

Neue Darstellung von Phloroglucinaldehyd-4-methyläther sowie Darstellung seines Tetracetyl-glucosids

von P. Karrer, N. Lichtenstein und A. Helfenstein.

(31. VIII. 29.)

Der Phloroglucinaldehyd-4-methyläther, der eine für Synthesen von Naturprodukten wertvolle Substanz ist, konnte zuerst von dem einen von uns mit *Bloch* durch partielle Methylierung von Phloroglucinaldehyd mittels Diazomethan, dann als Nebenprodukt bei der Aldehydsynthese aus Phloroglucin-monomethyläther, Blausäure und Chlorwasserstoff dargestellt werden¹⁾. In beiden Fällen ist die Ausbeute aber sehr klein. Wir haben daher versucht, für ihn eine bessere Gewinnungsmethode auszuarbeiten. Eine solche ist die im folgenden beschriebene, welche auf der partiellen Methylierung des Phloroglucinaldehyds mit Dimethylsulfat in Aceton beruht. Auch bei diesem Verfahren ist die Ausbeute nur ca. 5% des angewandten Phloroglucinaldehyds; aber der Prozess ist leichter auszuführen als die früher angegebenen und der Verlauf hängt weniger von Zufälligkeiten ab.

Die Eigenschaften des auf diesem Wege erzeugten Produktes stimmen mit den früher angegebenen in jeder Beziehung überein. Wir stellten aus dem Phloroglucinaldehyd-4-methyläther ausserdem das Tetracetyl-glucosid I her und beschreiben gleichzeitig das isomere Phloroglucin-2-methyläther-aldehyd-4-tetracetyl-glucosid II.



Methylierung von Phloroglucinaldehyd mit Dimethylsulfat.

4,4 g Phloroglucinaldehyd, gelöst in 100 cm³ trockenem Aceton, werden mit 1,8 g Dimethylsulfat ($\frac{1}{2}$ Mol) und 8 g Soda 2 Stunden lang auf dem Wasserbad unter Rückfluss erhitzt. Nach einigen Stunden wird abgenutscht, das nach Abdampfen des Acetons zurückbleibende braunrote Öl in verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und dann ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Äthers kocht man den Rückstand 3 mal mit Wasser aus (insgesamt 200 cm³ Wasser). Beim Erkalten fällt eine Substanz aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser als der bei 200° schmelzende 2-Monomethyläther des Phloroglucinaldehyds erkannt wurde. Ausbeute 0,25 g. Das Filtrat haben wir im Vakuum stark eingeengt und über Nacht in der Kälte stehen

¹⁾ Helv. **10**, 374 (1927); vergl. auch P. Karrer und A. Helfenstein, Helv. **10**, 789 (1927).

gelassen. Die hierbei ausgefallene Substanz wird mit Tetrachlorkohlenstoff mehrmals ausgekocht. Aus den Tetrachlorkohlenstoff-Auszügen fällt nach Erkalten reiner Phloroglucinaldehyd-4-methyläther aus. Durch Einengen der Tetrachlorkohlenstoff-Mutterlaugen lassen sich weitere Mengen der Substanz gewinnen. Smp. 139°, Ausbeute 0,2 g.

Führt man unter denselben Bedingungen die Methylierung mit einem Überschuss von Dimethylsulfat aus, so bildet sich der bei 71° schmelzende 2,4-Dimethyläther des Phloroglucinaldehyds. Man erhält ihn durch Auskochen des nach Abdampfen des Acetons zurückbleibenden Reaktionsproduktes mit Wasser, aus dem er beim Erkalten ausfällt.

Versuche, Phloroglucinaldehyd mit Dimethylsulfat und Natronlauge in wässriger Lösung zu methylieren, führten zu keinem befriedigenden Ergebnis.

Phloroglucin-2-tetracetyl-glucosido-4-methyläther-1-aldehyd.

2,9 g Phloroglucin-aldehyd-4-methyläther und 7,1 g Acetobromglucose, gelöst in 25 cm³ Aceton, wurden tropfenweise und unter Umschütteln mit 1 g Kaliumhydroxyd, gelöst in ca. 10 cm³ Wasser, versetzt. Die Temperatur der Lösung wurde hierbei zwischen 5° und 10° gehalten. Nach halbstündigem Stehen in der Kälte haben wir die Lösung mit weiteren 25 cm³ Aceton versetzt und hierauf fünf Stunden in der Kälte und dann über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die von einem in geringen Mengen entstandenen dunklen Körper abfiltrierte Lösung wird im Vakuum bei 25° eingedampft und der hellbraune halb feste Rückstand aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Der nach dem Erkalten ausgefallene Tetracetyl-glucosido-phloroglucinaldehyd-4-methyläther wird nochmals aus Alkohol umkrystallisiert. Er sintert bei 175° und schmilzt bei 177°.

8,38 mg Subst.	gaben	16,19 mg CO ₂	und	4,06 mg H ₂ O
7,48 mg Subst.	gaben	3,35 mg AgJ	(Methoxylbestimmung)	
C ₂₂ H ₂₆ O ₁₃	Ber.	C 52,99	H 5,26	OCH ₃ 6,22%
	Gef.	„ 52,68	„ 5,42	„ 6,92%

Phloroglucin-4-tetracetyl-glucosido-2-methyläther-1-aldehyd.

8 g Phloroglucin-2-methyläther-1-aldehyd wurden in 9,65 cm³ wässriger Natronlauge, welche 1,91 g NaOH enthielten, gelöst und mit einer Lösung von 19,7 g Acetobromglucose in Äther 24 Stunden auf der Maschine kräftig geschüttelt. Beide Schichten reagierten dann gegen Lackmus neutral. Nun wurde ein Niederschlag, welcher den grössten Teil des gewünschten Körpers enthielt, abgesaugt. Im Filtrat wurden Wasser und Äther getrennt und die wässrige Schicht noch mehrmals mit Äther ausgezogen. Die vereinigten Ätherextrakte haben wir filtriert und eingedampft. Es hinterblieb ein harziger Rückstand, der durch Verreiben mit Äther und starkes Kühlen mit Kältemischung

teilweise krystallin erstarrte und abgenutzt werden konnte. Dieser Niederschlag wurde mit dem aus der ursprünglichen Reaktionslösung gewonnenen gemeinsam in Benzol warm gelöst. Beim Erkalten krystallisierte unveränderter Phloroglucin-monomethyläther-aldehyd aus, den wir durch Filtration abtrennten. Die filtrierte Benzollösung wurde zur Trockne verdampft. Der feste Rückstand war, wie der Schmelzpunkt 148° zeigte, fast reiner Phloroglucin-4-tetracetylglucosido-2-methyläther-aldehyd. Die Stellung 4 für den Zuckerrest ist durch die Pyryliumsalzbildung bewiesen. Das Rohprodukt wurde noch aus Äther und dann aus 96-proz. Alkohol umkrystallisiert, Smp. 151° (scharf). Der Körper ist leicht löslich in Benzol und einfachen Alkoholen, mässig löslich in Äther und schwer löslich in Wasser. Die für diese Aldehyde typische Gelbfärbung beim Erwärmen mit Anilinchlorhydrat tritt ein, *Fehling'sche* Lösung wird erst nach dem Verkochen mit 20-proz. Salzsäure reduziert. Ausbeute: 2,9 g; das sind 10,7% der Theorie. Zur Analyse wurde ein Präparat bei 100° im Vakuum getrocknet.

0,00820 g Subst. gaben 0,01590 g CO_2 und 0,00366 g H_2O

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_{13}$	Ber. C 52,99	H 5,26%
	Gef. „ 52,93	„ 4,99%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Über die Oxydation von Salzen einbasischer Fettsäuren mit Kaliumpercarbonat und Kaliumpersulfat

von Fr. Fichter und Heinrich Lapin¹⁾.

(X. VII. 29.)

In der Hoffnung, durch Einführung von Cyan in die p-Stellung zur Carboxylgruppe die Molekel einer aromatischen Carbonsäure soweit gegen Oxydation zu stabilisieren²⁾, dass eine *Kolbe'sche* Elektrosynthese möglich würde, haben wir die p-Cyan-hydrozimtsäure I nach *N. Moses*³⁾ dargestellt und das Verhalten ihrer Alkalisalze an der Anode untersucht.



Bei der Nacharbeit der Angaben von *Moses* fanden wir es vorteilhaft, die Umwandlung von p-Cyan-benzylchlorid in p-Cyan-benzaldehyd im Einschmelzrohr zu vollziehen, indem je 5 g p-Cyan-benzylchlorid mit einer Lösung von 12 g Kupfer(II)nitrat in 90 cm^3 Wasser 12—14

¹⁾ Kurzer Auszug aus der handschriftl. Diss. *Heinrich Lapin*, Basel 1929.

²⁾ Vgl. *Fr. Fichter* und *Gustav Grisard*, *Helv.* **4**, 928 (1921).

³⁾ *B.* **33**, 2624 ff. (1900).