

## Experimenteller Teil.

### I.

#### Benzol aus Brombenzol.

2 g Monobrombenzol (1 Mol) wurden zu 50 ccm 2% Natronlauge (2 Mol) in die Schüttelente gebracht und dazu eine kolloidale Palladiumlösung, bereitet aus 30 mg Palladiumchlorür und ebensoviel Gummiarabicum, gegeben und unter Ueberdruck geschüttelt. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte sehr rasch und blieb nach einem Verbrauch von 126 ccm — berechnet 124 ccm — stehen. Durch verdünnte Säuren wurde das Colloid ausgeflockt und das Gemisch ausgeäthert, die ätherische Lösung über geglühtem Natriumsulfat getrocknet und der Aether aus einem Reagenzglase verdunstet. Die zurückbleibende klare Flüssigkeit war halogenfrei und zeigte den Siedepunkt von Benzol, nämlich 80°.

#### Benzoessäure aus o-Brombenzoessäure.

1. In der Ente wurde in wässriger Lösung 0,5 g o-Brombenzoessäure (1 Mol), 0,2 g NaOH (2 Mol) und eine kolloidale Palladiumlösung aus 0,03 g Palladiumchlorür mit Gummiarabicum unter Ueberdruck geschüttelt. Nach dem Verbrauch von 64 ccm Wasserstoff (berechnet 61 ccm für

23 Cel. und 760 mm Druck) unterblieb eine weitere Aufnahme von Wasserstoff. Der Lösung wurde nun das Palladium durch Ausfällen mit absolutem Alkohol entzogen und von diesem abfiltriert. Das Filtrat wurde zur Trockne verdampft, mit Alkohol aufgenommen und die Benzoessäure mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, abfiltriert, ausgewaschen und mehrmals aus Wasser umkristallisiert. Der Schmelzpunkt von  $120^{\circ}$  stimmte mit dem der Benzoessäure überein. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1274 g Subst.: 0,3220 g  $\text{CO}_2$ ; 0,0569 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber.: C 68,82; H 4,96.

Gef.: C 68,93; H 5,00.

2. Dieselben Mengen in dem vorher beschriebenen Apparat unter Durchleiten von Wasserstoff reduziert, ergaben nach einer Viertelstunde ebenfalls fast quantitativ Benzoessäure.

#### Anilin aus p-Nitrobrombenzol.

1 g p-Nitrobrombenzol wurde in der Schüttelente bei Ueberdruck in 25 ccm 7% alkoholischer Ammoniaklösung mit 0,5 g Palladium-Bariumsulfat Katalysator in kurzer Zeit reduziert. Nach dem Verdunsten des Alkohols und Ammoniaks wurde der dunkle Rückstand der Wasserdampfdestillation unterworfen und das übergehende Produkt durch die Chlorkalkreaktion und Ueberführung in das Azetylderivat vom Sm.  $113^{\circ}$ — $114^{\circ}$  als Anilin charakterisiert.

### Caffein aus Chlorcaffein.

0,6 g Chlorcaffein wurden in 50 ccm einer wässrigen Lösung von 0,1 g NaOH suspendiert und eine kolloidale Palladium-Gummiarabicum-Lösung aus 30 mg Palladiumchlorür bereitet dazugegeben. Anfangs war bei lebhaftem Schütteln keine Einwirkung zu beobachten, dann trat nach ca. 10 Minuten ein rascher Wasserstoffverbrauch unter allmählichem Verschwinden des Chlorcaffeins ein. Nachdem 75 ccm Wasserstoff verbraucht waren, unterblieb eine weitere Wasserstoffaufnahme. (Berechnet wären für 20° Col. und 760 mm Druck 73,2 ccm.) Die Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft, mit Alkohol extrahiert, filtriert und wieder eingedampft; der Rückstand mit Chloroform aufgenommen, dieses verdunstet und die weiße Kristallmasse aus Wasser umkristallisiert. Die langen weißen Nadeln schmolzen bei 230°.

0,1966 g Subst.: 0,3248 g CO<sub>2</sub>; 0,0843 g H<sub>2</sub>O.  
Ber.: C 45,25; H 4,75.  
Gef.: C 45,06; H 4,80.

### Crotonsäure aus Chlorcrotonsäure.

Genau 1 g reiner Chlorcrotonsäure wurde in 25 ccm 2,5% Natronlauge mit 0,5 g Palladium-Bariumsulfat Katalysator unter Ueberdruck in der Schüttelente reduziert. Nach 40 Minuten waren 210 ccm Wasserstoff absorbiert (berechnet für t°—26° und b—756 mm 210 ccm). Der Versuch wurde deshalb unterbrochen, der Katalysator abfiltriert, das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert, mit viel Aether wiederholt ausgeschüttelt, der aetherische Anteil über geglühtem Natriumsulfat getrocknet und durch Abdunsten des Aethers

festen Crotonsäure vom Schmelzpunkte  $71^{\circ}$  gewonnen. Im wässrigen Anteil wurde durch Titrieren mit  $1/10$  n-Ammoniumrhodanid das abgespaltene Halogen ermittelt. Es wurden verbraucht: 80,2 ccm statt der berechneten 82 ccm.

Derselbe Versuch wurde mit 0,5 g Chlorcrotonsäure wiederholt, nur mit der Abänderung, daß ohne Zusatz von Alkali reduziert wurde. Nach 38 Min. waren die berechneten 105 ccm ( $t^{\circ}$ — $26^{\circ}$ ; b—756 mm) Wasserstoff verbraucht. Der Inhalt hatte den Geruch von Buttersäure, er wurde vom Katalysator abfiltriert, wiederholt ausgeäthert und der wässrige Teil nach Zusatz von Salpetersäure mit  $1/10$  n -  $\text{AgNO}_3$ -Lösung titriert. Verbraucht wurden 39,6 ccm statt der berechneten 42 ccm.

#### Hydrozimmtsäure aus o-Chlorzimmtsäure.

1,0 g o-Chlorzimmtsäure (1 Mol) wird mit 0,6 g  $\text{NaNO}$  ( $2\frac{1}{2}$  Mol) in 50 ccm Wasser gelöst und in die Ente gegeben. Nachdem in dieser die Luft verdrängt ist, wird frisch dargestellte kolloidale Palladium-Gummi-arabicum-Lösung aus 30 mg Palladiumchlorür dazugegeben und lebhaft geschüttelt. Unterbricht man nach der Absorption von 134 ccm Wasserstoff ( $t^{\circ}$ — $21^{\circ}$ ; b—764 mm) die Reaktion, so erhält man nach dem Ansäuern, Ausäthern, Verdunsten des Aethers eine weiße Kristallmasse. Behandelt man diese mit konzentriertem  $\text{KOH}$ , so fällt das Kalisalz der Chlorzimmtsäure aus. Die freie Säure zeigt den Schmelzpunkt von  $200^{\circ}$ : Säuert man dies alkalische Filtrat an, so fällt o-Hydro-Chlorzimmtsäure vom Schmelzpunkt  $96^{\circ}$  aus.

Reduziert man die Lösung weiter, erhält man schließlich ein Produkt, das nach dem Aufarbeiten aus reiner Hydrozimmtsäure vom Schmelzpunkt  $47^{\circ}$  besteht.

### Hydrierung von $\omega$ -Bromstyrol.

1. 0,5 g Bromstyrol wurden in 25,0 ccm 7% alkoholischem Ammoniak mit 0,5 g Palladium-Bariumsulfat Katalysator in der Ente geschüttelt. Es wurden 115 ccm (berechnet 12 ccm) Wasserstoff aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren, Verdunsten des Alkohols und Ammoniaks und Lösen des Bromammoniums in Wasser wurde ausgeäthert. Der getrocknete Aether wurde verdampft. Der Rückstand war halogenfrei. Er wurde jedoch nicht näher untersucht. Nach Kelber B. 48. 456 dürfte er aus Aethylbenzol bestehen.

2. 4,5 g Bromstyrol wurden in ca. 15—20 ccm bromwasserstoffhaltigen Eisessig gelöst und in der eingangs beschriebenen Apparatur ungefähr 8 Stunden nach Zugabe von 2 g Palladium-Bariumsulfat-Katalysator ein lebhafter Wasserstoffstrom hindurchgeleitet. Es sollte auf diese Weise versucht werden, durch die Gegenwart von Bromwasserstoff die Halogenabspaltung zugunsten der Aufhebung der Doppelbindung zurückzudrängen oder ganz zu unterdrücken. Doch der Versuch hatte nicht das gewünschte Ergebnis, denn als nach dem Abfiltrieren vom Katalysator der Röhreninhalt in Wasser gegossen wurde und das sich abscheidende Oel mit Aether aufgenommen und durch Schütteln mit wenig Sodalösung gänzlich von der Essigsäure befreit war und nach dem Trocknen und Abdunsten des Aethers fraktioniert wurde, zeigte es sich, daß es vollständig bei 108° (22 mm) überging, demnach also aus der unveränderten Ausgangssubstanz bestand.

### Bernsteinsäure aus Dibrombernsteinsäure.

1. 0,5 g Dibrombernsteinsäure wurden in 50 ccm Wasser gelöst und in der Schüttelente mit 0,5 g 5% palladiiertem

Bariumsulfat kräftig geschüttelt. Nach 42 Minuten unterblieb nach einem Verbrauch von 94 ccm Wasserstoff (berechnet 92,2 ccm für  $t^{\circ} - 25^{\circ}$ ;  $b = 746$  mm) eine weitere Wasserstoffaufnahme. Nach dem Alfiltrieren vom Katalysator wurde die sauer reagierende Flüssigkeit wiederholt ausgeäthert und der beim Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand wiederholt aus Wasser umkristallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei  $182^{\circ} - 183^{\circ}$ . Ein Mischschmelzpunkt mit reiner Bernsteinsäure zeigte keine Depression.

2. Ein Versuch, durch partielle Reduktion von der Dibrombernsteinsäure zur Monobrombernsteinsäure zu gelangen, hatte nicht das gewünschte Ergebnis, vielmehr wurde nur Bernsteinsäure und unveränderte Dibrombernsteinsäure aufgefunden.

Zu diesem Zwecke wurde 1 g Dibrombernsteinsäure in 75 ccm Wasser gelöst und wie oben beschrieben reduziert. Als nach ca. 40 Minuten die Hälfte des berechneten Wasserstoffs, nämlich 92 ccm, verbraucht waren, wurde vom Katalysator abfiltriert und wiederholt ausgeäthert. Der nach dem Verdunsten des Aethers verbleibende Rückstand wurde einige Male mit wenig lauem Wasser verrieben und abgesaugt. Es blieb Dibrombernsteinsäure im Gewicht von ca. 0,5 g ungelöst, während Bernsteinsäure in Lösung gegangen war und daraus nach dem Umkristallisieren durch den Mischschmelzpunkt identifiziert wurde.

## II.

### Benzaldehyd aus Benzoylchlorid.

1. 25 ccm gewöhnlicher Aether, in dem 6 g Benzoylchlorid gelöst waren, wurden in einem Rundkolben, der mit einem langen Kühler mit weitem Kühlrohr versehen war,

durch das ein dünnes Glasrohr bis auf den Boden reichte, gebracht und nach Zugabe von 1 g Palladium-Barium-Katalysator unter Durchleiten von Wasserstoff auf dem Wasserbade unter häufigem Umschütteln zum Sieden erhitzt. Alle 2 Stunden wurde der verdunstete Aether ersetzt und 0,5 g frischer Katalysator hinzugegeben. Nach 8 Stunden wurde der Versuch unterbrochen, der Kolbeninhalt vom Katalysator abfiltriert, mit Aether nachgewaschen und die ätherische Lösung längere Zeit mit einer Sodalösung geschüttelt, bis das Benzoylchlorid zerstört war. Nun wurde der Aether auf die Hälfte eingedampft und mit konz. Bisulfitlösung geschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Es hatte sich dann die Aldehydbisulfitverbindung abgeschieden, die abfiltriert und getrocknet wurde. Die Ausbeute betrug 0,21 g = 2,1% der Theorie. Aus der Bisulfitverbindung wurde der Benzaldehyd in Freiheit gesetzt und als Benzaldehydphenylhydrazon vom Sm.  $152^{\circ}$  identifiziert.

2. Als derselbe Versuch wiederholt wurde in absolutem Aether, erhielt man ebenfalls nach 8stündiger Dauer nur gegen 0,05 g Bisulfitverbindung, was einer Ausbeute von ca. 0,5% entspricht.

3. Bessere Resultate wurden erhalten in der eingangs erwähnten Apparatur mit Benzol, Toluol, Xylol oder Cumol als Lösungsmittel und Zusatz von  $\text{CaCO}_3$  als säurebindendes Mittel. Der Versuch gestaltet sich dann in Xylol wie folgt:

3 g Benzoylchlorid wurden in 15 ccm trockenem Xylol gelöst, dazu 1 g Calciumcarbonat und 1 g Katalysator gegeben und in der beschriebenen Apparatur  $3\frac{1}{2}$  Stunden reduziert, während man das Xylol mäßig sieden ließ. Der Geruch des Benzoylchlorids war nach dieser Zeit verschwunden, es wurde nun abfiltriert, mit Xylol nachgewaschen und die Xylollösung mit konz. Bisulfitlösung geschüttelt. Es schied sich alsbald die Bisulfitverbindung aus. Die abfiltrierte und getrocknete Verbindung wog 3,2 g — 71%.

Ausbeute berechnet auf Benzaldehyd. Aus der Bisulfitverbindung wurde der Benzaldehyd in Freiheit gesetzt und als Benzalphenylhydrazon vom Sm. 152<sup>o</sup> und als Benzalanilin vom Sm. 45<sup>o</sup> identifiziert.

4. Fast theoretische Ausbeute erhält man jedoch erst folgendermaßen:

Zu 5 g Benzylchlorid, gelöst in 25 ccm trockenem Xylol, wurden 2 g Katalysator gegeben und solange Wasserstoff hindurchgeleitet, wobei man das Lösungsmittel im mäßigen Sieden erhielt, bis im Kühlrande ein auf einen Glasstab gebrachter Tropfen Ammoniak keine Salmiaknebel mehr erzeugte. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter 3 angegeben, die Ausbeute an Bisulfitverbindung betrug 7,3 g — 97% der Theorie. Der gewonnene Benzaldehyd wurde ebenfalls als Benzalphenylhydrazon und Benzalanilin identifiziert.

5. Ebenso wirksam wie der 5% Palladium-Bariumsulfat-Katalysator erweist sich der nach Kelber bereitete Nickelkatalysator, wie folgender Versuch zeigt:

3 g Benzoylchlorid gelöst in 15 ccm trockenem Xylol wurden mit 2 g Nickel reduziert. Während sich sonst schon beim Anwärmen das Auftreten von HCl bemerkbar macht, war hier erst beim Sieden des Xylols eine gleich lebhaft einsetzende Salzsäureentbindung zu beobachten. Nach 4 Stunden war der Versuch beendet. Die Aufarbeitung war die bereits oben angegebene. Die Ausbeute an Bisulfitverbindung betrug 5,6 g — 95% der Theorie.

6. Ohne Lösungsmittel sank die Ausbeute gleich ganz erheblich. 10 g Benzoylchlorid wurden mit 3 g Palladium-Bariumsulfat-Katalysator in das Einschlußrohr gebracht und im Ölbad im lebhaften Sieden erhalten, während gleichzeitig ein mäßig schneller Wasserstoffstrom hindurchgeleitet wurde. Am Kühlerende war nur eine mäßige Salmiaknebelbildung zu beobachten, die auf nur geringe Umsetzung schließen ließ. Nach 6 Stunden wurde darum der Versuch

unterbrochen. Hierauf wurde nach dem Abkühlen der Rohrinhalt mit Aether verdünnt, vom Katalysator abfiltriert und durch Sodalösung das Benzoylchlorid zerstört und aus dem Aether mittels Bisulfitlösung der Aldehyd abgeschieden. Die Ausbeute betrug 1,6 g—8% der Theorie. Auch hier wurde durch das Phenylhydrazon der Aldehyd identifiziert.

#### Butyraldehyd aus Butyrylchlorid.

5 g Butyrylchlorid wurden in 25 ccm trockenem Aether gelöst und nach Zugabe von 3 g Palladium-Bariumsulfat-Katalysator im Einschlußrohr, dem wegen der Flüchtigkeit des Lösungsmittels und der entstehenden Verbindung ein besonders langer Kühler aufgesetzt war, auf dem Wasserbade bei nur mäßig schnellem Wasserstoffstrom reduziert. Trotzdem ließ es sich nicht vermeiden, daß der Aether ebenso wie der Aldehyd langsam verdunsteten. Nach einiger Zeit wurde deshalb wieder Lösungsmittel hinzugegeben. Als nach 6 Stunden jede Salmiaknebelbildung am Kühlerende unterblieb, wurde vom Katalysator abfiltriert. Die ätherische Lösung wurde mit konz. Bisulfitlauge geschüttelt. Nach einiger Zeit schied sich die Aldehydbisulfitverbindung kristallinisch ab. Die Ausbeute betrug 50% der Theorie.

#### Stearinaldehyd aus Stearylchlorid.

5 g Stearylchlorid wurden in 25 ccm Xylol gelöst und mit 2 g Palladium-Bariumsulfat-Katalysator der Einwirkung von Wasserstoff bei der Siedetemperatur des Xylols unterworfen. Nach 2 Stunden war die Reduktion beendet. Es wurde vom Katalysator abfiltriert, mit Benzol nachgewaschen und im Vakuum bei 110° das Benzol und Xylol verjagt.

Der leicht gelbe Rückstand wurde aus Aether wiederholt, umkristallisiert; der Sm. des Aldehyds, der aus diesem in blauweißen Blättchen kristallisierte, betrug 63<sup>o</sup>, 5. Die Ausbeute ist sehr gut. Schüttelt man die ätherische Lösung des Aldehyds lange Zeit mit konz. saurer Natriumsulfitlösung, so scheiden sich weiße Blättchen der Bisulfitverbindung aus, die sich von 143<sup>o</sup> an zu zersetzen beginnen.

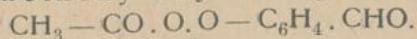
0,2010 g Subst.: 0,5928 g CO<sub>2</sub>; 0,2454 g H<sub>2</sub>O.

Für C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O:

Ber.: C 80,51; H 13,53.

Gef.: C 80,43; H 13,66.

p-Carbomethoxy-oxybenzaldehyd aus p-Carbomethoxy-oxybenzoylchlorid.



4 g p-Carbomethoxy-oxybenzoylchlorid wurden in 25 ccm Cumol gelöst und mit 2 g Katalysator reduziert, während man das Lösungsmittel in mäßigem Sieden erhielt. Nach 3 Stunden traten am Kühlerende bei Gegenwart von Ammoniak keine Salmiaknebel mehr auf. Der Rohrinhalt wurde warm in einem Scheidetrichter filtriert, das Filter mit wenig heißem Benzol nachgewaschen, das Filtrat nach dem Abkühlen mit einigen ccm Sodalösung, dann mit wenig Wasser durchgeschüttelt und im Vacuum im Oelbade das Lösungsmittel verdunstet. Als Rückstand blieb ein hellbraunes, in der Kälte zähflüssiges Oel in Menge von 3,2 g — 95% der Theorie. Dieses Oel wurde im Vacuum bei 14 mm über freier Flamme fraktioniert, die mittlere Fraktion von ganz leicht hellgelber Farbe erstarrte nach einiger Zeit im Eiskochsalz-Kältegemisch zu radial angeordneten farblosen Nadelaggregaten, die bei +18,5<sup>o</sup> wieder schmolzen. Der

Aldehyd löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und heißem Ligroin, schwer in kaltem Ligroin und ist fast unlöslich in Wasser. Er reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung nicht.

Zur Identifikation wurde er erstens übergeführt in sein Phenylhydrazon:

p-Carbomethoxy-oxybenzalphenylhydrazon.  
 $\text{CH}_3 - \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} = \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5.$

0,2 g p-Carbomethoxybenzaldehyd wurden in verdünntem Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Phenylhydrazin in essigaurer Lösung versetzt. Es schieden sich sofort bräunliche Flocken ab, die nach völligem Klarwerden der Flüssigkeit abfiltriert und aus Alkohol 3 mal umkristallisiert wurden. Das Phenylhydrazon kristallisiert daraus in farblosen verfilzten Nadelchen. Der Schmelzpunkt liegt bei mäßig schnellem Erhitzen bei  $157^{\circ}$ – $158^{\circ}$ , bei langsamem Erhitzen tritt schon vorher unter Braunfärbung Zersetzung ein.

0,1438 g Subst.: 0,3512 g  $\text{CO}_2$ ; 0,0684 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Für  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{H}_2$ :

Ber.: C 66,65; H 5,22.

Gef.: C 66,61; H 5,32.

Und zweitens verseift zum p-Oxybenzaldehyd:  
1 g p-Carbomethoxy-oxybenzaldehyd wurden in Alkohol gelöst und unter gelindem Erwärmen mit der berechneten Menge alkoholischen Kalis verseift. Nun wurde der Alkohol abgedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, angesäuert und wiederholt ausgeäthert. Der beim Verdunsten des Aethers verbleibende weiße Rückstand wurde aus wenig

Wasser umkristallisiert, gab mit Eisenchlorid Violettfärbung und schmolz bei 115<sup>o</sup>—116<sup>o</sup>.

0,1582 g Subst.: 0,3978 g CO<sub>2</sub>; 0,0675 g H<sub>2</sub>O.

Ber.: C 68,82; H 4,96.

Gef.: C 68,58; H 4,78.

3,4,5-Tricarbomethoxy-oxybenzaldehyd aus  
3,4,5-Tricarbomethoxy-oxybenzoylchlorid.  
(CH<sub>3</sub>.CO.O.O)<sub>3</sub>:C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>.CHO.

3 g Tricarbomethoxy-galloylchlorid wurden in 10 cm über Natrium getrocknetem Xylol gelöst und bei Siedehitze mit 2 g Katalysator in Wasserstoffstrom reduziert. Nach Verlauf von ca. 3 Stunden ist die Reaktion meistens beendet. Man filtriert vom Katalysator ab und destilliert im Vacuum auf dem Wasserbade das Lösungsmittel ab. Der Rückstand stellt eine zähe, in der Kälte spröde und klare, leicht gelbgefärbte Masse dar, in heißem Alkohol ist sie klar löslich. Beim Abkühlen scheiden sich oft unter milchiger Trübung Oeltröpfchen aus, die sich nach einiger Zeit zu weißen Flocken zusammenballen und abfiltriert werden. Diese Verbindung besitzt keinen festen Schmelzpunkt, ist halogenfrei, macht nur wenige Gewichtsprocente des gebildeten Aldehyds aus und wurde nicht näher untersucht. Nach dem Verdunsten des Alkohols bleibt der Aldehyd zurück. Er ist leicht löslich in Alkohol, Azeton, Benzol, Aether und Chloroform, schwer löslich in heißem und fast unlöslich in kaltem Ligroin und ebenfalls unlöslich in Wasser. Er reduziert Fehlingsche- und eine ammoniakalische Silberlösung nicht. Er ist nicht kristallinisch zu erhalten, ebensowenig seine Derivate, von denen z. B. das p-Nitrophenylhydrazon ein gelb-rotes, zähes Oel darstellt.

Beim Erhitzen setzte bei 204° eine Kohlensäureentwicklung ein, die von 216° an sehr lebhaft wird und bei 0,5 g Substanz 2 Stunden unter allmählicher Dunkel- färbung und Verharzung anhielt. Aus dem Rückstand ließen sich nur Spuren einer Verbindung, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser gegen 74°—75° schmolz, gewinnen und die wahrscheinlich Trimethylgallusaldehyd darstellt.

Die gleiche Verbindung wurde erhalten, als der Versuch statt in Xylol in Cumol unter Zugabe von CaCO<sub>3</sub> ausgeführt wurde. Dem ebenfalls nach dem Abdunsten des Lösungsmittels bleibenden zäh-flüssigen klaren Rückstände konnten beim Verrühren mit viel warmem Ligroin und nachherigen Einengen der Lösung Blättchen einer Verbindung entzogen werden, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 74°—75° schmolz und ein Semicarbazon von Sm. 219° bildete. Für eine Analyse reichten die Mengen nicht aus.

Triacetylgalloylchlorid.  
(CH<sub>3</sub>.CO.O)<sub>3</sub> ≡ C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>.COCl.

25 g Triacetylgallessäure (1 Mol) scharf getrocknet und fein pulverisiert, werden mit 21 g (1<sup>1</sup>/<sub>5</sub> Mol) ebenfalls fein gepulvertem Phosphorpentachlorid in einem geräumigen Fraktionierkolben, der zum Schutze gegen Feuchtigkeit mit einem Chlorcalciumrohr versehen ist, durch Schütteln vermischt. Unter Erwärmen und Salzsäuregasentwicklung setzt die Reaktion alsbald ein, der Kolbeninhalt wird erst klumpig und schmilzt dann zu einer zähen Masse. Durch Erwärmen auf dem Wasserbade beendet man die Reaktion. Die Masse ist nun leicht flüssig und von hellgelber Farbe, und die Salzsäureentwicklung hat aufgehört. Nun destilliert man im Vacuum aus einem Wasserbade von ca. 50° das Oxychlorid ab, und löst den Inhalt, der beim Abkühlen kristallinisch zu

erstarren beginnt, in der dreifachen Menge heißen, gut getrockneten Tetrachlorkohlenstoffs oder Xylols, aus dem nach dem Filtrieren beim Abkühlen das Triacetylgalloylchlorid in farblosen Kristallen sich abscheidet, die auf Ton abgepreßt und getrocknet werden. Die Ausbeute entspricht fast der Theorie.

Das Triacetylgalloylchlorid kristallisiert aus Xylol in derben farblosen, oft zu warzenförmigen Aggregaten zusammengeschoenen Nadeln, aus Tetrachlorkohlenstoff beim langsamen Abkühlen und Verdunsten in feinen Nadelchen, bei gestörter Kristallisation meist in kurzen, oft einerseits zugespitzten Balken. Es schmilzt bei  $105^{\circ}$ — $106^{\circ}$ .

Schon nach kurzer Zeit verlieren die Kristalle ihren Glanz und verwittern unter Auftreten von Essigsäure.

0,1204 g Substanz von frisch dargestelltem, 3 mal aus  $\text{CCl}_4$  umkristallisierten Chlorid, im Chlorcalciumexsikkator aufbewahrt, verlor nach:

24 Stunden	0,4 mg	=	0,33%	an Gewicht
2 Tagen	1,2 „	=	1,00%	„ „
3 „	2,2 „	=	1,83%	„ „
6 „	8,6 „	=	7,14%	„ „
12 „	13,2 „	=	10,96%	„ „
21 „	14,8 „	=	12,30%	„ „

Das Produkt ist fast unlöslich in Wasser, Ligroin, Petroläther, schwer löslich in kaltem Xylol und Tetrachlorkohlenstoff, leicht löslich in Alkoholäther und Chloroform.

Analyse: Cl-Bestimmung:

0,2190 g Substanz, die kurze Zeit über  $\text{P}_2\text{O}_5$  im Vacuum getrocknet waren, wurden in 20 ccm Alkohol gelöst und mit 10 ccm 10% Natriumkarbonatlösung versetzt. Die Lösung blieb unter leichter Braunfärbung klar, wurde über

Nacht stehen gelassen, mit Salpetersäure angesäuert und dann wurde mit Silbernitratlösung das Halogen als Chlorsilber gefällt und im Goochtiiegel zur Wägung gebracht.

0,0994 g AgCl.

Ber.: Cl 11,27.

Gef.: Cl 11,23.

C- und H-Bestimmung:

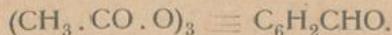
0,1084 g Subst.: 0,1977 g CO<sub>2</sub>; 0,0354 g H<sub>2</sub>O.

Für C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>7</sub>Cl — 314,55:

Ber.: C 49,60; H 3,53.

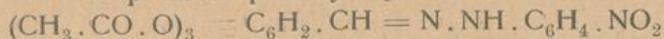
Gef.: C 49,74; H 3,65.

Triacetyl-gallusaldehyd aus Triacetyl-galloylchlorid.



3 g frisch dargestelltes, gut getrocknetes Triacetyl-galloylchlorid werden in ca. 10 ccm trockenem Xylol gelöst und nach Zugabe von 2 g Katalysator bei Siedehitze ein lebhafter Wasserstoffstrom durchgeleitet. Nach 4 Stunden ist die Reduktion meistens beendet. Es wird nun vom Katalysator abfiltriert, mit ca. 10 ccm heißem Benzol nachgespült und im Vacuum aus dem Wasserbade das Lösungsmittel abdestilliert. Im Kolben verbleibt der Aldehyd als hellgelbe durchsichtige, zähe, glasklare Masse, die langsam ohne Zeichen von Kristallisation erstarrt. Der Aldehyd ist leicht löslich in Alkohol, Azeton, Essigester, Benzol, Aether, Chloroform und heißem Tetrachlorkohlenstoff, fast unlöslich in Wasser, Ligroin und kaltem Tetrachlorkohlenstoff.

Zur Darstellung des Triacetyl-gallusaldehyd-  
p-nitrophenylhydrazons.



erwärmt man auf dem Wasserbade eine essigsäure wässrig-alkoholische Lösung von p-Nitrophenylhydrazin und Triacetyl-gallusaldehyd. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Hydrazon in gelben, etwas rötlichen Kristallflocken ab. Durch Abdunsten des Alkohols kann man noch beträchtliche Mengen der Verbindung erhalten. Man kristallisiert die Verbindung aus 70% Alkohol um, sie ist dann von zitronengelber Farbe und besteht aus kreuzförmig angeordneten Fächern. Der Schmelzpunkt liegt beim raschen Erhitzen bei 186°—187° unter Zersetzung und Dunkelfärbung, nachdem schon einige Grad vorher Sinterung eingesetzt hat. Wässriges Alkali löst das Hydrazon unter Violettfärbung.

Analyse: N-Bestimmung:

0,1243 g Sbst.:  $V = 11$  ccm,  $b = 762$  mm,  $t^0 = 20^0$   
(33% KOH).

Ber.: N 10,12.

Gef.: N 10,20.

C- und H-Bestimmung:

0,1034 g Subst.: 0,2081 g  $\text{CO}_2$ ; 0,0369 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

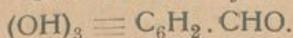
Für  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_8\text{N}_3 = 415,17$ :

Ber.: C 54,92; H 4,13.

Gef.: C 54,89; H 3,99.

III.

Gallusaldehyd.



Der Gallusaldehyd konnte erhalten werden:

1. Durch Verseifung des 3,4,5-Tricarbo-methoxybenzaldehyds. 8,8 g Tricarbo-methoxy-gallusaldehyd werden in 100 ccm Alkohol gelöst und in einer dreifach tubulierten Woulffschen Flasche, deren mittlerer Tubus mit einem Scheidetrichter versehen ist und durch die man einen lebhaften Wasserstoffstrom leitet, mit 82 ccm 2/1 n-Natron-lauge versetzt. Nun läßt man die Flasche gut eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen, kühlt wieder auf 0° ab und versetzt unter kräftigem Umschütteln mit 83 ccm 2/1 n-Schwefelsäure. Die meist hellgelbe Flüssigkeit wird in einen Fraktionierkolben gebracht, erst der Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur, dann das Wasser bei ca. 60° bis 70° Badtemperatur bis auf ca. 10—20 ccm im Vacuum abdestilliert. Der Aldehyd scheidet sich währenddessen in feinen, leicht gebräunten Nadelchen ab, die abgesaugt und mit einigen ccm eiskalten Wassers gewaschen und aus wenig Wasser mit etwas Tierkohle umkristallisiert werden. Nach dem Filtrieren und Abkühlen scheidet sich der Aldehyd in langen, feinen, seideglänzenden und stark lichtbrechenden weißen Nadeln aus. Die Ausbeute beträgt ca. 60%.

2. Durch Verseifen des 3,4,5-Triacetyl-gallusaldehyds. 3 g Triacetyl-gallusaldehyd und 6,5 g Kaliumazetat werden in 50 ccm Alkohol gelöst und unter Durchleiten eines lebhaften Wasserstoffstromes 2½ Stunden am Rückflußkühler im Sieden erhalten. Die Flüssigkeit färbt sich hellbraun und das Kaliumsalz des Gallusaldehyds scheidet sich in hellbraunen Flocken allmählich ab, dann wird mit 35 ccm 2/1 n-Schwefelsäure angesäuert und nach dem Erkalten vom abgeschiedenen Kaliumsulfat abfiltriert. Das Filtrat wird im Vacuum bei 50° bis auf ca. 20 ccm eingeeengt. Meistens scheidet sich der Aldehyd schon in der Wärme, sonst beim Abkühlen in etwas braungefärbten feinen Nadelchen ab, die abfiltriert und mit wenigen ccm eiskalten Wassers gewaschen werden. Aus dem Filtrat kann man durch kräftiges

wiederholtes Ausäthern den geringen Rest des Aldehyds gewinnen. Die Gesamtausbeute beträgt 1,7 g = 92% der Theorie. Durch Umkristallisieren auf die oben angegebene Weise ist er leicht rein zu erhalten.

Der Gallusaldehyd kristallisiert aus Wasser mit einem Molekül Kristallwasser, das er bereits beim Aufbewahren über  $P_2O_5$  langsam verliert, schneller im Vacuum-Trockenapparat nach Brahm und Wetzell bei der Siedetemperatur des Methylalkohols. 0,2374 g Substanz verloren nach 24 stündigem Trocknen 0,0246 g oder = 10,36%  $H_2O$  an Gewicht. berechnet für  $C_7H_6O_4 + H_2O = 10,47\% H_2O$ . Er verwittert dabei unter Gelbfärbung. Der Aldehyd schmilzt beim schnellen Erhitzen bei  $212^{\circ}$  unter völliger Zersetzung und färbt sich von  $180^{\circ}$  an bereits braun. Er ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Azeton, Benzol, Essigester und heißem Wasser. Nicht sehr löslich in kaltem Wasser und Aether, fast unlöslich in Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff.

100 Teile Wasser von  $0^{\circ}$  lösen 0,1 Teil Aldehyd

100 „ „ „  $50^{\circ}$  „ 5,8 Teile „

Eine Leimlösung wird von einer wässrigen Aldehydlösung nicht gefällt. Seine Lösung in Wasser reduziert sofort ammoniakalische Silberlösung und Fehlingsche Lösung, nimmt beim Schütteln mit einer Kalziumcyanidlösung eine goldgelbe Farbe an, die beim Stehen schwach gelblich bleibt. Konzentrierte Schwefelsäure löst den Aldehyd mit gelber Farbe. Eisenchloridlösung gibt einen tintenblauen Niederschlag.

Analyse: 0,1315 g Substanz eines im Vacuum bei  $60^{\circ}$  über  $P_2O_5$  getrockneten, gelblichen Produktes gaben: 0,0469 g  $H_2O$  und 0,2618 g  $CO_2$ .

Für  $C_7H_6O_4 = 154,05$ :

Ber.: C 54,53; H 3,93.

Gef.: C 54,30; H 3,99.

Gallusaldehyd p-Nitrophenylhydrazon.  
(OH)<sub>3</sub> ≡ C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>.CH : N.NH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O.

Eine wässrige Gallusaldehydlösung wird mit der berechneten Menge salzsauren p-Nitrophenylhydrazin, ebenfalls in Wasser gelöst, versetzt. Nach wenigen Augenblicken fällt das Hydrizon in dunkelroten Nadelchen aus, die abgesaugt und aus 70% Methylalkohol umkristallisiert werden. Das p-Nitrophenylhydrazon stellt nach mehrmaligem Umkristallisieren eine Substanz von rotgelben, goldglänzenden fiederförmigen Nadelchen dar, die leicht löslich in Alkohol und Azeton, wenig löslich in Chloroform und Aether, fast unlöslich in Benzol, Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff und Wasser sind. Beim langsamen Erhitzen schmilzt das Produkt unscharf um 226<sup>o</sup>, beim schnellen Erhitzen zwischen 234<sup>o</sup> bis 236<sup>o</sup> unter lebhafter Zersetzung, nachdem schon einige Grad vorher Sinterung eingesetzt hat. Eine alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine tief braune, etwas grünliche Farbe. Es kristallisiert mit einem Molekül Kristallwasser. Beim Aufbewahren über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> verwittert es unter Braunfärbung. Im Vacuum-Trockenapparat bei 64<sup>o</sup> zersetzt sich die Verbindung langsam.

Analyse: N-Bestimmung:

0,0981 g Subst.: V = 11,5 ccm, t<sup>o</sup> = 21<sup>o</sup>, b = 763 mm  
(33% KOH).

Ber.: N 13,69.

Gef.: N 13,47.

C- und H-Bestimmung:

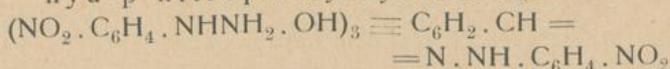
0,1346 g Subst.: 0,2502 g CO<sub>2</sub>; 0,0527 g H<sub>2</sub>O.

Für C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O = 307,13:

Ber.: C 50,79; H 4,27.

Gef.: C 50,69; H 4,38.

p-Nitrophenylhydrazinsalz des Gallusalde-  
hyd-p-nitrophenylhydrazons.



Das Salz wird erhalten aus einer wässrigen essigsauren Gallusaldehydlösung durch Digerieren mit einer ebenfalls wässrigen Lösung des p-Nitrophenylhydrazins im Ueberschuß auf dem Wasserbade. Beim Abkühlen scheidet sich das Salz in drüsenförmigen, derben, kurzen, gelbroten Nadelbüscheln ab, die in Alkohol gelöst und durch Versetzen mit dem dreifachen Volumen Wasser ausgefällt und gereinigt werden. Es ist dann von gelbbrauner Farbe und schmilzt bei 202<sup>a</sup>—204<sup>o</sup> unter lebhafter Zersetzung.

Analyse: N-Bestimmung:

0,0940 g Subst.: ccm N = 18,60 (über 30% KOH),  
t<sup>o</sup> = 22<sup>o</sup>, b = 751 mm.

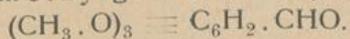
Für C<sub>31</sub>H<sub>32</sub>O<sub>11</sub>N<sub>12</sub> = 748,36:

Ber.: N 22,46.

Gef.: N 22,26.

In das freie Gallusaldehyd p-Nitrophenylhydrazon wird es übergeführt durch Lösen in wenig Alkohol und Versetzen der Lösung mit verdünnter Salzsäure. Es scheidet sich das Hydrazon sofort als dunkelrotes Kristallpulver aus, das nach dem Absaugen und Umkristallisieren die oben angegebenen Eigenschaften des p-Nitrophenylhydrazons zeigte.

Methylierung des Gallusaldehyds zum Tri-  
methylgallusaldehyd.



1 g Gallusaldehyd wurde in 10 ccm Wasser in einem

kleinen Stehkölbchen suspendiert und in einer Wasserstoffatmosphäre durch 11,6 ccm (4 Mol) 2/1 n-Natronlauge zur Lösung gebracht. Nachdem die Lösung in einem Wasserbade auf 50°—60° erwärmt ist, wurden unter kräftigem Schütteln allmählich 2,3 ccm (4 Mol) Dimethylsulfat hinzugegeben. Nach einer halben Stunde kräftigen Schüttelns ist die vorher gelb-braune Farbe in rein braun umgeschlagen. Zu der sauer reagierenden Flüssigkeit werden nun nochmals 5 ccm Natronlauge gegeben und unter Umschütteln mit weiteren 1 ccm Dimethylsulfat versetzt. Nach etwa 15' Schüttelns wird langsam so lange Alkali hinzugegeben, bis die Flüssigkeit auch nach längerem Schütteln dauernd alkalisch reagiert. Der Trimethylgallusaldehyd scheidet sich langsam in glänzenden weißen Blättchen aus, die nach dem Abkühlen in Eis abgesaugt und aus viel Wasser umkristallisiert werden. Der Sm. ist 74°—75°, der mit dem von Mauthner B. 41. 923 angegebenen übereinstimmt. Durch Ausäthern der Mutterlauge werden noch ca. 0,1 g erhalten. Gesamtausbeute 0,85 g = 77% der Theorie.

Das nach den Angaben von Mauthner B. 41. 924 erhaltene ziegelrote p-Nitrophenylhydrazon des Trimethylgallusaldehyds schmilzt bei 201°—202° und zeigt die dort angeführten Eigenschaften.

0,1568 g Subst.: 0,3340 g CO<sub>2</sub>; 0,0730 g H<sub>2</sub>O.

Für C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub> = 331,17:

Ber.: C 57,98; H 5,14.

Gef.: C 58,09; H 5,21.