

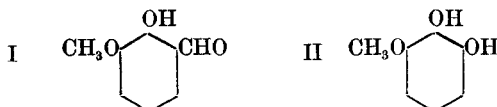
Mitteilung aus dem II. Chemischen Institut der Universität Budapest

Über eine neue Synthese des 4-Methyl-pyrogallolaldehyds

Von F. Mauthner

(Eingegangen am 23. Februar 1938)

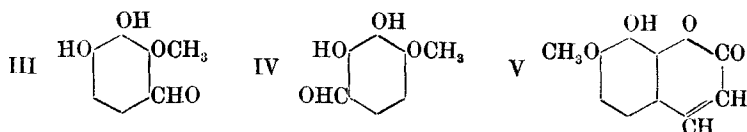
Vor einigen Jahren beschrieb ich in diesem Journal¹⁾ die Synthese des 4-Methyl-pyrogallolaldehyds. Den zu dieser Synthese nötigen 1-Methyl-pyrogalloläther stellte ich aus Gallussäure auf umständlichen Wege dar. Untersuchungen, die ich vor längerer Zeit über o-Vanillin²⁾ veröffentlichte, führten mich zu einer sehr einfachen Darstellungsweise des 1-Methyl-pyrogalloläthers und des entsprechenden Aldehyds. Läßt man auf o-Vanillin (I) in alkalischer Lösung Wasserstoffsperoxyd einwirken, so entsteht daraus unter Ersatz der Aldehydgruppe durch Hydroxyl in sehr guter Ausbeute 1-Methyl-pyrogalloläther (II). Aus dem 1-Methyl-pyrogalloläther entstand nach



der modifizierten Gattermannschen Synthese mittels Zinkcyanid und Salzsäuregas der 4-Methyl-pyrogallolaldehyd. Auf Grund der vollständigen Methylierung des Aldehyds, wobei Trimethyl-pyrogallolaldehyd entstand, konnte der Platz der Aldehydgruppe auf zwei Isomere beschränkt werden, nämlich 2-Methyl-pyrogallolaldehyd (III) oder 4-Methyl-pyrogallolaldehyd (IV). Durch die nachfolgenden Versuche konnte jetzt eine Entscheidung für die letztere Formel getroffen werden. Durch Erhitzen des Aldehyds mit essigsauerm Natrium und Essigsäureanhydrid nach der Perkinschen Reaktion entstand 7-Methoxy-

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 145, 313 (1936).

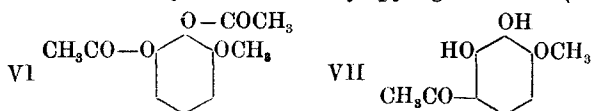
²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 112, 60 (1926).



8-oxycumarin (V). Da dies ein ortho-Kondensationsprodukt ist, so muß beim Aldehyd die Aldehydgruppe in ortho-Stellung zum freien Hydroxyl stehen, dadurch wurde die Konstitution des Aldehyds endgültig als 4-Methyl-pyrogallolaldehyd festgestellt.

Beim Erhitzen des Aldehyds mit Malonsäure und Anilin entstand daraus 2,3-Oxy-4-methoxyzimtsäure.

Da ich im Besitze von größeren Mengen von 1-Methyl-pyrogalloläther war, untersuchte ich zur Ergänzung meiner früheren Untersuchungen¹⁾ auch die Wanderung der Acetylgruppe beim Diacetyl-1-monomethyl-pyrogalloläther (VI). Bei



gewöhnlicher Temperatur in nitrobenzolischer Lösung erfolgte durch Aluminiumchlorid Umlagerung zum 4-Methyl-gallacetophenon (VII).

Experimenteller Teil

1-Methyl-pyrogalloläther

10 g o-Vanillin wurden in 57,5 ccm normaler Natronlauge gelöst und zur Lösung 75 ccm 3⁰/₀-ige Wasserstoffsperoxyd-lösung hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 1 Stunde lang stehen gelassen und dann mit festem Natriumbicarbonat gesättigt. Die Flüssigkeit wurde 3-mal mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung 2-mal mit 40⁰/₀-iger Natriumbisulfidlösung durchgeschüttelt und mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels zurückbleibende Substanz wurde i. V. destilliert; sie ging unter 13 mm Druck bei 136—137° über. Ausbeute 6,6 g. Schmp. 38—40°²⁾.

4-Methyl-pyrogallolaldehyd

3 g 1-Methyl-pyrogalloläther wurden in 50 ccm abs. Äther gelöst, 8 g gepulvertes Zinkcyanid (Kahlbaum, bei 100° ge-

¹⁾ J. prakt. Chem. [2] 136, 205 (1933); 136, 213 (1933); 139, 293 (1934).

²⁾ Herzig u. Pollak, Mh. Chem. 23, 701; 25, 506.

trocknet) hinzugefügt und 2 Stunden lang trockner Chlorwasserstoff eingeleitet; dabei schied sich das Reaktionsprodukt als Öl ab. Die überstehende Flüssigkeit wurde abgossen und das Öl 2-mal mit abs. Äther ausgewaschen. Dann wurden 100 ccm Wasser hinzugefügt und zur Zersetzung des Ketimids 15 Minuten lang im Sieden erhalten. Die Flüssigkeit wurde 3-mal mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung 2-mal mit 40%iger Natriumbisulfidlösung durchgeschüttelt. Nach dem Ansäuern der Bisulfidlösung mit konz. Salzsäure wurde die Lösung einigemal mit Äther extrahiert. Der Äther wurde abdestilliert und der zurückbleibende Aldehyd (0,7 g) aus wenig heißem Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert. Schmp. 118—119°, wie früher angegeben (a. a. O.).

4,225 mg Subst.: 8,910 mg CO₂, 1,810 mg H₂O.

C₈H₈O₄ Ber. C 57,14 H 4,76 Gef. C 57,42 H 4,76

Zur Konstitutionsermittlung wurde nach der Perkinschen Reaktion auf nachfolgendem Wege das entsprechende Cumarinderivat erhalten:

2 g 4-Methyl-pyrogallolaldehyd wurden mit 12 ccm Essigsäureanhydrid und 4 g wasserfreiem, essigsauerm Natrium zunächst im Ölbad 2 Stunden lang auf 120° erwärmt und dann 8 Stunden lang auf 180° gehalten. Das Reaktionsgemisch wurde mit 80 ccm Wasser versetzt und die Lösung einige Tage bei +2° stehen gelassen, wobei sich 0,3 g Acetylprodukt ausschieden. Das zurückbleibende Öl wurde mit 400 ccm Wasser ausgekocht und die Lösung einige Tage bei +2° stehen gelassen. Es schieden sich 1,1 g Substanz aus. Beide Produkte wurden auf Tonteller getrocknet und wie folgt verseift: 0,5 g Acetylprodukt wurden in 10 ccm Methylalkohol gelöst, mit 5 ccm Salzsäure versetzt und 5 Minuten lang auf dem Wasserbad mit Rückflußkühler erwärmt. Dann wurde mit Wasser versetzt und mit Äther öfter ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde zunächst mit 50 ccm siedendem Ligroin extrahiert, wobei sich noch 0,05 g eines unreinen Produktes ausschieden. Dann wurde der Rückstand aus viel siedendem Ligroin umkrystallisiert unter Zuhilfenahme von Tierkohle. Ausbeute 0,2 g.

4,900 mg Subst.: 11,250 mg CO₂, 1,900 mg H₂O.

C₁₀H₈O₄ Ber. C 62,5 H 4,16 Gef. C 62,65 H 4,30

Die Verbindung krystallisiert in farblosen Nadeln, die unter vorherigem Erweichen bei 169—170° schmelzen. Auf Grund der Analyse ist die Substanz 7-Methoxy-8-oxycumarin. 1 g 4-Methyl-pyrogallolaldehyd wurden in 2 ccm Alkohol gelöst, mit 0,6 g Malonsäure und 0,6 g Anilin versetzt und eine halbe Stunde lang am Wasserbade erwärmt. Nach 24-stündigem Stehen wird das Reaktionsprodukt mit 25 ccm Wasser und 2 ccm konz. Salzsäure versetzt und einige Zeit auf dem Wasserbade digeriert. Nach dem Erkalten wird die Substanz abfiltriert und mit Wasser gut ausgewaschen. Ausbeute 1,1 g. Aus viel siedendem Wasser umkrystallisiert, bildet die 4-Methoxy-5,6-dioxyzimtsäure gelbe Nadeln, die bei 264—265° schmelzen.

0,1535 g Subst.: 0,3214 g CO₂, 0,0690 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₅ Ber. C 57,14 H 4,76 Gef. C 57,08 H 4,99

4-Methyl-gallacetophenon

20 g 1-Methyl-pyrogallol wurden mit 40 g Acetylchlorid 1 Stunde lang auf dem Wasserbade mit Rückflußkühler erwärmt und dann i. V. überdestilliert. Ausbeute 18 g.

11 g Diacetyl-1-methyl-pyrogallol wurden in 50 g Nitrobenzol gelöst unter Eiskühlung mit 6 g gepulvertem Aluminiumchlorid im Laufe einer halben Stunde versetzt. Das Reaktionsgefäß wurde mit einem Quecksilberschluß versehen und 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Dann wurde auf Eis gegossen, mit konz. Salzsäure versetzt und 1/2 Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Das Nitrobenzol wurde mit Wasserdampf abgetrieben; in dem Destillationskolben schieden sich nach dem Erkalten 5 g Oxyketon aus, der Rest konnte durch Ätherextraktion gewonnen (0,9 g) werden. Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz aus heißem Wasser umkrystallisiert. Die Verbindung schmolz bei 132—133° und zeigte sich in allen Eigenschaften identisch¹⁾ mit 4-Methyl-gallacetophenon.

0,1388 g Subst.: 0,3011 g CO₂, 0,0665 g H₂O.

C₉H₁₀O₄ Ber. C 59,34 H 5,49 Gef. C 59,16 H 5,31

¹⁾ Perkin u. Wilson, J. chem. Soc. London 83, 129.