

Aldehyde des Isohomobrenzkatechins (= 3-Methylbrenzkatechin)

VON ELMAR PROFFT UND HANS JOACHIM JESCHKE

Herrn Professor Dr. W. Treibs zum 70. Geburtstag gewidmet

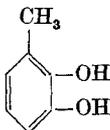
Inhaltsübersicht

Ausgehend vom *o*-Novovanillin (= 2-Hydroxy-3-äthoxy-benzaldehyd) wurden nach SOFFER und HUANG-MINLON 2-Alkoxy-3-äthoxy-toluole dargestellt. Nach VILSMAYER wurden daraus in guten Ausbeuten 2-Methyl-3-alkoxy-4-äthoxy-benzaldehyde erhalten. Nach REIMER-TIEMANN konnten andererseits 3-Methyl-4-alkoxy-5-äthoxy-benzaldehyde gewonnen werden. Durch nochmalige Reduktion der Aldehydgruppe wurden 1-Äthyl-2-alkyl-äther des 3,4-Dimethylbrenzkatechins erhalten.

Von fast allen Aldehyden wurden Thiosemicarbazone als potentielle Tuberkulostatica dargestellt. Die Aldehyde wurden als *p*-Nitrophenylhydrazone, Semicarbazone und andere Derivate charakterisiert.

Die neuen Aldehyde bilden Bisulfitverbindungen. Sie sind der CANNIZZARO-Reaktion zugänglich, gehen aber erwartungsgemäß nicht die Benzoin-Kondensation ein. Sie lassen sich in 6-Stellung nitrieren sowie zu Säuren oxydieren.

Vom Isohomobrenzkatechin sind unseres Wissens bisher



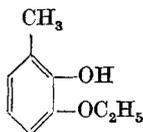
nur Mono- und Dimethyläther sowie 2-Äthyl-äther dargestellt worden. Von daraus abgeleiteten Aldehyden sind 2-Methyl-3,4-dihydroxybenzaldehyd und 2-Methyl-3-hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd durch PERKIN¹⁾, 2-Methyl-3,4-dimethoxy-benzaldehyd durch PERKIN und durch CROMARTIE und HARLEY-MASON²⁾ und 3-Methyl-4-hydroxy-5-methoxy-benzaldehyd durch J. und P. KOETSCHET³⁾ bekannt. PERKIN gelangte über Naturstoffe zu diesen Aldehyden; im übrigen wurde vom *o*-Vanillin ausgegangen.

¹⁾ W. H. PERKIN, *J. chem. Soc. (London)* **109**, 913–915.

²⁾ R. I. T. CROMARTIE u. H. HARLEY-MASON, *J. chem. Soc. (London)* **1952**, 1052.

³⁾ J. u. P. KOETSCHET, *Helv. chim. Acta* **13**, 474 (1930).

Um zu entsprechenden Verbindungen vom 4- bzw. 5-Äthoxy-Typ zu gelangen, muß man von 2-Hydroxy-3-äthoxytoluol ausgehen, das jedoch in der Literatur noch



nicht beschrieben ist.

In dieser Arbeit wurde *o*-Novovanillin (2-Hydroxy-3-äthoxybenzaldehyd) als Ausgangsstoff hierfür verwendet.

Für die Reaktion stehen zwei Wege zur Verfügung:

1. CLEMMENSEN-Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure in wäßriger Lösung,
2. KISHNER-WOLFF-Reduktion mit Hydrazin unter verschiedenen Bedingungen.

Die Reduktion nach CLEMMENSEN liefert im allgemeinen bei säurelöslichen Stoffen sehr gute Ausbeuten. Je unlöslicher die Substanz ist, um so schlechter werden die Ausbeuten ($\sim 40\%$ d. Th.).

Bei der Reduktion des *o*-Novovanillins nach 1. wurden von uns Ausbeuten von 40–42% erzielt. Ähnliche Ergebnisse erhielten MAJIMA und OKAZAKI⁴⁾ bei der Reduktion des *o*-Vanillins. Kürzlich haben CROMARTIE und HARLEY-MASON (l. c.) bei der Darstellung von 2-Hydroxy-3-methoxy-toluol aus *o*-Vanillin beim Arbeiten in Alkohol recht gute Ausbeuten erzielt.

Bequemer und in größeren Mengen ist 2-Hydroxy-3-äthoxy-toluol jedoch nach einer modifizierten KISHNER-WOLFF-Methode zugänglich, die von SOFFER⁵⁾ angegeben und kurz darauf von HUANG-MINLON⁶⁾ verbessert wurde. Nach beiden Verfahren wird drucklos gearbeitet.

Bei der Darstellung des 2-Hydroxy-3-äthoxy-toluols wurden von uns beide Verfahren geprüft. Nach SOFFER wurde unter Verwendung von Glycerin als Lösungsmittel das Reaktionsgemisch 90 Stunden am Rückfluß zum Sieden erhitzt. 2-Hydroxy-3-äthoxytoluol wurde sodann durch Wasserdampfdestillation abgetrennt. Die Reduktion nach HUANG-MINLON wurde unter Verwendung von Äthylenglykol als Lösungsmittel durchgeführt. Die Reaktion verlief glatt und ergab gute Ausbeuten ($\sim 80\%$ d. Th.).

Die Methylierung verläuft bei 2-Hydroxy-3-äthoxytoluol recht schwer. Zu gleichen Ergebnissen gelangten CROMARTIE und HARLEY-MASON bei

⁴⁾ R. MAJIMA u. Y. OKAZAKI, Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 1488 (1916).

⁵⁾ M. D. SOFFER u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. **67**, 1435 (1945).

⁶⁾ HUANG-MINLON, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2487 (1946).

dem 2-Hydroxy-3-methoxy-toluol (l. c.). Offenbar tritt dabei sterische Hinderung durch die o-ständige Methylgruppe ein. Während die genannten Verfasser unter besonderen Bedingungen methylierten, wurde bei eigenen Versuchen 2-Hydroxy-3-äthoxy-toluol wie üblich methyliert.

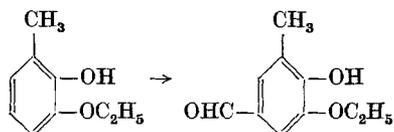
Nach dem von einem von uns⁷⁾ bei dem o-Vanillin und o-Novovanillin erprobten Verfahren (längeres Erhitzen der zu alkylierenden Verbindung mit Kaliumkarbonat und Alkylbromid in Alkohol) wurden dargestellt:

2,3-Diäthoxy-toluol,
 2-n-Propoxy-3-äthoxy-toluol,
 2-i-Propoxy-3-äthoxy-toluol,
 2-n-Butoxy-3-äthoxy-toluol,
 2-i-Butoxy-3-äthoxy-toluol,
 2-n-Amyloxy-3-äthoxy-toluol,
 2-i-Amyloxy-3-äthoxy-toluol,
 2-n-Hexyloxy-3-äthoxy-toluol,
 2-n-Oktyloxy-3-äthoxy-toluol.

Bei der Darstellung von 2,3-Diäthoxy-toluol wurde des höheren Siedepunktes wegen Äthyljodid angewendet. Die für die o- und Novovanillinäther erzielten Ausbeuten konnten bei diesem Verbindungstyp auch durch längere Erhitzungsdauer nicht ganz erreicht werden. Sie lagen zwischen 65 und 80%. Auffallend schlecht bildete sich aber auch hier 2-i-Butoxy-3-äthoxy-toluol (Ausbeute 28%).

Zur Einführung der Formylgruppe wurden die REIMER-TIEMANNsche Methode und die VILSMEIER-Synthese herangezogen.

2-Hydroxy-3-äthoxy-toluol wurde mit Chloroform in wäßrig alkalischer Lösung formyliert:



Die Ausbeuten sind schlecht; sie liegen bei 25%. Die Methode hat jedoch den Vorteil, daß die Stellung der eintretenden Formylgruppe bekannt ist. Da beide o-Stellungen besetzt sind, kann die Hydroxylgruppe nur in p-Stellung dirigieren.

3-Methyl-4-hydroxy-5-äthoxy-benzaldehyd konnte unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen methyliert werden. Um die in alkalischer Lösung eintretende CANNIZZARO-Reaktion und die Verunreinigung mit Di-

⁷⁾ E. PROFFT, J. prakt. Chem. (4) 5, 175 (1957).

methylsulfat zu vermeiden, wurde der Aldehyd in etwa 90% des notwendigen Dimethylsulfats gelöst und in der Hitze die entsprechende Menge Kalilauge zugetropft. So konnte 3-Methyl-4-methoxy-5-äthoxybenzaldehyd in sehr reiner Form dargestellt werden.

Im Gegensatz zu dieser Arbeitsweise verlief die Formylierung nach VILSMEIER mit guten Ausbeuten (57–65% d. Th.).

Im allgemeinen dirigieren Alkoxy- und Aminogruppen bei der VILSMEIER-Synthese in p-Stellung. Ist diese besetzt, so tritt zumeist keine einheitliche Reaktion ein. Im Falle der Dialkyläther des Isohomobrenzkatechins bleibt nun die Frage offen, welche Alkoxygruppe in p-Stellung dirigiert, so daß zwischen der 5- und 6-Stellung zu entscheiden ist. In die 5-Stellung konnte die Formylgruppe mittels der REIMER-TIEMANNschen Synthese eingeführt werden. Der durch Alkylierung von 3-Methyl-4-hydroxy-5-äthoxybenzaldehyd dargestellte 3-Methyl-4-methoxy-5-äthoxybenzaldehyd hat F. 47°. Der nach der VILSMEIER-Synthese dargestellte Aldehyd hat F. 50–51°. Der Mischschmelzpunkt beider Substanzen zeigt erhebliche Depression und liegt bei 34°. Daraus ist ersichtlich, daß beide Verbindungen nicht identisch sind.

Die Formylgruppe muß also bei der Synthese nach VILSMEIER entweder in 4- bzw. 6-Stellung eingetreten sein, wovon die 6-Stellung nach oben gemachten Ausführungen die wahrscheinlichere ist, da sie die p-Stellung zur zweiten Alkoxygruppe darstellt.

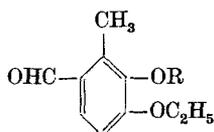
2-Methyl-3-alkoxy-4-äthoxybenzaldehyde sind jedoch noch nicht in der Literatur beschrieben worden. Es finden sich indessen Angaben über den 2-Methyl-3,4-dimethoxybenzaldehyd (50°), der von PERKIN (l. c.) durch Methylierung von 2-Methyl-3,4-dihydroxybenzaldehyd und von CROMARTIE und HARLEY-MASON (l. c.) durch GATTERMANN-Synthese mit Cyanwasserstoffsäure und Aluminiumchlorid aus 2,3-Dimethoxytoluol dargestellt worden ist.

Nach VILSMEIER wurde nun 2,3-Dimethoxytoluol formyliert. Die Verbindung x-Formyl-2,3-dimethoxytoluol hat F. 49°. Der Mischschmelzpunkt dieses und des nach GATTERMANN dargestellten Aldehydes zeigte keine Depression.

Als weiterer Beweis für diese Konstitution kann die Oxydation des Produktes mit Kaliumpermanganat zur entsprechenden Säure dienen. Sie hat F. 183° und weist alle übrigen Eigenschaften der in der Literatur beschriebenen 2-Methyl-3,4-dimethoxybenzoesäure (2-Methylveratrumsäure)⁸⁾ auf.

⁸⁾ v. BRUCHHAUSEN, Arch. d. Pharmazie 1925, 576 u. 596.

Damit sind offensichtlich beide Aldehyde identisch, und der nach VILSMEIER dargestellte Aldehyd ist als 2-Methyl-3,4-dimethoxy-benzaldehyd zu bezeichnen. Daraus wurde der Schluß gezogen, daß die VILSMEIER-Synthese bei 1-Methyl-2-alkoxy-3-äthoxy-benzolen analog verläuft und diesen Aldehyden gleiche Konstitution zukommt:



Nach VILSMEIER wurden aus den entsprechenden Phenoläthern folgende Aldehyde dargestellt:

- 2-Methyl-3-methoxy-4-äthoxy-benzaldehyd,
- 2-Methyl-3,4-diäthoxy-benzaldehyd,
- 2-Methyl-3-n-propoxy-4-äthoxy-benzaldehyd,
- 2-Methyl-3-i-propoxy-4-äthoxy-benzaldehyd,
- 2-Methyl-3-n-butoxy-4-äthoxy-benzaldehyd,
- 2-Methyl-3-i-butoxy-4-äthoxy-benzaldehyd,
- 2-Methyl-3-n-amyloxy-4-äthoxy-benzaldehyd,
- 2-Methyl-3-i-amyloxy-4-äthoxy-benzaldehyd,
- 2-Methyl-3-n-hexyloxy-4-äthoxy-benzaldehyd,
- 2-Methyl-3-n-oktyloxy-4-äthoxy-benzaldehyd.

Das 2-Hydroxy-3-äthoxytoluol selbst war der Reaktion nach VILSMEIER nicht zugänglich. — Die so dargestellten Aldehyde konnten nach der modifizierten KISHNER-WOLFF-Methode reduziert werden. Das Reaktionsgemisch wurde nach SOFFER 90 h am Rückfluß gekocht. Diese Aldehyde lösen sich infolge Fehlens freier Hydroxylgruppen nicht im Gemisch Glycerin/Kaliumhydroxyd. Auf die Reaktion war dies indessen ohne Einfluß. Die Ausbeuten betragen über 80%.

Es wurden folgende Dialkyläther des 3,4-Dimethyl-brenzkatechins, das selbst erst kürzlich von BAKER und Mitarbeitern⁹⁾ beschrieben wurde, dargestellt:

- 1-Äthoxy-2-methoxy-3,4-dimethyl-benzol,
- 1,2-Diäthoxy-3,4-dimethyl-benzol,
- 1-Äthoxy-2-n-propoxy-3,4-dimethyl-benzol.

Es lag nahe zu versuchen, durch Ätherspaltung dieser Verbindungen zum 3,4-Dimethyl-brenzkatechin zu gelangen. Mit Aluminiumchlorid, 48proz. Bromwasserstoffsäure in Eisessig und Jodwasserstoffsäure

⁹⁾ W. BAKER, H. F. BONDY, J. GUMB u. D. MILES, J. chem. Soc. (London) 1953, 1615.

(spez. Gew. 1,7) wurden zahlreiche Spaltungsversuche beim 1-Äthoxy-2-methoxy-3,4-dimethylbenzol und 1,2-Diäthoxy-3,4-dimethylbenzol unternommen. Aluminiumchlorid und Eisessig/Bromwasserstoffsäure ergaben keine wasserlöslichen Produkte. Es resultierten nach der Vakuumdestillation zumeist farblose Öle, deren Erstarrungspunkte unter -15° lagen. 1-Äthoxy-2-methoxy-3,4-dimethylbenzol lieferte bei kurzem Erhitzen in Eisessig/Bromwasserstoffsäure am Rückfluß ein wenig wasserlösliches Produkt vom F. 47° . Die Spaltung verläuft also nicht glatt. Beide Reagentien scheinen nur teilweise Entalkylierung zu bewirken. Beim Erhitzen in Jodwasserstoffsäure ($s = 1,7$) konnte an sich vollständige Entalkylierung erwartet werden. Es ließen sich jedoch nur Harze und Schmierien isolieren.

Bei der Nitrierung des 2-Methyl-3-n-propoxy-4-äthoxy-benzaldehyds kann die substituierende NO_2 -Gruppe in o- bzw. m-Stellung zur Formylgruppe eintreten. Der Nitroaldehyd ergab indessen mit wäßrigem Aceton unter Zutropfen von 2 n-Natronlauge einen Indigofarbstoff, der als 4,4'-Dimethyl-5,5'-di-n-propoxy-6,6'-diäthoxy-indigo anzusprechen ist. Mit alkalischer Dithionit-Lösung ließ sich der Farbstoff verküpen, und in Chloroform erhielt man durch Zugabe von Brom und etwas Calciumhydroxyd einen rotbraunen Dehydroindigo. Der gewonnene Nitrobenzaldehyd ist also als 2-Methyl-3-n-propoxy-4-äthoxy-6-nitrobenzaldehyd zu bezeichnen.

Zur Prüfung als Tuberkulostatika wurden von zwölf Aldehyden Thiosemikarbazone dargestellt.

Die Aldehyde wurden weiterhin charakterisiert durch ihre Bisulfitverbindungen, p-Nitrophenylhydrazone und andere Derivate. An einigen Beispielen wurde die CANNIZZARO-Reaktion, die Acyloinkondensation und die Kondensation mit Malonsäure untersucht. Die erstere verlief in dem geprüften Beispiel glatt. Acyloinkondensation trat erwartungsgemäß nicht ein. Mit Malonsäure konnte in fast quantitativer Ausbeute die entsprechende Zimtsäure erhalten werden.

Die Oxydation von zwei Aldehyden zu den Karbonsäuren mit Permanganat ergab die gleichen Verbindungen, die bei der CANNIZZARO-Reaktion resultierten. Es tritt also keine Oxydation der zur Carboxylgruppe o-ständigen Methylgruppe ein. Überhaupt läßt sich diese Methylgruppe nur sehr schwierig oxydieren. Selbst 5stündige Einwirkung von siedender alkalischer Kaliumpermanganatlösung bewirkt keine Oxydation. Aus 2-Methyl-3-n-propoxy-4-äthoxy-benzoesäure wurden das 2-Methyl-3-n-propoxy-4-äthoxy-benzoylchlorid und daraus das Amid dargestellt.

Experimenteller Teil

2-Hydroxy-3-äthoxy-toluol

a) nach SOFFER. 16,6 g o-Novovanillin, 18 g Kaliumhydroxyd und 20 ml Hydrazinhydrat (K_p 116–119°) wurden in 120 ml Glycerin gelöst und 90 Stunden am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Danach wurde das Gemisch der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat (etwa 11) wurde mit zweimal je 100 ml Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde über Calciumchlorid getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand der Vakuumdestillation unterworfen. Es resultierte ein farbloses Produkt vom $K_{p_{12}}$ 101°, das in Kältemischung zu farblosen Prismen, F. 36–37°, erstarre. Ausbeute: 12,3 g = 80,8% d. Th.

b) nach HUANG-MENLON. 16,6 g o-Novovanillin, 18 g Kaliumhydroxyd und 15 ml Hydrazinhydrat wurden in 120 ml Glykol gelöst und am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach 90 Minuten wurde unterbrochen und soviel Wasser abdestilliert, daß die Temperatur des Gemisches auf 195° stieg. Danach wurde das Erhitzen am Rückfluß 4 Stunden fortgesetzt. Die abgekühlte Lösung wurde mit 150 ml Wasser verdünnt und langsam in 100 ml 6 n-Salzsäure gegossen. Das Gemisch wurde zweimal mit je 100 ml Äther extrahiert. Nach Waschen der ätherischen Lösung mit Wasser wurde diese wie oben aufgearbeitet. Ausbeute an Reinprodukt: 13 g = 85,4% d. Th.

$C_9H_{12}O_2$ (152,2) ber.: C 71,02% H 7,95%
gef.: C 70,82% H 8,04%

2-Methoxy-3-äthoxy-toluol

15,2 g 2-Hydroxy-3-äthoxy-toluol wurden in 200 ml 2-n-Natronlauge gelöst. Dann gab man 50 g Dimethylsulfat in kurzen Zeitabständen portionsweise hinzu und schüttelte das Gemisch kräftig. Sobald die wäßrige Lösung nicht mehr alkalisch reagierte, wurde unter Zusatz von 50 ml 2-n-Natronlauge 30 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Erkalten wurde die wäßrige Schicht abgetrennt und mit 2-n-Natronlauge geschüttelt. Anschließend wurde mit Wasser gewaschen, über $CaCl_2$ getrocknet und destilliert. Die farblose Flüssigkeit siedete bei $K_{p_{24}}$ 115°; n_D^{20} 1,5068. Ausbeute: 11 g = 66,2% d. Th.

$C_{10}H_{14}O_2$ (166,2) ber.: C 72,27% H 8,49%
gef.: C 72,30% H 8,62%

2,3-Diäthoxy-toluol

15,1 g 2-Hydroxy-3-äthoxy-toluol, 17,2 g Äthyljodid und 8,5 g Kaliumkarbonat wurden in 100 ml Alkohol 14 Stunden unter Rühren am Rückfluß zum Sieden erhitzt, wobei sich die Lösung dunkelrot färbte. Danach wurde der Alkohol abdestilliert, der Niederschlag abfiltriert und gut mit Äther gewaschen. Filtrat und Waschflüssigkeit wurden sodann vereinigt und mit 2-n-Natronlauge unumgesetztes Phenol ausgeschüttelt. Nach anschließendem Waschen mit Wasser wurde die ätherische Lösung über $CaCl_2$ getrocknet. Danach wurde der Äther verjagt und der Rückstand destilliert. Es ergab sich ein farbloses Produkt vom $K_{p_{15}}$ 110°; n_D^{20} 1,4970. Ausbeute: 12,3 g = 68,2% d. Th.

$C_{11}H_{16}O_2$ (180,2) ber.: C 73,30% H 8,95%
gef.: C 73,61% H 9,14%

Auf entsprechende Weise wurden die Homologen dargestellt. Über ihre Eigenschaften berichtet die Tab. 1.

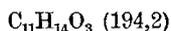
Tabelle 1
2-Alkoxy-3-äthoxy-toluole

Nr.	Alkoxyrest	Kp _{norm} °C	n _D ²⁰	Ausbeute % d. Th.	Summenformel	Mol.- Gewicht	Analyse	
							ber.: C gef.: C	ber.: H gef.: H
1	n-C ₃ H ₇ -	115/12	1,4957	75,1	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	194,3	74,19% 74,60%	9,34% 9,68%
2	i-C ₃ H ₇ -	109/12	1,4928	80,2	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	194,3	74,19% 74,26%	9,34% 9,11%
3	n-C ₄ H ₉ -	129—30/12	1,4918	72	C ₁₃ H ₂₀ O ₂	208,3	74,96% 75,26%	9,68% 9,60%
4	i-C ₄ H ₉ -	121/12	1,4892	28,8	C ₁₃ H ₂₀ O ₂	208,3	74,96% 75,10%	9,68% 9,75%
5	n-C ₆ H ₁₁ -	140—41/12	1,4899	71,1	C ₁₄ H ₂₂ O ₂	222,3	75,63% 76,00%	9,97% 10,13%
6	i-C ₆ H ₁₁ -	134—35/12	1,4897	65,7	C ₁₄ H ₂₂ O ₂	222,3	75,63% 75,93%	9,97% 10,07%
7	n-C ₈ H ₁₃ -	159/15	1,4881	64,3	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	236,4	76,25% 76,19%	10,23% 10,16%
8	n-C ₈ H ₁₇ -	175—77/15	1,4868	74,1	C ₁₇ H ₂₈ O ₂	264,4	77,22% 77,11%	10,67% 10,69%

2-Methyl-3-methoxy-4-äthoxy-benzaldehyd

20,2 g N-Methylformanilid und 23 g Phosphoroxychlorid wurden unter Kühlung zusammengegeben und 2 Stunden stehen gelassen. Dabei färbte sich die Lösung orangefarben. Sodann wurden bei 10° 16,6 g 2-Methoxy-3-äthoxy-toluol eingetragen, worauf sich die Lösung tiefrot färbte. Unter Rühren wurde das Gemisch im Wasserbad 5 Stunden auf 60° erwärmt. Zur Vollendung der Reaktion wurde alles 12 Stunden bei Raumtemperatur sich selbst überlassen. Danach wurde der Komplex unter Rühren in 200 ml Eiswasser gegossen und die Emulsion mit Natriumacetat versetzt. Es wurde mit 2mal je 150 ml Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mehrere Male mit je 200 ml 2 n-Salzsäure behandelt. Anschließend wurde mit Wasser gewaschen, die ätherische Lösung über Na_2SO_4 getrocknet, der Äther verjagt und der Rückstand im Vakuum destilliert.

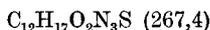
Das erhaltene Produkt wurde mit 50 ml 40proz. Natriumbisulfittlösung so lange geschüttelt, bis sich die Aldehydbisulfidverbindung in weißen Kristallen abschied. Das Gemisch wurde 1 Stunde zur vollständigen Kristallisation stehen gelassen. Sodann wurde abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und das ätherfeuchte Produkt mit 50 ml 2 n-Schwefelsäure unter Erwärmen auf dem Wasserbad zersetzt. Nach Erkalten wurde der abgeschiedene Aldehyd in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung über Na_2SO_4 getrocknet und der Vakuumdestillation unterworfen. Es resultierte eine schwach gelbliche Flüssigkeit vom $K_{p_{12}}$ 152–154°, die bald zu fast farblosen Nadeln vom F. 51 bis 52° erstarrte. Ausbeute: 12,0 g = 61,7% d. Th.



ber.: C 68,02% H 7,27%
gef.: C 68,20% H 7,29%.

2-Methyl-3-methoxy-4-äthoxy-benzal-thiosemicarbazon

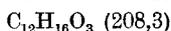
2 g 2-Methyl-3-methoxy-4-äthoxy-benzaldehyd wurden in 20 ml Alkohol gelöst und zum Sieden erhitzt. Dazu wurde eine Lösung von 1 g Thiosemicarbazid in 5 ml heißem Wasser gegeben. Sodann wurde das Gemisch auf dem Wasserbad 30 Minuten zum Sieden erhitzt, wobei das Thiosemicarbazon des Aldehyds ausfiel. Es wurde abfiltriert, aus wäßrigem Alkohol umkristallisiert und auf Ton getrocknet. Weiße Nadeln vom F. 220°.



ber.: S 11,99%
gef.: S 12,04%.

2-Methyl-3,4-diäthoxy-benzaldehyd

Es wurden 20,2 g N-Methylformanilid und 23 g Phosphoroxychlorid mit 18 g 2,3-Diäthoxy-toluol umgesetzt. Nach Aufarbeitung resultierte eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit vom $K_{p_{12}}$ 160–162° und n_D^{20} 1,5361. Ausbeute: 12,4 g = 59,5% d. Th.



ber.: C 69,21% H 7,74%
gef.: C 69,09% H 8,06%.

2-Methyl-3,4-diäthoxy-benzal-thiosemicarbazon

Bei der Darstellung wurde, wie oben angegeben, verfahren. Weiße Nadeln vom F 212°.



ber.: S 11,39%
gef.: S 11,24%.

2-Methyl-3,4-diäthoxy-benzal-p-nitrophenylhydrazon

1 g 2-Methyl-3,4-diäthoxy-benzaldehyd wurde in etwas Alkohol gelöst und zu einer schwach erwärmten Lösung von 0,8 g p-Nitrophenylhydrazin in 5 ml 50proz. Essigsäure gegeben. Beim Verdünnen mit Wasser fiel das p-Nitrophenylhydrazon aus. Es wurde abgesaugt, aus Alkohol umkristallisiert und auf Ton getrocknet. Rote Nadelchen vom F. 164°.

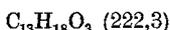


ber.: N 12,24%

gef.: N 11,81%.

2-Methyl-3-n-propoxy-4-äthoxy-benzaldehyd

20,2 g N-Methylformanilid und 23 g Phosphoroxchlorid wurden mit 19,4 g 2-n-Propoxy-3-äthoxy-toluol umgesetzt. Es resultierte eine schwach gelbliche Flüssigkeit vom $K_{p_{12}}$ 166–168° und n_D^{20} 1,5308. Ausbeute: 13,3 g = 59,9% d. Th.



ber.: C 70,24% H 8,16%

gef.: C 70,64% H 7,95%.

2-Methyl-3-n-propoxy-4-äthoxy-benzal-thiosemicarbazon

Weiße Kristallflitter vom F. 174°



ber.: S 10,85%

gef.: S 11,11%.

2-Methyl-3-n-propoxy-4-äthoxy-benzal-p-nitrophenylhydrazon

Orangefarbene Nadelchen vom F. 146°



ber.: N 11,76%

gef.: N 11,82%.

2-Methyl-3-n-propoxy-4-äthoxy-benzal-semicarbazon

Zu einer Lösung von 1 g Semicarbazid in 10 ml absolutem Alkohol wurden 2 g 2-Methyl-3-n-propoxy-4-äthoxybenzaldehyd, gelöst in 10 ml Alkohol, gegeben, und es wurde erwärmt. Sodann wurden 10 ml Wasser hinzugefügt, worauf das Semicarbazon rasch ausfiel. Zur Vollendung der Reaktion wurde das Gemisch 24 Stunden stehen gelassen. Anschließend wurde abgesaugt, aus Alkohol umkristallisiert und auf Ton getrocknet.

Weiße Nadeln vom F. 172°.



ber.: N 15,04%

gef.: N 15,11%.

2-Methyl-3-n-propoxy-4-äthoxy-benzaldoxim

2 g 2-Methyl-3-n-propoxy-4-äthoxy-benzaldehyd wurden in 20 ml Wasser suspendiert. Dann wurden 0,7 g Hydroxylaminhydrochlorid und 0,5 g Natriumbikarbonat zugegeben.

Die Suspension wurde mehrere Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen. Es wurde mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit 40proz. Natriumbisulfidlösung zur Entfernung nicht umgesetzten Aldehydes geschüttelt und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Verjagen des Äthers verblieb ein farbloses Öl, das in Kältemischung bald zu Kristallen erstarrte. Sie wurden aus Petroläther umkristallisiert. Weiße Nadeln vom F. 71° .



ber.: N 5,90%

gef.: N 6,48%.

2-Methyl-3-n-propoxy-4-äthoxy-benzyliden-anilin

4,4 g 2-Methyl-3-n-propoxy-4-äthoxy-benzaldehyd wurden mit 1,8 g Anilin vermischt und auf dem Wasserbad erhitzt. Unter Trübung der Mischung setzte die Reaktion sehr schnell ein. Nach 1 Stunde wurde in 20 ml Äther aufgenommen und über Na_2SO_4 getrocknet. Sodann wurde der Äther verjagt und der Rückstand der Vakuumdestillation unterworfen. Es resultierte ein lebhaft gelb gefärbtes, stark lichtbrechendes Öl vom $K_{\text{P}15}$ $249-253^\circ$ und n_{D}^{20} 1,5993.

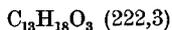


ber.: N 4,71%

gef.: N 4,96%

2-Methyl-3-i-propoxy-4-äthoxy-benzaldehyd

20,2 g N-Methylformanilid und 23 g Phosphoroxychlorid wurden mit 19,4 g 2-i-Propoxy-3-äthoxy-toluol umgesetzt. Es resultierte eine schwach gelbliche Flüssigkeit vom $K_{\text{P}12}$ $160-161^\circ$ und n_{D}^{20} 1,5300. Ausbeute: 14,5 g = 65,2% d. Th.



ber.: C 70,24% H 8,16%

gef.: C 70,42% H 8,18%.

2-Methyl-3-i-propoxy-4-äthoxy-benzal-thiosemicarbazon

Weißer Kristallfitter vom F. 177° .



ber.: S 10,85%

gef.: S 11,37%.

2-Methyl-3-i-propoxy-4-äthoxy-benzal-p-nitrophenylhydrazon

Orangefarbene Nadelchen vom F. 185°

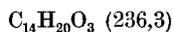


ber.: N 11,76%

gef.: N 11,77%.

2-Methyl-3-n-butoxy-4-äthoxy-benzaldehyd

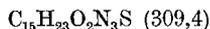
20,2 g N-Methylformanilid und 23 g Phosphoroxychlorid wurden mit 20,8 g 2-n-Butoxy-3-äthoxy-toluol umgesetzt. Es resultierte eine schwach gelbliche Flüssigkeit vom $K_{\text{P}14}$ $183-185^\circ$ und n_{D}^{20} 1,5272. Ausbeute: 13,6 g = 57,1% d. Th.



ber.: C 71,16% H 8,53%
 gef.: C 71,04% H 8,27%.

2-Methyl-3-n-butoxy-4-äthoxy-benzal-thiosemicarbazon

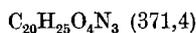
Weißer Kristallflitter vom F. 174°



ber.: S 10,36%
 gef.: S 10,89%.

2-Methyl-3-n-butoxy-4-äthoxy-benzal-p-nitrophenylhydrazon

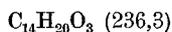
Orangefarbene Nadelchen vom F. 130°.



ber.: N 11,31%
 gef.: N 11,04%.

2-Methyl-3-i-butoxy-4-äthoxy-benzaldehyd

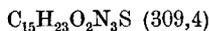
20,2 g N-Methylformanilid und 23 g Phosphoroxychlorid wurden mit 20,8 g 2-i-Butoxy-3-äthoxy-toluol umgesetzt. Es resultierte eine schwach gelbliche Flüssigkeit vom Kp_{12} 174–176° und n_D^{20} 1,5247. Ausbeute: 14 g = 59,2% d. Th.



ber.: C 71,16% H 8,53%
 gef.: C 71,51% H 8,90%.

2-Methyl-3-i-butoxy-4-äthoxy-benzal-thiosemicarbazon

Weißer Kristallflitter vom F. 160°



ber.: S 10,36%
 gef.: S 10,83%.

2-Methyl-3-i-butoxy-4-äthoxy-benzal-p-nitrophenylhydrazon

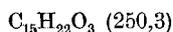
Orangefarbene Kristalle vom F. 167°.



ber.: N 11,31%
 gef.: N 11,82%.

2-Methyl-3-n-amyloxy-4-äthoxy-benzaldehyd

20,2 g N-Methylformanilid und 23 g Phosphoroxychlorid wurden mit 22,2 g 2-n-Amyloxy-3-äthoxy-toluol umgesetzt. Es resultierte eine schwach gelbliche Flüssigkeit vom Kp_{12} 188–189° und n_D^{20} 1,5232. Ausbeute: 15,5 g = 61,9% d. Th.



ber.: C 71,96% H 8,86%
 gef.: C 72,43% H 8,89%.

2-Methyl-3-n-amyloxy-4-äthoxy-benzal-thiosemicarbazon

Weiße Kristalle vom F. 159°

 $C_{16}H_{25}O_2N_3S$ (323,5)

ber.: S 9,91%

gef.: S 10,23%.

2-Methyl-3-n-amyloxy-4-äthoxy-benzal-p-nitrophenylhydrazon

Orangefarbene Nadelchen vom F. 126°

 $C_{21}H_{27}O_4N_3$ (385,5)

ber.: N 10,90%

gef.: N 10,60%.

2-Methyl-3-i-amyloxy-4-äthoxy-benzaldehyd

20,2 g N-Methylformanilid und 23 g Phosphoroxychlorid wurden mit 22,2 g 2-i-Amyloxy-3-äthoxy-toluol umgesetzt. Es resultierte eine schwach gelbliche Flüssigkeit vom Kp_{14} 185–187° und n_D^{20} 1,5214. Ausbeute: 16 g = 63,9% d. Th.

 $C_{15}H_{22}O_3$ (250,3)

ber.: C 71,96% H 8,86%

gef.: C 72,53% H 8,83%.

2-Methyl-3-i-amyloxy-4-äthoxy-benzal-thiosemicarbazon

Weiße Kristallfitter vom F. 158°

 $C_{16}H_{25}O_2N_3S$ (323,5)

ber.: S 9,91%

gef.: S 10,48%.

2-Methyl-3-i-amyloxy-4-äthoxy benzal-p-nitrophenylhydrazon

Orangefarbene Kristalle vom F. 139°.

 $C_{21}H_{27}O_4N_3$ (385,5)

ber.: N 10,90%

gef.: N 10,80%.

2-Methyl-3-n-hexyloxy-4-äthoxy-benzaldehyd

20,2 g N-Methylformanilid und 23 g Phosphoroxychlorid wurden mit 23,6 g 2-n-hexyloxy-3-äthoxy-toluol umgesetzt. Es resultierte eine schwach gelbliche Flüssigkeit vom Kp_{12} 198–199° und n_D^{20} 1,5196. Ausbeute: 16,5 g = 62,4% d. Th.

 $C_{16}H_{24}O_3$ (264,4)

ber.: C 72,69% H 9,15%

gef.: C 72,66% H 8,85%.

2-Methyl-3-n-hexyloxy-4-äthoxy-benzal-thiosemicarbazon

Weißes Pulver vom F. 157°

 $C_{17}H_{27}O_2N_3S$ (337,5)

ber.: S 9,50%

gef.: S 9,80%.

2-Methyl-3-n-he xyloxy -4-äthoxy-benzal-p-nitrophenylhydrazon

Orangefarbene Kristalle vom F. 97°

 $C_{22}H_{29}O_4N_3$ (399,5)

ber.: N 10,52%

gef.: N 10,87%.

2-Methyl-3-n-oktyloxy-4-äthoxy-benzaldehyd

20,2 g N-Methylformanilid und 23 g Phosphoroxychlorid wurden mit 26,5 g 2-n-Oktyloxy-3-äthoxy-toluol umgesetzt. Es resultierte eine schwach gelbliche Flüssigkeit vom Kp_{12} 221–224° und n_D^{20} 1,5138. Ausbeute: 17 g = 58,1% d. Th.

 $C_{18}H_{28}O_3$ (292,4)

ber.: C 73,93% H 9,65%

gef.: C 73,61% H 9,76%.

2-Methyl-3-n-oktyloxy-4-äthoxy-benzal-thiosemicarbazon

Weißes Pulver vom F. 147°

 $C_{19}H_{31}O_2N_3S$ (365,5)

ber.: S 8,77%

gef.: S 9,23%.

2-Methyl-3-n-oktyloxy-4-äthoxy-benzal-p-nitrophenylhydrazon

Orangefarbene Kristalle vom F. 121°

 $C_{24}H_{33}O_4N_3$ (427,6)

ber.: N 9,83%

gef.: N 9,74%.

1-Äthoxy-2-methoxy-3,4-dimethylbenzol

19,4 g 2-Methyl-3-methoxy-4-äthoxy-benzaldehyd, 18 g Kaliumhydroxyd und 20 ml Hydrazinhydrat wurden in 120 ml Glycerin suspendiert und 90 Stunden am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach der Vakuumdestillation ergab sich eine farblose Flüssigkeit vom Kp_{15} 114° und n_D^{20} 1,5080. Ausbeute: 15,5 g = 86,0% d. Th.

 $C_{11}H_{16}O_2$ (180,2)

ber.: C 73,30% H 8,95%

gef.: C 73,60% H 9,03%.

1,2-Diäthoxy-3,4-dimethylbenzol

Ansatz: 20,8 g 2-Methyl-3,4-diäthoxy-benzaldehyd, sonst wie oben. Es ergab sich eine farblose Flüssigkeit vom Kp_{12} 120° und n_D^{20} 1,4988. Ausbeute: 15,5 g = 80,0% d. Th.

 $C_{12}H_{18}O_2$ (194,3)

ber.: C 74,19% H 9,34%

gef.: C 74,44% H 9,31%.

1-Äthoxy-2-n-propoxy-3,4-dimethylbenzol

Ansatz: 22,2 g 2-Methyl-3-n-propoxy-4-äthoxy-benzaldehyd, sonst wie oben.

Es wurde eine farblose Flüssigkeit vom Kp_{15} 129° erhalten; n_D^{50} 1,4966. Ausbeute: 17,5 g = 84,1% d. Th.

$C_{13}H_{20}O_2$ (208,3)

ber.: C 74,94% H 9,67%

gef.: C 75,03% H 9,66%.

2-Methyl-3-n-propoxy-4-äthoxy-6-nitro-benzaldehyd

11,1 g 2-Methyl-3-n-propoxy-4-äthoxy-benzaldehyd wurden in 40 ml Eisessig gelöst. Sodann wurden 3,2 g rauchende Salpetersäure unter Kühlung und Rühren zugetropft. Nach beendeter Reaktion wurde mit Wasser verdünnt, wobei der Nitroaldehyd ausfiel. Er wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus wäßrigem Alkohol umkristallisiert. Nach Trocknen auf Ton resultierten farblose Nadeln, F. 72°. Ausbeute: 9 g = 67,0% d. Th.

$C_{13}H_{17}O_5N$ (267,3)

ber.: N 5,24%

gef.: N 5,65%.

2-Methyl-3-n-propoxy-4-äthoxy-6-nitro-benzal-thiosemicarbazon

3 g 2-Methyl-3-n-propoxy-4-äthoxy-6-nitro-benzaldehyd wurden in 15 ml Alkohol gelöst. In der Siedehitze wurde 1 g Thiosemicarbazid, gelöst in 10 ml Dioxan, zugefügt. Die Lösung wurde abkühlen und mehrere Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen. Danach wurde mit Wasser verdünnt, das ausgeschiedene Thiosemicarbazon abgesaugt und aus Benzol umkristallisiert. Gelbliche Kristalle vom F. 211°.

$C_{14}H_{20}O_4N_4S$ (340,4)

ber.: S 9,42%

gef.: S 9,72%.

2-Methyl-3-n-propoxy-4-äthoxy-6-nitro-benzal-p-nitrophenylhydrazon

Orangefarbene, verfilzte Nadelchen vom F. 214°

$C_{19}H_{22}O_6N_4$ (402,4)

ber.: N 13,92%

gef.: N 13,77%.

2-Methyl-3-n-propoxy-4-äthoxy-6-nitro-benzal-semicarbazon

Weißer Nadelchen vom F. 189°

$C_{14}H_{20}O_5N_4$ (324,3)

ber.: N 17,27%

gef.: N 16,82%.

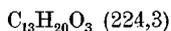
4,4'-Dimethyl-5,5'-di-n-propoxy-6,6'-diäthoxy-indigo

1,5 g 2-Methyl-3-n-propoxy-4-äthoxy-6-nitrobenzaldehyd wurden in 5 ml Aceton gelöst. Sodann wurden etwa 5 ml Wasser zugefügt und es wurde 2 n-Natronlauge zuge-

tropt. Die Lösung färbte sich unter Erwärmen sehr schnell dunkelviolet und bald darauf kristallisierte der Farbstoff aus. Nach kurzem Stehenlassen wurde abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und auf Ton getrocknet: Tief violett gefärbte Kristalle.

2-Methyl-3-n-propoxy-4-äthoxy-benzylalkohol

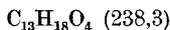
22,2 g 2-Methyl-3-n-propoxy-4-äthoxy-benzaldehyd wurden mit einer Lösung von 10 g Kaliumhydroxyd in 10 ml Wasser bis zur stabilen Emulsion geschüttelt. Nach kurzer Zeit erstarrte diese zu einem Kristallbrei. Zur vollständigen Reaktion wurde die Masse 24 Stunden selbst überlassen. Sodann wurden 50 ml Wasser hinzugefügt und das Ganze mit 4 · 100 ml Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde bis auf 50 ml eingengt und zweimal mit je 5 ml konz. Natriumbisulfidlösung geschüttelt. Nach Trocknen wurde der Äther abgedampft und der 2-Methyl-3-n-propoxy-4-äthoxy-benzylalkohol im Vakuum destilliert. Er ging bei $K_{p_{13}}$ 186–189° als farblose Flüssigkeit über; n_D^{20} 1,5228. Ausbeute: 10 g = 89,3% d. Th.



ber.: C 69,61% H 8,99%
gef.: C 69,65% H 8,67%.

2-Methyl-3-n-propoxy-4-äthoxy-benzoesäure

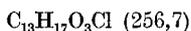
Die wäßrig-alkalische Lösung von obigem Versuch wurde mit 2-n-Salzsäure angesäuert, wobei die 2-Methyl-3-n-propoxy-4-äthoxy-benzoesäure ausfiel. Sie wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol (farblose Nadeln) bzw. Eisessig (glänzende Blättchen) umkristallisiert; F. 143°. Ausbeute: 10,5 g = 88,1% d. Th.



ber.: C 65,54% H 7,61%
gef.: C 65,95% H 7,60%.

2-Methyl-3-n-propoxy-4-äthoxy-benzoylchlorid

12 g 2-Methyl-3-n-propoxy-4-äthoxy-benzoesäure wurden mit 120 g Thionylchlorid auf dem Wasserbad unter Rückfluß 8 Stunden zum Sieden erhitzt. Sodann wurde das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert und der verbliebene Rückstand der Vakuumdestillation unterworfen, wobei ein gelbes Öl vom $K_{p_{15}}$ 172–174° übergang. Eine zweite Destillation ergab ein fast farbloses Produkt vom $K_{p_{15}}$ 172–173°; Ausbeute: 6 g = 46,7% d. Th.



ber.: Cl 13,81%
gef.: Cl 13,72%.

2-Methyl-3-n-propoxy-4-äthoxy-benzamid

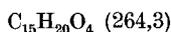
3 g 2-Methyl-3-n-propoxy-4-äthoxy-benzoylchlorid wurden 2 Stunden auf dem Wasserbad unter starkem Rühren mit 22proz. Ammoniak erwärmt. Das Amid schied sich in weißen Flocken ab. Es wurde aus wäßrigem Alkohol umkristallisiert: Weiße Nadeln, F. 151°.



ber.: N 5,90%
gef.: N 5,14%.

2-Methyl-3-n-propoxy-4-äthoxy-zimtsäure

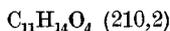
11,1 g 2-Methyl-3-n-propoxy-4-äthoxy-benzaldehyd und 13 g Malonsäure wurden in 25 ml Pyridin gelöst. Sodann wurde 1 ml Piperidin hinzugefügt und auf dem Wasserbad erhitzt. Die Kondensation verlief unter starker Kohlendioxyd-Entwicklung und war nach 90 Minuten beendet. Danach wurde noch 15 Minuten zum Sieden erhitzt und die gelbe Lösung in überschüssige 2 n-Salzsäure gegossen. Die 2-Methyl-3-n-propoxy-4-äthoxy-zimtsäure schied sich dabei fast quantitativ ab. Aus Alkohol umkristallisiert wurden farblose Nadeln, F. 191°, erhalten.



ber.: C 68,16% H 7,63%
gef.: C 67,86% H 7,58%.

2-Methyl-3-methoxy-4-äthoxy-benzoessäure

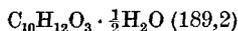
19,4 g 2-Methyl-3-methoxy-4-äthoxy-benzaldehyd wurden in 400 ml Wasser suspendiert und unter starkem Rühren auf dem Wasserbad auf 70–80° erhitzt. 24 g Kaliumpermanganat, in 500 ml Wasser gelöst, wurden innerhalb 45 Minuten zugetropft. Es wurde noch 1 Stunde erwärmt, sodann bis zur alkalischen Reaktion 2 n-Kalilauge zugegeben und heiß filtriert. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde mit A-Kohle entfärbt und mit 2 n-Salzsäure angesäuert. Aus Alkohol umkristallisiert ergaben sich weiße Nadeln vom F. 153°. Ausbeute: 20 g = 95,1% d. Th.



ber.: C 62,84% H 6,71%
gef.: C 62,76% H 6,65%.

3-Methyl-4-hydroxy-5-äthoxy-benzaldehyd

Eine Lösung von 15,2 g 2-Hydroxy-3-äthoxy-toluol in 1200 ml 2 n-Natronlauge wurde auf dem Wasserbad unter Rückfluß auf 55–60° erwärmt. Portionsweise wurden sodann 60 g Chloroform innerhalb 1 Stunde zugegeben, wobei sich die Lösung langsam dunkelbraun färbte. Das Erwärmen wurde unter Rühren 4 Stunden fortgesetzt. Die alkalische Lösung wurde abkühlen gelassen und dann mit Schwefeldioxyd gesättigt. Es wurden noch 15 g Natriumbisulfit hinzugefügt, worauf die Lösung mit Äther extrahiert wurde. Anschließend wurde der Bisulfitkomplex in der Lösung mit 2 n-Schwefelsäure auf dem Wasserbad zersetzt. Nach dem Abkühlen kristallisierte der Aldehyd in rötlichen Nadeln aus. Er wurde abgesaugt und das Filtrat mit Äther extrahiert, wodurch sich noch etwa 1 g Aldehyd gewinnen ließ. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser ergaben sich gelbliche Nadeln vom F. 80–81°. Ausbeute: 4,5 g = 23,8% d. Th.



ber.: C 63,48% H 6,92%
gef.: C 63,31% H 6,67%.

3-Methyl-4-hydroxy-5-äthoxy-benzal-thiosemicarbazon

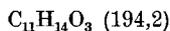
Blaßgelbe Blättchen vom F. 164°



ber.: S 12,66%
gef.: S 12,82%.

3-Methyl-4-methoxy-5-äthoxy-benzaldehyd

3,6 g 3-Methyl-4-hydroxy-5-äthoxy-benzaldehyd wurden in 2,2 g Dimethylsulfat gelöst und auf dem Wasserbad am Rückfluß erhitzt. Sodann wurde eine Lösung von 1,2 g Kalilauge in 2,5 ml Wasser zutropft. Die Reaktion verlief sehr stürmisch. Zum Schluß der Methylierung wurde noch etwas 2 n-Kalilauge zugesetzt und nach dem Abkühlen ausgeäthert. Nach Verdampfen des über Na_2SO_4 getrockneten Äthers blieben nahezu farblose Nadeln zurück. Aus Petroläther umkristallisiert ergaben sich farblose Nadeln, F. 47°.



ber.: C 68,02% H 7,26%

gef.: C 67,93% H 7,15%

Merseburg, Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule für Chemie Leuna-Merseburg.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Dezember 1959.