Die Trennung war auf diese Weise sogleich eine vollständige, was nach unseren Beobachtungen durch fraktionierte Destillation des Gemisches allein nicht gelingt. Wir erhielten unter nochmaliger Destillation der durch die Dampf-Destillation getrennten Reaktionsprodukte im Vakuum, wobei konstante Siedepunkte beobachtet wurden: 49 g Dimethyläther, 40 g Monomethyl-resorcin und 10 g Resorcin zurück.

Ullmann fand das Verhältnis für den Monomethyläther etwas ungünstiger. Er erhielt aus 11 g Resorcin: 7.5 g Dimethyläther und 3.5 g Monomethyl-resorcin. Es ist wahrscheinlich, daß bei unserer Arbeitsweise die vollständigere Trennung das Verhältnis der Reaktionsprodukte veränderte.

Die Einwirkung von Blausäure, Chlorwasserstoff und Aluminiumchlorid auf die Lösung des Monomethyläthers in Benzol wurde genau nach den Angaben von Gattermann und Berchermann (l. c.) durchgeführt. Nach dem Abblasen des Benzols mit Dampf ging aber bei der Fortsetzung der Wasserdampf-Destillation der von den genannten Autoren nicht erwähnte Aldehyd vom Schmp. 41—42° über; das Hauptreaktionsprodukt wurde aus dem Rückstand von der Dampf-Destillation

<sup>1)</sup> A. 327, 116 [1903].

<sup>2)</sup> Habermann, B. 10, 867 [1877]; ebenso soll nach Tiemann und Parrisius (l. c.) Monomethyl-resorcin für sich allein nur wenig flüchtig mit Wasserdämpfen sein.

in der bekannten Weise isoliert. Aus 20 g Resorcín-monomethyl-äther erhielten wir 1.7 g 2-Methoxy-4-oxy-benzaldehyd vom Schmp. 153<sup>0</sup> und 0.3 g 2-Oxy-4-methoxy-benzaldehyd vom Schmp. und Mischprobe 41—42<sup>0</sup>.

**117. Karl Freudenberg und Otto Ivers:  
Synthesen gemischt-acylierter Halogen-zucker.**

[Aus d. Chem. Labor. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften zu München  
und d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 13. Februar 1922.)

Bald nachdem Emil Fischer durch Abbau und Synthese erkannt hatte, daß den Galläpfel-Tanninen Glucose zugrunde liegt, die an allen 5 Hydroxyle mit Gallussäure oder ihren Depsiden verestert ist, wandte er sich der Aufgabe zu, auch für teilweise acylierte Zucker Aufbauverfahren auszuarbeiten. Die Anregung hierzu gaben wiederum Naturstoffe, wie die Benzoyl-glucose sowie die Mono- und Di-galloyl-zucker vom Typus des Glucogallins, des Hamameli-Tannins und der Chebulinsäure<sup>1)</sup>. Die Synthese bedient sich der Aceto-brom-glucose (I.), deren Bromatom gegen einen Säure-Rest austauschbar ist, oder der Aceton-Verbindungen der Glucose. Die noch unbesetzten Hydroxyle dieser Glucose-Verbindungen werden mit dem Chlorid der gewünschten Säure, wie Benzoesäure oder Triacetyl-gallussäure umgesetzt; alsdann werden sämtliche Acetyl- oder Aceton-Gruppen vorsichtig abgespalten<sup>2)</sup>.

Diese Verfahren zur Darstellung teilweise acylierter Zucker versagen, wenn es sich um die Synthese teilweise acylierter Glucoside handelt. Auch hier sind es Naturstoffe, die das Verlangen nach einem Aufbauverfahren wachrufen. Die Chebulinsäure hat sich neuerdings als das zweifach im Zucker-Reste mit Gallussäure veresterte Glucosid einer Phenol-carbonsäure erwiesen<sup>3)</sup>. Neben dem von E. Fischer und M. Bergmann<sup>4)</sup> synthetisch bereiteten Glucogallin (1-Galloyl-glucose) fand Gilson<sup>5)</sup> im Rhabarber das kristallisierte, von ihm Tetrarin

<sup>1)</sup> Literatur s. K. Freudenberg, Chemie d. nat. Gerbstoffe, Berlin 1921, S. 78 ff.

<sup>2)</sup> E. Fischer und Ch. Rund, B. 49, 88 [1916]; E. Fischer und M. Bergmann, B. 51, 298 [1918]; E. Fischer und H. Noth, B. 51, 324 [1918].

<sup>3)</sup> K. Freudenberg, B. 52, 1238 [1919]; K. Freudenberg und Br. Fick, B. 53, 1728 [1920].

<sup>4)</sup> B. 51, 1790 [1918].      <sup>5)</sup> Bull. Acad. med. Belg. [4] 16, 827 [1902].