

Theoretischer Teil.

Der Ersatz des Halogenatoms in organischen Verbindungen durch das Wasserstoffatom mittels naszierenden Wasserstoffs ist frühzeitig entdeckt worden. So hat Melsens¹ Trichloressigsäure durch Kaliumamalgam und Wasser zu Essigsäure reduziert. Einige Jahre später entdeckten dann A. W. Hofmann und Kolbe², daß sich im Jodbenzol durch Kaliumamalgam das Halogen ebenfalls durch Wasserstoff ersetzen läßt. Mit der weiteren Entwicklung und dem Ausbau der organischen Chemie sind zahlreiche Methoden entdeckt worden, nach denen sich der Ersatz des Halogens gegen Wasserstoff durchführen läßt. Die Entdeckung, daß man Wasserstoffgas durch Vermittlung von Katalysatoren, wie fein verteiltes Platin, Palladium, Nickel u. a. aktivieren könne, und daß solch aktivierter Wasserstoff genau wie nascenter wirke, brachte dann mit sich, daß diese Entdeckung auch auf den Ersatz des Halogens in organischen Verbindungen ausgedehnt wurde. Näher untersuchten die Einwirkung des aktivierten Wasserstoffs jedoch erst Sabatier und Mailhe³. Diese Forscher unterwarfen zahlreiche organische Halogenverbindungen der Reduktion nach dem von Sabatier und Senderens entdeckten Verfahren mittels Nickels im gasförmigen System. Sie erhielten so z. B. aus Chlorbenzol Benzol, aus Nitrochlorbenzol Anilinchlorhydrat. Doch mehrfach

1. Melsens, Journ. d. pharm. 1842. I. 1. 157,

2. A. W. Hofmann, A. 67, 76 (1848).

3. Sabatier u. Mailhe. C. r. 138, 245 (1904).

halogensubstituierte Verbindungen ergaben keine einheitlichen Reaktionsprodukte, Trichlorphenol lieferte z. B. etwa 70 Prozent Phenol, daneben Chlorphenole, unter denen sich hauptsächlich *o*-Chlorphenol befand; aliphatische Halogenderivate⁴ ergaben nach dem Sabatier-Senderenschen Verfahren hauptsächlich Zersetzungsprodukte.

Als durch die schönen Untersuchungen von Fokin, Willstätter, Paal, Skita, Wohl, v. Bayer u. a. die katalytische Reduktion mit Edelmetallen vom gasförmigen auf das flüssige System übertragen war, konnte man nach den Ergebnissen der Versuche von Sabatier und Mailhe einen gleichen Erfolg für das flüssige System erwarten. Jedoch unter den zahlreichen Körpern, die vorgenannte Forscher der Hydrierung unterworfen haben, berichten nur R. Willstätter und O. Hatt⁵ über halogenierte Körper. Die Verfasser geben an, daß bei der Reduktion von Chlortoluol in Eisessig nach einiger Zeit und Aufnahme von $1\frac{1}{2}$ Atomen Wasserstoff jede weitere Aufnahme unterbleibt. Im Reaktionsgefäß tritt viel Chlorwasserstoff auf. Ähnliche Erfahrungen machten sie mit dem Allylbromid. Doch wurde die Erscheinung nicht weiter untersucht. Ungefähr zur selben Zeit erhielt C. Ottmers⁶ aus dem ungesättigten Isopinoldibromid nach dem Zusatz eines säurebindenden Mittels wie Chinolin und anderen Dihydroisopinol, nachdem ohne den Zusatz von Chinolin nur Dihydroisopinoldibromid erhalten war. Ein anderer Schüler von Wallach, Hallstein⁷, reduzierte nach Skita 9 Brom *A* 1.8. (9) — menthadien zu *p*-Menthan.

E. Ott⁸ wandte die Fokin-Willstättersche Methode zur

4. C. r., 138, 407 (1904).

5. R. Willstätter u. O. Hatt, B. 45, 1477 (1912).

6. C. Ottmers Dissertation. Göttingen 1912. S. 63 ff.

7. A. Hallstein Dissertation, Göttingen 1913, S. 11 u. 19.

8. E. Ott. B. 46, 2172 (1913).

Reduktion des Chlormaleinsäurechlorids an. Er arbeitete in ätherischer Lösung und ohne Zusatz von säurebindenden Mitteln und entfernte den gebildeten Halogenwasserstoff, der die Reduktion nach einiger Zeit hemmte, durch Evakuieren. Er erhielt auf diese Weise als Endprodukt n-Buttersäure.

Bei all diesen Ergebnissen handelte es sich jedoch nur um vereinzelte Fälle, deren allgemeine Gültigkeit noch nicht festgestellt war. Zusammenhängend haben über dieses Gebiet zuerst Busch und Stöve⁹ und fast gleichzeitig W. Börsche und G. Heimbürger¹⁰ gearbeitet. Letztere erhielten u. a. in alkoholischer, saurer Lösung statt des erwarteten ω -Bromäthylbenzols aus ω -Bromstyrol glatt Aethylbenzol; und aus Benzylchlorid-Toluol. Busch und Stöve haben ihre Beobachtungen zu einer schönen quantitativen Bestimmungsmethode für organisch gebundenes Halogen bei Gegenwart von Alkali ausgebaut und berichten über fast 40 organische Halogenverbindungen, in denen sie nach dieser Methode quantitativ das Halogen bestimmt haben. C. Kelber¹¹ hat dann diese quantitative Bestimmungsmethode noch dadurch vereinfacht, daß es ihm gelang, die bis dahin ausschließlich verwandten Edelmetallkatalysatoren durch das wesentlich billigere Nickel zu ersetzen.

Als ich mich auf Veranlassung von Herrn Dr. K. W. Rosenmund im pharmazeutischen Institut der Universität Berlin im Frühjahr 1915 der Aufgabe unterzog, die bis dahin nur, wie schon gesagt, vereinzelt beobachteten Fälle des katalytischen Halogenersatzes organischer Verbindungen durch Wasserstoff auf ihre allgemeine Verwandbarkeit zu unter-

9. Busch u. Stöve, Z. f. ang. Chem. 27, 432 (1914 u. B. 49, 1063 (1916).

10. W. Börsche u. G. Heimbürger, B. 48, 452—58 (1915).

11. C. Kelber, B. 50, 305 (1917).

suchen, waren mir, wie auch W. Börsche und G. Heimbürger¹², die bis dahin noch unveröffentlichten Arbeiten der Mitarbeiter von Wallach (l. c.) und das kurze Referat über die Untersuchungen von Busch und Stöwe in d. Z. f. ang. Chemie unbekannt geblieben. Bei Kriegsausbruch lagen die nachstehend im ersten Teil angeführten Ergebnisse bereits vor. Leider verhinderte meine Einziehung zum Heeresdienste die Bekanntgabe meiner Ergebnisse, so daß W. Börsche und G. Heimbürger, Busch und Stöwe und auch C. Kelber ihre Untersuchungen, die teils gleichzeitig, teils später als meine begonnen waren, vor der Bekanntgabe der meinigen veröffentlichen konnten.

Nachstehend wird behandelt im

Teil I. Die katalytische Reduktion organischer Halogenverbindungen;

Teil II. eine neue Aldehydsynthese;

Teil III. die Synthese des Gallusaldehyds.

I.

Der Zweck dieser Untersuchungen war ein mehrfacher.

1. Ueberführung organischer Halogenverbindungen in die ihnen zugrunde liegenden halogenfreien;
2. Darstellung gesättigter Halogenverbindungen aus Halogenverbindungen mit Kohlenstoffdoppelbildung;
3. Ueberführung von Dihalogenverbindungen in Monohalogenverbindungen.

1. Das Wesen des Verfahrens ist bereits durch die genannten Arbeiten bekannt geworden; es beruht darauf, daß

12. W. Börsche u. G. Heimbürger, B. 48, 850 (1915).

die organische Halogenverbindung bei Gegenwart eines Katalysators (Palladium usw.) mit Wasserstoff behandelt wird, wobei anstelle des Halogens Wasserstoff in die Verbindung eintritt.

Als Katalysatoren wurden anfangs kolloide Palladium- und Platinlösungen nach Skita benutzt, später jedoch ausschließlich fein verteilte oder auf indifferenten Stoffen — wie Bariumsulfat — niedergeschlagene Metalle verwandt, deren Trennung vom Reaktionsgemisch durch einfaches Filtrieren möglich ist. Der Ersatz des Halogens durch Wasserstoff gelang in allen untersuchten Fällen, besonders wenn für Entfernung des entstehenden Halogenwasserstoffes gesorgt wurde. Die Entfernung der entstehenden Säure etwa durch Alkalien oder Karbonate ist dort angebracht, wo die Reaktion infolge des gebildeten Halogenwasserstoffs an Geschwindigkeit stark abnimmt oder sogar zum Stillstand kommt.

2. Für den Verlauf der katalytischen Reduktion ungesättigter organischer Halogenverbindungen sind theoretisch drei Möglichkeiten denkbar:

- a) Das Halogen wird entfernt und die Doppelbindung bleibt bestehen.
- b) Die Doppelbindung wird aufgehoben und das Halogen bleibt in der Verbindung.
- c) Der Ersatz des Halogens und die Aufhebung der Doppelbindung verlaufen gleichzeitig.

Daß der Ersatz des Halogens leichter erfolgt als die Aufhebung der Doppelbindung, konnte bei allen den Verbindungen erwartet werden, die das gleiche Verhalten bereits gegen die bisher üblichen Reduktionsmittel gezeigt haben. Reduziert man Chlorcrotonsäure mit Natriumamalgam, so erhält man Crotonsäure; dasselbe Ergebnis ergab nun auch die katalytische Reduktion im alkalischen Medium.

Doch nicht immer verläuft die Reaktion bei der Kon-

kurrenz zwischen Halogen und Kohlenstoffdoppelbindung in zwei scharf getrennten Phasen, wie bei der Chlorcrotonsäure.

So bildet sich aus *o*-Chlorzimtsäure bei der katalytischen Reduktion gleichzeitig *o*-Chlorhydrozimtsäure und Hydrozimtsäure.

Es ist wahrscheinlich, daß die Bildung der letzteren auf die Reduktion der zuerst entstandenen *o*-Chlorhydrozimtsäure zurückzuführen ist. Doch daß dieser sekundäre Prozeß langsamer verläuft, als die Absättigung der Kohlenstoffdoppelbindung, ergibt sich aus den relativ geringen Mengen im Reaktionsgemisch befindlicher Hydrozimtsäure.

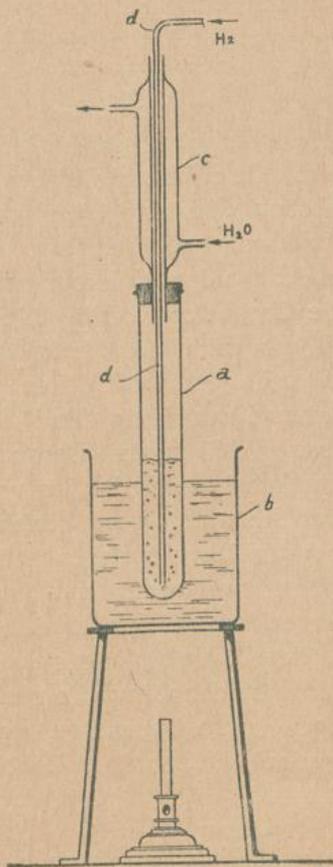
Der unter c erwähnte Fall, daß die Reaktion gleichzeitig an der Doppelbindung und am Halogen angreifen kann, findet sich bei der katalytischen Hydrierung des ω -Bromstyrols, bei welcher nach Verbrauch eines Mol Wasserstoff lediglich das Ausgangsmaterial und ein halogenfreies Produkt erhalten wurde. Der Gedanke, die bereits erwähnte hemmende Wirkung des Halogenwasserstoffs auf die Abspaltung von Halogen auszunutzen und nur die Aufhebung der Doppelbindung zu erzwingen, ließ sich jedoch nicht verwirklichen. Der Versuch, ω -Bromstyrol in bromwasserstoffhaltigem Eisessig zu ω -Bromaethylbenzol zu reduzieren, mißlang, da eine Aufnahme von Wasserstoff überhaupt unterblieb.

3. Gleichfalls ergebnislos verliefen Versuche, Dihalogenverbindungen in Monohalogenverbindungen überzuführen. So fand sich im Reaktionsgemisch, wenn man den Versuch nach Aufnahme des für den Ersatz nur eines Bromatoms nötigen Wasserstoffs unterbrach, Bernsteinsäure und unveränderte Dibrombernsteinsäure.

Er ist nicht immer nötig, den zu reduzierenden Körper im gelösten Zustande in Reaktion zu bringen, Brombenzol und Chlorcoffein konnten in wässrigem Alkali aufgeschwemmt reduziert werden.

Mit Rücksicht auf die bereits veröffentlichten Resultate anderer Forscher (l. c.) werden im experimentellen Teil nur einige der angestellten Versuche mitgeteilt.

Für die präparative Darstellung halogenfreier Verbindungen aus halogenhaltigen, bei der nur das Endprodukt der Reaktion isoliert werden soll und bei welcher sich die Feststellung des verbrauchten Wasserstoffs erübrigt, kann mit Vorteil folgende Apparatur verwandt werden:



Die Substanz bzw. die Lösung wird in ein weites ca. 20—25 cm langes Reagenzglas oder einseitig zugeschmolzenes Einschlußrohr a, das sich, falls man bei erhöhter Temperatur arbeiten will, in einem Wasser- oder Oelbade b befindet, gebracht. Das Rohr ist mit einem Kühler c, der ein weites Kühlrohr besitzt, verbunden. Durch dieses führt ein dünnes Glasrohr d von 3—4 mm lichter Weite, das vorteilhaft am unteren Ende etwas schräg abgeschnitten ist, bis auf den Boden des Einschlußrohres. Nachdem der Katalysator zugegeben ist, leitet man einen lebhaften Wasserstoffstrom, so daß man die Blasen gerade noch zählen kann, durch die Flüssigkeit. Hierdurch wird der Katalysator aufgewirbelt und in der Flüssigkeit gleichmäßig verteilt. Gleichzeitig erhitzt man das Gemisch auf die geeignete Temperatur. Hat man eine Substanz oder eine Lösung zu reduzieren, die Halogenwasserstoff wenig oder fast gar nicht löst, so kann man durch Prüfen der aus dem Kühlrohr entweichenden Gase mit Ammoniak die Gegenwart von Halogenwasserstoff feststellen und damit das Ende der Reaktion erkennen. Man fährt dann noch mit dem Durchleiten von Wasserstoff ca. 10 Minuten fort und kann dann den Rohrinhalt heiß oder kalt vom Katalysator abfiltrieren. Besonders bewährt hat sich diese Anordnung bei der Reduktion von Säurechloriden zu Aldehyden über die nachfolgend berichtet wird.

Auch für die quantitative Halogenbestimmung läßt sich diese Apparatur gut verwenden und man erhält damit schneller und bequemer gute Resultate, als nach der von Busch und Stöve oder C. Keiber angegebenen Arbeitsweise.

Die Ausführung ist dann etwa folgende:

Die abgewogene Analysenmenge, ca. 0,1—0,2 g in 20 ccm Lösungsmittel (Alkohol, Alkohol-Wasser), meist unter Zusatz von Alkali gelöst, wird in das Rohr oder auch in einen kleinen Rundkolben von ca. 100 ccm Fassungsvermögen, der mit einem doppelt durchbohrtem Stopfen ver-

geschlossen ist, durch dessen eine Oeffnung ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr bis kurz über den Boden geht und dessen andere Oeffnung mit einem kurzen, oberhalb zur Kapillare ausgezogenem Glasrohr versehen ist, um einen geringen Ueberdruck zu erzeugen und einen Substanzverlust durch einen zu lebhaften Gasstrom zu vermeiden, und dazu ca. 0,5 g Palladium-Bariumsulfat Katalysator oder Nickel aus Nickelkarbonat gegeben. Man spült mit wenigen ccm nach und leitet unter Umschütteln einen mäßig schnellen Wasserstoffstrom hindurch. Nach 15—20 Minuten ist bei den meisten Verbindungen die Reaktion beendet und man kann nach dem Abfiltrieren vom Katalysator, Auswaschen und eventuellen Ausäthern auf eine der üblichen Methoden das Halogen bestimmen.

Einige nach dieser Methode ausgeführte Analysen seien hier angeführt:

o-Chlorbenzoesäure:

Angew. Substanz: 0,1744 g. Lösungsmittel: 1/1 n-Kalilauge.

Dauer 14', gef. AgCl. 0,1604 g,
gef. % Cl: 22,75, berechnet % Cl: 22,66.

Dibrombernsteinsäure:

Angew. Substanz: 0,1520 g. Lösungsmittel: 1/1 n-Alkoh. Kalilauge.

Dauer 16', gef. AgBr. 0,2064 g,
gef. % Br: 57,79, berechnet % Br: 57,94.

Bromnitromalonsäuremethylester:

Statt des hier ungünstig wirkenden Alkalis wurde 0,1 g Calciumkarbonat hinzugegeben.

Angew. Substanz: 0,2284 g. Lösungsmittel: Alkohol.

Dauer 24', gef. AgBr. 0,1678 g,
gef. % Br: 31,27, berechnet % Br: 31,22.

II.

Während die Karbonsäuren im allgemeinen leicht zugängliche Verbindungen sind, ist die Darstellung der weit reaktionsfähigeren und daher wissenschaftlich wie technisch interessanteren Aldehyde meist weit schwieriger. Von vielen Seiten sind daher Anstrengungen gemacht worden, Säuren in Aldehyde umzuwandeln. Jedoch sind bisher Methoden von allgemeiner Anwendungsfähigkeit kaum gefunden worden. Vor allem lassen sie an Bequemlichkeit und Ausbeute oft sehr zu wünschen übrig.

Die noch erfolgreichste Methode, nämlich die Destillation von Karbonsäuresalzen mit Formiaten, findet ihre Grenze bei der Darstellung nicht unzersetzt destillierbarer Aldehyde.

Lange bekannt sind schon Versuche, direkt von den Säurechloriden zu Aldehyden, durch Reduktion mit nascentem Wasserstoff, zu gelangen. Kolbe¹³ versuchte, durch Ueberleiten von Benzoylchloriddämpfen mit Wasserstoff über Platin Benzaldehyd zu erhalten. Im Reaktionsgemisch fand er letzteren jedoch nur in geringer Menge, vermischt mit Benzylalkohol und Benzoylchlorid, so daß dieser Versuch als gescheitert zu betrachten ist. Nicht viel erfolgreicher waren Versuche von Bayer¹⁴ und Saytzeff¹⁵ verlaufen.

Manchmal erreicht man — wenn auch in schlechter

13. Kolbe, J. f. pr. Chem. 4, 418 (1871).

14. Bayer, B. 2, 98 (1869).

15. A. Saytzeff, A. 171, 258; B. 9, 312 (1876).

Ausbeute — durch Reduktion¹⁶ von Säurechloriden mit Natrium oder Natriumamalgam in feuchter aetherischer Lösung das gewünschte Ziel. Auch durch die Reduktion von Säuren¹⁷, Säureanhydriden¹⁸, aromatischen Amiden¹⁹, Laktonen²⁰ sind bis auf letztere meist nur ganz geringe Mengen Aldehyde erhalten worden. Vom Nitril ausgehend, gelangte F. Henle²¹ durch Reduktion des salzsauren Imidoäthers in aetherischer Lösung mit teilweise recht guter Ausbeute zu Aldehyden. Die Reduktion der Benzoesäure und Salicylsäure bei Gegenwart von Borsäure²² ist — soweit bekannt — nicht auf andere Säuren übertragen worden, und die Reduktion von Aminosäureestern mit Natriumamalgam²³ ist gleichfalls auf wenige Fälle beschränkt geblieben.

Auf indirektem Wege versuchten in letzter Zeit eine Anzahl von Forschern, vom Säurechlorid ihren Ausgang nehmend, zum Aldehyd zu gelangen.

Mauthner²⁴ erreicht das Ziel, indem er das Säurechlorid mit Blausäure in das Nitril der Ketosäure überführt, diese zur Ketonsäure verseift, durch Erhitzen mit Anilin in das Anil überführt und letzteres mit Säuren zersetzt.

G. Merling²⁵ stellt aus dem Chlorid das Anilid, daraus das Phenylimidchlorid, aus diesem das Diphenylamidin und

16. Perkin u. Sudborough, Proc. Chem. Soc, 1894, 216,

17. Herrmann, A. 132, 75.

18. Linnemann, A. 148, 249.

19. Guareschi, B. 7, Ref. 1462 und Hutchinson, B. 24, 173,

20. E. Fischer, B. 22, 2204, B. 23, 373, 930.

21. F. Henle, B. 35, 3039, B. 38, 1362.

22. Weil, B. 41, 4147; Mettler, B. 41, 4148.

23. Neuberg, B. 41, 956 u. E. Fischer, B. 41, 1019, A. 368, 7.

24. Mauthner, B. 41, 920.

25. G. Merling, B. 41, 2064.

daraus das Diphenylmethyldiamin dar. Letzteres gibt bei der Spaltung mit Säuren Aldehyd.

Nach seinen Angaben ist dieses Verfahren wohlgeeignet, Aldehyde von hydroaromatischen Säuren darzustellen, stockt aber in seiner Ausbeute bei der Uebertragung auf aromatische Säuren. — Die Ausbeute an Benzaldehyd betrug ca. 20%, die an aliphatischen Aldehyden noch weniger.

Staudinger²⁶ stellt aus dem Säurechlorid das Imidchlorid dar, daraus die organische Magnesiumverbindung; diese gibt mit Wasser Schiffsche Base, welche weiterhin durch Säuren in den Aldehyd und Anilin gespalten wird. Doch ist auch diese Reaktion nur in wenigen Fällen anwendbar.

Bei dem in der Einleitung erwähnten Ottischen Versuche der Reduktion des Chlormaleinsäurechlorids handelt es sich, wegen des von den Säurechloriden abweichenden Baues, nicht um eine Säurechloridreduktion.

Auf Grund der obengenannten Versuche über katalytischen Halogensatz organischer Halogenverbindungen gelang es nun, ein Verfahren auszuarbeiten, das hinsichtlich seiner Anwendbarkeit, Bequemlichkeit und vor allem der Ausbeute den Ansprüchen an eine Darstellungsmethode m. E. besser gerecht wird, als die eingangs erwähnten, zumal fast keine Umlagerungs- und Nebenprodukte zu entstehen pflegen. Es beruht auf der katalytischen Reduktion von Säurechloriden.

Die anfänglichen Versuche waren wenig ermutigend, weil theoretische Erwägungen zumeist solche Versuchsbedingungen zu erfordern schienen, welche sich späterhin als ungeeignet erwiesen. Einerseits wurde befürchtet, daß die Aldehyde bei nicht sehr vorsichtiger Hydrierung zu Alkoholen weiter reduziert würden; dann entstanden hinsichtlich der zu wählenden Lösungsmittel insofern Bedenken,

26. Staudinger, B. 41, 2217.

als die, welche am geeignetsten erschienen, wie Benzol nach Willstätter²⁷ als durch Katalysatorengeifte verunreinigt anzusehen waren. Drittens mußte der bei der Reaktion entstehende Chlorwasserstoff, der wie die oben genannten Versuche ergeben hatten, stark hemmend auf die weitere katalytische Reduktion wirkt, entfernt werden.

Für die Ausführung der Versuche erschienen demnach folgende Gesichtspunkte maßgebend zu sein:

1. Die Anwendung niederer Temperaturen, um die Weiterhydrierung des entstandenen Aldehyds zu verhindern.
2. Das Arbeiten in geschlossener Apparatur, um den Verbrauch an Wasserstoff feststellen zu können, und so durch Unterbindung weiterer Zufuhr ebenfalls die über den Aldehyd hinausgehende Reduktion zu vermeiden.
3. Das Arbeiten ohne Lösungsmittel bzw. in einem solchen, das nicht als Katalysatorengeift wirken konnte. Als solches schien nur Aether in Frage zu kommen.
4. Die Entfernung des gebildeten Chlorwasserstoffs. Zu diesem Zwecke konnte man säurebindende Mittel zuführen, die nicht wie Alkali auf das Säurechlorid mitwirken, oder den gebildeten Chlorwasserstoff von Zeit zu Zeit mit Wasserstoff fortspülen.

Die Versuche wurden hiernach mit Benzoylchlorid in zahlreichen Abänderungen durchgeführt. Sie zeigten fast alle das gleiche Bild, zunächst nur geringe, sehr träge Wasserstoffaufnahme, dann absoluter Stillstand der Reaktion. Immerhin konnten im Reaktionsprodukte geringe Mengen Aldehyd nachgewiesen werden, so daß wenigstens der Beweis für die Möglichkeit der Reaktion erbracht war. Fast schien es, als ob Benzoylchlorid selbst ein Gift sei. Als nun durch eine aetherische Lösung von Benzoylchlorid Wasserstoff gegen 8 Stunden hindurchgeleitet wurde, unter

27. Willstätter, B. 45, 1471.

Ersatz des verdunstenden Aethers und Zufügung neuen Katalysators, fanden sich nur wenige Procente Benzaldehyd, neben verhältnismäßig viel Säure, die durch den feuchten Aether entstanden war; völlig trockner Aether lieferte jedoch nur noch Spuren von Aldehyd.

Endlich zeigten Versuche, unter wesentlich abgeänderten Bedingungen ausgeführt, den richtigen Weg. Gerade die von oben angeführten Richtlinien stark abweichenden Verbrauchsanordnungen: Das Arbeiten im offenen Gefäß, Anwendung von Benzolkohlenwasserstoffen als Lösungsmittel, hohe Temperaturen ergaben günstige Resultate. Bemerkenswert ist hierbei, daß trotz des Ueberschusses an Wasserstoff und der hohen Temperatur eine Reduktion zum Alkohol nicht erfolgt. Als hindernd hierfür ist wohl neben anderen Ursachen der Umstand anzusehen, daß der Katalysator infolge geringer Vergiftung für die Aufhebung der Doppelbindung ungeeignet wird und lediglich am labilen Chloratom angreift.

Bei den Versuchen wurde der eingangs beschriebene Apparat benutzt. Als säureabfangendes Mittel wurde Calciumcarbonat verwandt. Hier zeigte sich nun der Einfluß, den die Temperatur auf die Ausbeute und Reaktionsdauer ausübt. Das bei der Umsetzung des Calciumcarbonats zum Calciumchlorid entstehende Wasser wirkt, wie ja schon die Versuche mit feuchtem Aether ergeben hatten, stark verseifend auf das Säurechlorid, so daß bei Zimmertemperatur nur 5% Aldehyd entstanden, bei einer Reaktionsdauer von ca. 10 Stunden. Folgende Uebersicht gibt ein Bild von dem Einfluß der Temperatur auf Ausbeute und Reaktionsdauer:

| Lösungsmittel | Temperatur | Ausbeute in % | Reaktionsdauer |
|---------------|------------|---------------|----------------|
| Benzol | 22° | 5% | 10 Stunden |
| Benzol | 80° | 15% | 8 „ |
| Toluol | 110° | 45% | 5 „ |
| Xylol | 140° | 71% | 3½ „ |
| Cumol | 170° | 92% | 2 „ |

Angewandt wurden je 3 g Benzoylchlorid, 2 g Katalysator und 1 g CaCO_3 und 15 ccm Lösungsmittel.

Dagegen ist es nicht vorteilhaft, ganz ohne Lösungsmittel zu arbeiten. Ein Versuch, siedendes Benzoylchlorid auf die beschriebene Weise zu reduzieren, lieferte nach 6 Stunden nur 8% Benzaldehyd. Es zeigte sich auch, daß nur trockne Lösungsmittel gute Resultate liefern, da sonst der Katalysator leicht „verschmiert“ und entkräftet wird. Die Angaben von Paal, Willstätter und Busch und Stöve (l. c.), daß Benzol vergiftend wirkt, konnten nicht bestätigt werden. Es wurde das von Kahlbaum bezogene Produkt nach vorherigem Trocknen über Natriumpulver ohne nochmalige Reinigung benutzt.

Die besten Resultate und gute, mitunter fast theoretische Ausbeuten konnten endlich erzielt werden, als auf das Calciumkarbonat verzichtet wurde, da ja Chlorwasserstoff in den genannten Lösungsmitteln, zumal bei Siedetemperatur, fast unlöslich ist, also sofort nach der Entstehung entweicht und den Katalysator in seiner Wirksamkeit nicht herabsetzen kann. Auf diese Weise konnten dann folgende Säurechloride in guter Ausbeute in die dazugehörigen Aldehyde übergeführt werden: Benzoylchlorid, Butyrylchlorid, Stearylchlorid, p-Carbomethoxybenzoylchlorid, Tricarbomethoxygalloylchlorid und Triacetylgalloylchlorid.

Der Wasserstoff wurde meistens einer Bombe entnommen und durch je eine Waschflasche mit KMnO_4 und konz. H_2SO_4 in mäßig schnellem Strom geleitet.

An und für sich empfiehlt sich ein Lösungsmittel, dessen Siedepunkt dem des Säurechlorids oder des entstehenden Aldehyds nahe liegt, wenn nicht die Aufarbeitung dadurch erschwert wird oder die hohe Temperatur verändernd auf die Substanz wirkt. So traten z. B. bei der Reduktion des Trikarbomethoxygalloylchlorids in siedendem Cumol jedes-

mal nicht unbeträchtliche Mengen Trimethylgallusaldehyd auf, der bei der langen Reaktionsdauer durch Kohlensäureabspaltung aus der Tricarbomethoxyverbindung entstanden war, eine Reaktion, die beim schnellen Erhitzen des Tricarbomethoxygalloylchlorids erst bei 204° einzusetzen pflegt.

Im Interesse eines schnellen Reaktionsverlaufes ist es vorteilhaft, nicht zuviel Lösungsmittel anzuwenden, 3—5 ccm Lösungsmittel auf 1 g Säurechlorid hat sich gut bewährt.

Busch und Stöve²⁸ haben die Vermutung ausgesprochen, daß POCl_3 vergiftend auf den Katalysator wirkt. Diese Annahme kann nicht bestätigt werden, denn es ging die Reduktion eines versehentlich schlecht gereinigten Stearylchlorids, das noch nachweisbare Mengen POCl_3 enthielt, gut vor sich.

Als Katalysator, der lange Zeit vollreaktionsfähig bleibt, wurde meist auf Bariumsulfat niedergeschlagenes Palladium mit 5% Metallgehalt verwandt; auch mit dem von Kelber²⁹ durch Reduktion von basischem Nickelkarbonat bei 310° bis 320° hergestellten Nickel wurden gute Resultate erzielt.

Die Gewinnung des Aldehyds ist nach dieser Methode recht einfach. Man filtriert den Rohrinhalt vom Katalysator ab, wäscht mit etwas Lösungsmittel nach und kann nun entweder diesem durch Bisulfidlösung usw. den Aldehyd entziehen oder durch Verdunsten des Lösungsmittels am besten im Vacuum den Aldehyd fast rein erhalten.

III.

Als somit die Möglichkeit gegeben war, in guter Ausbeute direkt von den Säurechloriden zu den Aldehyden zu

28. Busch u. Stöve, B. 49, 1071.

29. C. Kelber, B. 50, 307 (1917).

gelangen, konnte versucht werden, nach dieser Methode bisher noch nicht darstellbare Aldehyde zu erhalten. Als Beispiel eines noch unbekanntes Aldehyds wurde der Gallusaldehyd gewählt. Nach den allgemeinen Methoden konnte er nicht erhalten werden, obwohl sich um seine Synthese mit dem Ausbau der Gerbstoffchemie manche Forscher, z. M. Mauthner³⁰, bemüht haben. M. Nierenstein³¹ glaubt ihn als Spaltprodukt des Azetylleukotannins bei der Verseifung mit 1/10 n-Schwefelsäure gefunden zu haben, er hat ihn jedoch nicht isoliert, sondern durch Methylieren des Reaktionsproduktes in sein Trimethylderivat übergeführt und dieses als identisch mit dem am besten von Mauthner³² beschriebenen Trimethylgallusaldehyd gezeigt; allerdings dürften seine Angaben nach den hiesigen Beobachtungen nicht ganz zutreffend sein.

Für die Gewinnung des Gallusaldehyds war der direkte Weg nicht gangbar, da eine direkte Chlorierung der Gallussäure zum Galloylchlorid wegen der drei freien Hydroxylgruppen nicht zugänglich ist. Diese mußten zuvor geschützt werden. Es konnte dies erreicht werden durch die altbekannte Methode des Azetylierens und durch die von E. Fischer³³ entdeckte und ausgebauten des Carbomethoxylierens. Da durch letztere das Säurechlorid der 3,4,5-Tricarbomethoxy-oxybenzoesäure³⁴ gut bekannt war, so wurde zuerst dieses Chlorid zum Aldehyd reduziert. Leider wohnt den Carbomethoxyderivaten keine gute Kristallisationsfähigkeit inne, die sich in diesem Falle auch störend erwies. Wollte es doch auf keine Weise gelingen, den zähen, glasklaren

30. Mauthner, B. 41, 925.

31. Nierenstein, B. 42, 1122.

32. Mauthner, B. 41, 923.

33. E. Fischer, B. 41, 2875. B. 42, 215 u. a.

34. E. Fischer, B. 41, 2886.

Tricarbomethoxygallusaldehyd oder eins seiner Derivate, wie das p-Nitrophenylhydrazon usw. in kristallinischem, analysereinen Zustande zu erhalten, so daß auf eine direkte Identifizierung verzichtet werden mußte. Bessere Erfolge schien somit der Triacetyl-gallusaldehyd durch die kristallisationsfördernden Acetylgruppen zu versprechen. Zu diesem Zwecke wurde das bis dahin noch nicht beschriebene Triacetyl-galloylchlorid nach der üblichen Methode aus Triacetyl-gallussäure und Phosphor-pentachlorid dargestellt. Der daraus gewonnene Aldehyd zeigt nun ebenfalls keinerlei Kristallisation, sondern stellt ebenso wie der Tricarbomethoxygallusaldehyd eine zähe, glasklare leicht gelbe Flüssigkeit dar, hingegen wurde sein p-Nitrophenylhydrazon kristallinisch erhalten.

Die Carbomethoxygruppen ließen sich nun leicht in einer indifferenten Gasatmosphäre mittels 1/1 n-Natronlauge verseifen und aus dem Reaktionsgemisch der Gallusaldehyd isolieren. Der Triacetyl-gallusaldehyd wurde mittels einer zuerst von E. Fischer angewandten Methode durch alkoholisches Kaliumacetat ebenfalls in einer Wasserstoffatmosphäre in guter Ausbeute zum Gallusaldehyd verseift.

Der Gallusaldehyd reiht sich mit seinen Eigenschaften an die Kette der bisher bekannten Trioxybenzaldehyde an. Er ist wie diese gut kristallisierend, wasserlöslich, hochschmelzend, in alkalischer Lösung wird er unter Dunkel-färbung leicht oxydiert und gibt mit Eisenchlorid die charakteristische Tintenreaktion der Gallussäurederivate. Er ist eine stärkere Säure als Essigsäure, so daß in essigsaurer Lösung sein p-Nitrophenylhydrazon mit überschüssigem p-Nitrophenylhydrazin zu dem 3,4,5 Tri-p-Nitrophenylhydrazin-gallusaldehyd-p-Nitrophenylhydrazon zusammentritt, das man durch Lösen in Salzsäure zum freien p-Nitrophenylhydrazon umwandeln kann. Die Schmelzpunkte dieser Substanzen sind sehr von ihrer Erhitzungsdauer abhängig. Von der Gallussäure unterscheidet sich der Aldehyd durch die Färbung,

die durch eine wässrige Kaliumcyanidlösung hervorgerufen wird; sie ist im Gegensatz zur roten Farbe der Säure gelb, und durch die gelbe Farbe, mit der konz. Schwefelsäure ihn löst.

Schließlich wurde durch erschöpfendes Methylieren mit Dimethylsulfat der Konstitutionsbeweis geführt. Das Reaktionsprodukt stimmte in allen Eigenschaften und Derivaten mit dem von Mauthner (l. c.) beschriebenen Trimethylgallusaldehyd überein.