

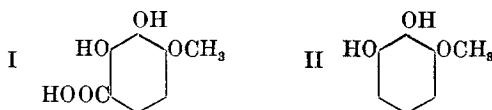
Mitteilung aus dem II. Chemischen Institut der Universität Budapest

Die Synthese eines neuen Pyrogallolaldehyds

Von F. Mauthner

(Eingegangen am 18. Mai 1936)

Vom Pyrogallol leiten sich mehrere für die Synthese von Pflanzenstoffen wichtige Aldehyde, wie Trimethylgallusaldehyd, Syringaaldehyd und Iridinaldehyd ab, über deren Darstellung ich früher¹⁾ berichtete. In Fortsetzung dieser Arbeiten zog ich auch den noch unbekannten 2-Methylpyrogallolaldehyd in den Kreis der Untersuchung. Für die Synthese dieses Aldehyds benötigte ich den 1-Methylpyrogalloläther (II), den Herzig



und Pollak²⁾ durch Erhitzen der durch Einwirkung von Diazomethan auf Pyrogallolcarbonsäuremethylester gewonnenen, 4-Methylpyrogallolcarbonsäure (I) erhalten haben. Die zweite Bildungsweise dieses Körpers durch Methylierung des Pyrogallols mittels Dimethylsulfat nach Graebe und Hess³⁾ ist für die Darstellung der Verbindung nicht geeignet; es gelingt nicht den so erhaltenen Äther zu krystallisieren wegen des ihn verunreinigenden Isomeren. Mein neues Verfahren zur Darstellung dieses Äthers beruht in dem Erhitzen der 3-Methylgallussäure, die in großer Reinheit darstellbar ist nach dem Verfahren von Bradley, Robinson und Schwarzenbach⁴⁾. Zu diesem

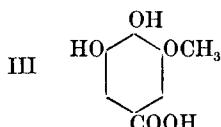
¹⁾ Ber. 41, 920 (1908); Ann. Chem. 395, 273 (1913); 449, 102 (1926); dies. Journ. 119, 306 (1928); 142, 29 (1935).

²⁾ Monatsh. Chem. 23, 701; 25, 506.

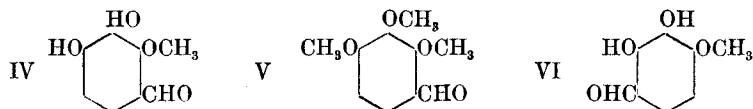
³⁾ Ann. Chem. 340, 286 (1905).

⁴⁾ Journ. chem. Soc., London 1930, 793.

Zwecke wurde Gallussäuremethylester mit Benzophenonchlorid bei Gegenwart von Pyridin zum 3-Oxy-4,5-diphenylmethylen-dioxybenzoësäuremethylester kondensiert. Diese Verbindung wurde mit Jodmethyl methyliert; die Diphenylmethylengruppe wird mit rauchender Salzsäure abgespalten, wobei gleichzeitig Verseifung zur Carbonsäure erfolgt. Die so erhaltene 3-Methylgallussäure (III) ist sehr rein und liefert beim Erhitzen den 1-Methylpyrogalloläther. Nach diesem Verfahren wird



dieser Äther zum ersten Male ohne Nebenprodukte, die bei der direkten Methylierung des Pyrogallols immer entstehen, erhalten. Aus diesem Äther wurde nach der modifizierten Gattermannschen Synthese mittels Zinkcyanid und trocknem Chlorwasserstoff der Aldehyd (IV) bereitet. Zur Konstitutions-



bestimmung wurde der Aldehyd in acetonischer Lösung durch Jodmethyl bei Gegenwart von Kaliumcarbonat vollständig methyliert und lieferte den schon von Barger und Ewins¹⁾ dargestellten Trimethylpyrogallolaldehyd (V). Hierdurch wird der Eintritt der Aldehydgruppe auf zwei Isomere (IV und VI) beschränkt, von denen die Formel IV wegen des üblichen Eintritts der Aldehydgruppe in para-Stellung zum freien Hydroxyl die wahrscheinlichere ist.

Experimenteller Teil

1-Methylpyrogalloläther

Den Gallussäuremethylester stellte ich nach meiner früheren Vorschrift²⁾ dar. Das als zweite Komponente dienende Benzophenonchlorid wurde aus 75 g Benzophenon und 90 g Phos-

¹⁾ Journ. chem. Soc., London **97**, 2258 (1910).

²⁾ Dies. Journ. (2) **133**, 120 (1932).

phorpentachlorid durch 2-stündiges Erhitzen auf 160—170° am Rückflußkühler gewonnen. Bei der nachfolgenden Destillation im Vakuum siedete es bei 167° unter 14 mm Druck. Ausbeute 85 g.

Die Kondensation wurde im wesentlichen nach den Angaben von Bradley, Robinson und Schwarzenbach ausgeführt¹⁾. Aus 44 g Gallussäuremethylester und 50 g Benzophenonchlorid erhielt ich 50 g aus Benzol umkristallisierten 3-Oxy-4,5-diphenylmethylen-dioxybenzoësäure-methylester. Dieser Ester wurde in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl und Natriumäthylat methyliert und lieferte 38,5 g Methylderivat. Nach dem Abspalten der Diphenylmethylengruppe mittels konz. Salzsäure und gleichzeitiger Verseifung wurden 14,2 g aus heißem Wasser umkristallisierte 3-Methylgallussäure erhalten. Schmp. 220—222°. Die Säure (14,2 g) wurde zuerst 1 Stunde lang in einem Bade aus Woodscher Legierung bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung auf 250—270° erhitzt. Dann wurde die Substanz zuerst bei gewöhnlichem Druck aus einem Kolben mit niedrigem Ansatzrohr abdestilliert. Ausbeute 6,5 g. Zur weiteren Reinigung wurde der Äther im Vakuum destilliert. Bei 13 mm Druck: Sdp. 136—137°. Ausbeute 5,7 g. Schmp. 37—40°, wie von Herzig und Pollak²⁾ angegeben.

2-Methylpyrogallolaldehyd

Die Synthese dieses Aldehyds wurde nach der von Adams und Lewine³⁾ modifizierten Gattermannschen Methode durchgeführt. Für das Zinkcyanid hat sich folgende Vorschrift als zweckmäßig erwiesen. 26,5 g Kaliumcyanid wurden in 70 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 10 g Magnesiumchlorid in 20 ccm Wasser versetzt. Der Niederschlag wurde filtriert und mit Wasser gut ausgewaschen. Die filtrierte Lösung wurde unter guter Kühlung langsam mit einer Lösung von 26,1 g wasserfreiem Zinkchlorid in 30 ccm 50-prozent. Alkohol versetzt. Das filtrierte Zinkcyanid wurde dreimal mit Wasser ausgewaschen, dann zweimal mit Alkohol und mehrere Tage im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure getrocknet.

¹⁾ A. a. O.

²⁾ A. a. O.

³⁾ Journ. Am. chem. Soc., London 44, 2373 (1923).

2,7 g 1-Methylpyrogalloläther wurden in 50 ccm wasserfreiem Äther gelöst, mit 6 g Zinkcyanid versetzt, und 2 Stunden lang scharf getrockneter Chlorwasserstoff eingeleitet. Das Reaktionsprodukt scheidet sich als ein dickes Öl ab. Der überstehende Äther wird abgegossen und das Produkt zweimal mit wasserfreiem Äther gewaschen. Zum ölichen Reaktionsprodukt gibt man 100 ccm Wasser, wobei es in Lösung geht, und hält die Lösung 10 Minuten lang im Sieden, wodurch das Iminoderivat zersetzt wird. Die abgekühlte Lösung wird dreimal mit Äther ausgezogen und diese Lösung zweimal mit 40-prozent. Bisulfitlösung durchgeschüttelt. Nach dem Ansäuern der Bisulfitlösung mit Salzsäure wird sie zweimal mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt der Aldehyd (0,7 g) und wird zur weiteren Reinigung aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Schmelzpunkt 118—119°.

4,235 mg Subst.: 8,910 mg CO_2 , 1,910 mg H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_4$ Ber. C 57,14 H 4,76 Gef. C 57,37 H 5,01

Der Aldehyd ist leicht löslich in Alkohol und Äther; in kaltem Ligroin schwer, leichter in warmem löslich. Durch Eisenchlorid wird die wäßrige alkoholische Lösung grün gefärbt.

p-Nitrophenylhydrazon

0,5 g Aldehyd wurden in 10 ccm 50-prozent. Essigsäure gelöst und waren mit 0,5 g p-Nitrophenylhydrazin, in 20 ccm Essigsäure (50%) gelöst, versetzt. Bald scheidet sich das Hydrazon aus und wird aus 50-prozent. Essigsäure umkristallisiert.

3,290 mg Subst.: 0,42 ccm N (19°, 727 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_3$ Ber. N 13,86 Gef. 13,95

Rote Nadeln, die unter vollständiger Zersetzung bei 249 bis 250° schmelzen.

Zur Konstitutionsermittlung wurde der Aldehyd wie folgt vollständig methyliert.

0,5 g Monomethylpyrogallolaldehyd wurden in 30 ccm wasserfreiem Aceton gelöst, 10 ccm Jodmethyl hinzugefügt und mit 5 g getrocknetem Kaliumcarbonat 3 Tage lang auf dem Wasserbade unter Rückfluß erwärmt. Das Aceton wurde abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Salzsäure an-

gesäuert. Das Produkt wurde dreimal mit Äther ausgezogen und die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen der Lösung mit Natriumsulfat wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand aus Ligroin umkristallisiert. Schmp. 30°¹⁾.

Zur Charakterisierung des Aldehyds ist das p-Nitrophenylhydrazon sehr geeignet. 0,5 g des Aldehyds wurden in 10 ccm 50-prozent. Essigsäure gelöst und mit einer essigsauren (10 ccm 50-prozent.) Lösung von 0,5 g p-Nitrophenylhydrazin versetzt. Nach kurzem Erwärmen scheidet sich das Hydrazon aus und wird aus Alkohol umkristallisiert.

3,702 mg Subst.: 0,40 ccm N (17°, 766 mm).

$C_{18}H_{17}N_3O_5$ Ber. N 12,69 Gef. N 12,57

Rote Nadeln. Schmp. 198—199°.

¹⁾ A. a. O.