

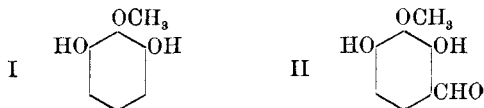
Mitteilung aus dem II. Chemischen Institut der Universität Budapest

## Die Synthese des 3-Methylpyrogallolaldehyds

Von F. Mauthner

(Eingegangen am 17. Juni 1940)

Seit längerer Zeit beschäftige ich mich mit der Synthese der Pyrogallolaldehyde<sup>1)</sup> und berichte jetzt über die Synthese des noch unbekanntenen 3-Methylpyrogallolaldehyds (II). Hierzu benötigte ich als Ausgangsmaterial den sehr schwierig zu beschaffenden 2-Methylpyrogalloläther (I). Diese Verbindung entsteht bei der Methylierung des Pyrogallols mittels Jodmethyl neben dem isomeren 1-Methylpyrogalloläther. Das Methylierungsprodukt wurde von Herzig und Pollak<sup>2)</sup> ins Acetylderivat übergeführt und dieses durch fraktionierte Krystallisation getrennt. Das Verfahren ist sehr mühsam und liefert sehr schlechte Ausbeuten. Vor längerer Zeit machte ich die Beobachtung<sup>3)</sup>,



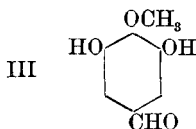
daß Acylderivate der 2- und 3-wertigen Phenole i. V. unzer setzt destillieren. Auf Grund dieser Beobachtung habe ich das rohe Methylierungsgemisch fraktioniert, führte die erste Fraktion durch Acetylchlorid in die Acetylderivate über und destillierte dieselben i. V. Aus dem Acetylprodukt durch Verseifung entstandene 2-Methylpyrogalloläther wurde nach der modifizierten Gattermannschen Aldehydsynthese mittels Zink-

<sup>1)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 41, 920 (1908); Liebigs Ann. Chem. 395, 273 (1913); 449, 102 (1926); J. prakt. Chem. [2] 119, 306 (1928); 145, 313 (1936).

<sup>2)</sup> C. 1904, II, 1119.

<sup>3)</sup> J. prakt. Chem. [2] 136, 205, 213 (1933).

cyanid und Salzsäuregas in dem 3-Methylpyrogallolaldehyd vom Schmp. 83—84° übergeführt (II). Der Aldehyd besitzt bestimmt obige Konstitution, denn der zweite mögliche isomere Aldehyd (III) ist schon früher<sup>1)</sup> von mir auf anderem ein-



deutigem Wege dargestellt worden und hat einen ganz anderen Schmelzpunkt (139—140°).

### Experimenteller Teil

#### 2-Methylpyrogalloläther

100 g Pyrogallol wurden in 200 ccm Alkohol gelöst, zu einer Lösung von 29,4 g Kaliumhydroxyd in 150 ccm Alkohol gegossen und 10 Stunden lang mit 80 g Jodmethyl am Rückflußkühler am Wasserbade erwärmt. Dann wurde der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit 500 ccm Äther versetzt, wodurch sich auch der Rest des Jodkaliums ausscheidet. Die filtrierte Lösung wurde abdestilliert und der Rückstand der fraktionierten Destillation i. V. unterworfen. Es wurden 3 Fraktionen: I 145—155°, II 155—165°, III 165—175° bei 12 mm aufgefangen. Die Fraktion I wog 30 g und wurde mit 60 ccm Acetylchlorid 1 Stunde lang am Wasserbade mit Rückflußkühler erwärmt und dann i. V. fraktioniert destilliert. Hierbei wurden 3 Fraktionen bei 12 mm aufgefangen: I 160—170°, II 170—180°, III 180—190°. Die Fraktionen I und II wurden aus Alkohol umkrystallisiert, wobei sich zunächst das schwerer lösliche Diacetylderivat des 1-Methylpyrogalloläthers abscheidet. Aus den Mutterlaugen wurde das Diacetylderivat des 2-Methylpyrogalloläthers gewonnen und so lange aus Alkohol umkrystallisiert, bis es den Schmp. 51—54° zeigte. Diese Fraktion wurde durch Erwärmen mit verd. Natronlauge zersetzt, mit Äther aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. V. destilliert. Das ölige Destillat erstarrte nach längerem Stehen teilweise. Die Krystalle wurden auf Tonteller gepreßt

<sup>1)</sup> J. prakt. Chem. [2] 119, 306 (1928).

und aus Benzol umkrystallisiert. Aus 10 g Diacetylprodukt wurden 0,8 g reiner Äther erhalten vom Schmp. 85—87°<sup>1)</sup>.

### 3-Methylpyrogallolaldehyd

0,6 g 2-Methylpyrogalloläther wurden in 30 ccm abs. Äther gelöst, mit 3 g Zinkcyanid (Kahlbaum, bei 100° getrocknet) versetzt und 2 Stunden lang getrocknetes Salzsäuregas eingeleitet. Während der Reaktion scheidet sich das ölige Reaktionsprodukt aus, das Lösungsmittel wurde abgegossen und zweimal mit wasserfreiem Äther ausgewaschen. Das ölige Reaktionsprodukt wurde zur Zersetzung des Ketimids mit 100 ccm Wasser  $\frac{1}{4}$  Stunde lang zum Sieden erwärmt. Die abgekühlte Lösung wurde 3-mal mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde 2-mal mit einer 40%-igen Bisulfidlösung durchgeschüttelt und mit Salzsäure angesäuert. Dieselbe wurde 3-mal mit Äther ausgezogen, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der bald fest gewordene Rückstand aus Ligroin umkrystallisiert. Ausbeute 0,2 g.

4,210 mg Subst.: 8,805 mg CO<sub>2</sub>, 1,875 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 57,1 H 4,8 Gef. C 57,03 H 4,95

Der 3-Methylpyrogallolaldehyd bildet farblose Nadeln, die leicht löslich sind in Alkohol und Äther. In kaltem Ligroin ist die Substanz schwer löslich. Schmp. 83—84°. Zur weiteren Charakterisierung des Aldehyds wurde das p-Nitrophenylhydrazon dargestellt. 0,5 g Aldehyd wurden in 10 ccm 50%-iger Essigsäure gelöst, erwärmt und mit einer essigsäuren (10 ccm 50%-ige) Lösung von 0,5 g p-Nitrophenylhydrazid versetzt und kurze Zeit erwärmt. Es schieden sich rote Nadeln des Hydrazons aus, die zur weiteren Reinigung aus Alkohol umkrystallisiert wurden.

3,820 mg Subst.: 0,488 ccm N (15°, 712 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub> Ber. N 13,86 Gef. N 14,00

Das Hydrazon bildet rote Nadeln, welche bis 250° erwärmt nicht schmelzen, sondern sich zersetzen.

<sup>1)</sup> A. a. O.