

Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der
Universität Budapest.

Die Synthese des Metadioxybenzaldehyds;

von

F. Mauthner.

(Eingegangen am 17. Juni 1920.)

Vor kurzem teilte ich die Synthese des Metadimethoxybenzaldehyds mit¹⁾, und als Fortsetzung dieser Arbeit beschäftigte ich mich jetzt mit der Darstellung des Metadioxybenzaldehyds. Als Ausgangsmaterial wählte ich die Metadioxybenzoesäure; sie wurde in alkalischer Lösung mittels chlorkohlensaurem Methyl nach dem Verfahren von E. Fischer²⁾ und H. O. L. Fischer in die Dicarbomethoxymetadioxybenzoesäure übergeführt. Hieraus wurde mittels Phosphorpentachlorid das Säurechlorid gewonnen. Das Dicarbomethoxymetadioxybenzoylchlorid wurde nach dem Verfahren von Rosenmund³⁾ in toluolischer Lösung bei Gegenwart von Palladiumbariumsulfat durch Wasserstoff zum Dicarbomethoxymetadioxybenzaldehyd reduziert. Der Aldehyd wurde in einer Wasserstoffatmosphäre mittels Natronlauge zum Metadioxybenzaldehyd verseift, der näher charakterisiert wurde.

Experimenteller Teil.

Dicarbomethoxymetadioxybenzaldehyd.

Das zur Darstellung dieser Verbindung nötige Dicarbomethoxymetadioxybenzoylchlorid wurde nach den Angaben von

¹⁾ Dies. Journ. [2] **100**, 176 (1919).

²⁾ Ber. **46**, 1138 (1913).

³⁾ Ber. **51**, 585, 594 (1918).

94 Mauthner: Synthese des Metadioxybenzaldehyds.

E. Fischer und H. Fischer¹⁾ gewonnen. Man löst 5 g Säurechlorid in 15 ccm über Natrium getrocknetem Toluol, fügt 2 g Palladiumbariumsulfat-Katalysator hinzu und leitet 7 Stunden lang einen kräftigen Wasserstoffstrom durch die Lösung, wobei die Temperatur ständig auf 110° gehalten wird. Nach Beendigung der Reaktion wird vom Katalysator abfiltriert, mit warmem Benzol nachgewaschen und das Lösungsmittel im Vakuum aus dem Wasserbade abdestilliert. Der Rückstand wird durch Behandeln mit Alkohol von geringen Mengen eines schwer löslichen Körpers befreit und nachher aus Benzol umkrystallisiert. Schmp. 154—155°. Ausbeute 80%.

0,1557 g gaben 0,2961 g CO₂ und 0,0526 g H₂O.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₀ O ₇ :		Gefunden:
C	51,96	51,88 %
H	3,93	3,75 „

Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol und Aceton, schwer in kaltem Benzol.

Das Produkt liefert, mit essigsaurem Paranitrophenylhydrazin versetzt, ein rot gefärbtes Hydrazon, das aus Alkohol umkrystallisiert wurde.

0,1629 g gaben 14,85 ccm N bei 16° und 756 mm.

Berechnet für C ₁₇ H ₁₅ O ₅ N ₃ :		Gefunden:
N	10,85	10,51 %

Die Verbindung krystallisiert in roten Nadeln, die bei 222—223° schmelzen; sie löst sich leicht in warmem Alkohol und in Aceton.

Metadioxybenzaldehyd.

Zur Verseifung der Dicarbomethoxyverbindung wurden 56 ccm 2-n-Natronlauge in eine dreifach tubulierte Woulffsche Flasche gegossen und die Luft durch Wasserstoff verdrängt. Nachher wurden 7 g Dicarbomethoxymetadioxybenzaldehyd, in 100 ccm Alkohol gelöst, durch einen Tropftrichter hinzutropfen gelassen. Das Reaktionsgemisch wurde unter Durchleiten von Wasserstoff ³/₄ Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Sodann wurde das Reaktionsgemisch durch Eiswasser gekühlt und mit 60 ccm 2-n-Schwefelsäure versetzt.

¹⁾ loc. cit.

Die Lösung wurde aus einem Fraktionierkolben im Vakuum zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 50° aus einem Wasserbade bis auf etwa ein Drittel eingedampft und mit Äther erschöpft. Das beim Verdunsten des Äthers zurückbleibende Produkt wird in Essigsäureäthylester gelöst, mit Tierkohle entfärbt und mit Ligroin versetzt, wobei der Aldehyd sich ausscheidet. Er krystallisiert in farblosen Nadeln, die bei $145-146^{\circ}$ schmelzen.

0,1513 g gaben 0,3366 g CO_2 und 0,0610 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$:

C 60,86

H 4,34

Gefunden:

60,68 %

4,47 „ .

Das Produkt löst sich leicht in Alkohol und Äther, schwer in Benzol und Ligroin. Konzentrierte Schwefelsäure löst ihn mit rotvioletter Farbe.

Metadioxybenzaldehyd-p-nitrophenylhydrazon.

1 g Aldehyd wurde in 20 ccm 50 prozent. Essigsäure gelöst und mit 1,2 g Paranitrophenylhydrazin, in verdünnter Essigsäure (20 ccm) gelöst, versetzt. Nach kurzem Erwärmen scheidet sich das Hydrazon aus, das abfiltriert und aus 50 prozent. Essigsäure umkrystallisiert wurde.

0,1814 g gaben 19,5 ccm N bei 17° und 754 mm.

Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3$:

N 16,86

Gefunden:

17,00 % .

Das Hydrazon schmilzt nicht beim Erwärmen bis 280° , sondern verkohlt hierbei vollständig; es löst sich leicht in Alkohol und Aceton; in Benzol ist es fast unlöslich.

Metadioxybenzaldehydsemicarbazon.

1 g Aldehyd wurde, in 20 ccm Alkohol gelöst, mit einer wäßrigen Lösung von 1 g Semicarbazidchlorhydrat und 1,2 g Natriumacetat versetzt. Nach viertelstündigem Erhitzen wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt und über Nacht stehen gelassen, wobei sich das Semicarbazon in langen Nadeln ausschied. Das Produkt wurde aus warmem Wasser umkrystallisiert.

96 Mauthner: Synthese des Metadioxybenzaldehyds.

0,1514 g gaben 0,2721 g CO_2 und 0,0666 g H_2O .

0,1433 g gaben 27,2 ccm N bei 17° und 753 mm.

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$:

C	49,23
H	4,61
N	21,53

Gefunden:

49,02 %
4,88 „
21,68 „

Die Verbindung schmilzt bei $223\text{--}224^\circ$ unter vollständiger Zersetzung; sie ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, sehr schwer in Benzol.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

