

Beobachtungen die schwierige Frage über die Konstitution dieses Kohlenwasserstoffs endgültig entscheiden zu wollen, besonders schon deshalb, weil bei den einfachsten Derivaten des Cyclopropan und Cyclobutans eine Neigung zu Isomerisationen in letzterer Zeit mehrmals beobachtet wurde. Die Untersuchung der verschiedenen Umwandlungen des Vinyltrimethylens wird fortgesetzt.

Petrovskoje-Rasumovskoje, 22. Februar 1908.

166. F. Mauthner: Die Synthese des Trimethyl-gallusaldehyds.

(Eingegangen am 9. März 1908.)

Von den Aldehyden des Pyrogallols sind bisher auf synthetischem Wege dargestellt worden der Daphnetinaldehyd¹⁾ und der Syringaldehyd²⁾. Ein größeres Interesse beanspruchen auch wegen ihrer Beziehungen zu verschiedenen Naturprodukten der Gallusaldehyd³⁾ und der Trimethylgallusaldehyd, deshalb wandte ich mich zu deren Aufbau.

Für die zunächst ausgeführte Darstellung des Trimethylgallusaldehyds wählte ich als Ausgangsmaterial das Trimethyl-gallussäurechlorid, welches ich nach der Methode von L. Claisen⁴⁾ in absolut-ätherischer Lösung mit wasserfreier Blausäure bei Gegenwart von Pyridin als säurebindendes Mittel zum Trimethoxy-benzoylcyanid kondensierte. Letztere Verbindung lieferte bei mehrtägigem Verseifen mit rauchender Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur die Trimethoxyphenyl-glyoxylsäure. Erhitzt man diese α -Ketocarbonsäure mit überschüssigem Anilin, so geht sie unter Wasser- und Kohlensäureabspaltung in das Anil des Trimethyl-gallusaldehyds über. Bei der hydrolytischen Spaltung mittels verdünnten Säuren liefert das Anil den Trimethylgallusaldehyd, welcher durch mehrere Derivate im experimentellen Teil der Arbeit näher charakterisiert ist.

¹⁾ L. Gattermann und M. Köbner, diese Berichte **32**, 278, 281 [1899]; L. Gattermann und W. Berchermann, diese Berichte **31**, 1768 [1898]; L. Gattermann Ann. d. Chem. **357**, 344.

²⁾ C. Graebe und E. Martz, diese Berichte **36**, 1031 [1903].

³⁾ Diese Berichte **31**, 1023 [1898].

⁴⁾ In dem vor kurzem erschienenen Heft Nr. 1 dieser »Berichte«, S. 78, findet sich eine Angabe von M. Nierenstein, wonach der Gallusaldehyd bei der Oxydation des Acetyltannins mittels Kaliumpersulfat entsteht.

Experimenteller Teil.

3.4.5-Trimethoxy-benzoylcyanid.

Das als Ausgangsmaterial dienende Trimethyl-gallussäurechlorid stellte ich nach den Angaben von W. H. Perkin jun. und C. Weizmann¹⁾ dar; die zur Darstellung dieser Verbindungen nötige Trimethylgallussäure gewann ich durch Methylierung der Gallussäure mittels Dimethylsulfat²⁾ und verwendete zu den weiteren Versuchen die aus heißem Wasser umkrystallisierte Säure.

40 g gepulvertes Chlorid wurden in 400 ccm Wasser- und alkoholfreiem Äther gelöst. Man fügt dann hinzu 20 g wasserfreie Blausäure und hierauf 100 g getrocknetes Pyridin (Pyridin I, Kahlbaum). Die Reaktionsflüssigkeit läßt man über Nacht stehen, am nächsten Tage ist der Kolbeninhalt zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Er wird durch ein Faltenfilter abfiltriert und mit wenig reinem Äther nachgewaschen. Zur Entfernung des im Niederschlag sich befindenden salzsauren Pyridins wird er in Wasser aufgeschlämmt, dann abgenutscht, mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und auf dem Tonteller getrocknet. Ausbeute 22.2 g. Aus heißem Ligroin umkrystallisiert, bildet das Cyanid gelbe Nadeln, die bei 136—137° schmelzen. Die pyridinhaltige Mütterlauge wird vom Äther durch Destillation befreit; wird der Rückstand mit viel Wasser verdünnt, so können noch 3.1 g weniger reines Produkt gewonnen werden.

0.1467 g Subst. (bei 100° getrocknet): 0.3210 g CO₂, 0.0676 g H₂O. —
0.2016 g Subst.: 11.1 ccm N (19°, 754 mm).

C₁₁H₁₁O₄N. Ber. C 59.72, H 4.97, N 6.33.

Gef. » 59.67, » 5.07, » 6.29.

Das Cyanid löst sich leicht in Benzol, Alkohol und Äther, ist unlöslich in kaltem Ligroin und Petroläther. Beim Kochen mit verdünnten Alkalien und Säuren wird das Cyanid zu Trimethylgallussäure verseift.

3.4.5-Trimethoxyphenyl-1-glyoxylsäure.

Zur Verseifung des Cyanids zur α -Ketocarbonsäure hat sich aus einer größeren Versuchsreihe zur Erlangung einer guten Ausbeute die 10-tägige Einwirkungsdauer von rauchender Salzsäure als am zweckmäßigsten erwiesen.

Je 10 g des ganz reinen Cyanids werden im Einschmelzrohr mit 25 g rauch. Salzsäure (Spez. Gew. 1.19) übergossen, gut durchgerührt, eingeschmolzen und 10 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die Flüssigkeit färbt sich bald gelb, dann dunkel, es scheiden sich Ammonium-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 89, 1655 [1906].

²⁾ C. Graebe und E. Martz, Ann. d. Chem. 340, 219.

chloridkrystalle aus, und die Reaktionsmasse bleibt ungelöst. Zur Aufarbeitung des Röhreninhalts wird er mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgezogen. Der Äther wird abgedampft, der Rückstand wird mit 100 ccm einer 10-prozentigen Kaliumcarbonatlösung in der Kälte digeriert, wobei sich alles löst. Die Lösung wird dann 4—5-mal mit Äther ausgezogen, der Äther wird verdampft. Die im Kolben zurückgebliebene Masse wird aus warmem Benzol umkrystallisiert.

Die auf diese Weise erhaltenen Krystalle schmelzen bei 149—150°. Ausbeute 1.1 g.

0.1528 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.3087 g CO₂, 0.0736 g H₂O. — 0.1980 g Sbst.: 10.0 ccm N (17°, 747 mm).

C₁₁H₁₃O₅N. Ber. C 55.23, H 5.43, N 5.85.

Gef. » 55.09, » 5.35, » 5.80.

Dieser Körper krystallisiert aus Benzol in farblosen Nadeln. Er wird beim Kochen mit verdünnten Alkalien oder Säuren rasch unter Ammoniak- und Kohlenoxydabspaltung in Trimethylgallussäure verwandelt. Die Verbindung löst sich leicht in Benzol, Alkohol und Äther, ist dagegen fast unlöslich in Ligroin und Petroläther. 1.2 g der Verbindung wurden mit 5 ccm rauchender Salzsäure 10 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die Masse wird dann wie bei der Verseifung des Cyanids — wie oben beschrieben — aufgearbeitet. Es resultierten 0.15 g unverändertes Ausgangsmaterial und 0.8 g Trimethoxyphenyl-glyoxylsäure, welche durch das Hydrazon und durch die Analyse mit der unten beschriebenen identifiziert werden konnten. Auf Grund obiger Reaktionen liegt in dieser Verbindung das intermediäre Verseifungsprodukt des Cyanids vor, das Amid der Trimethoxyphenyl-glyoxylsäure, (OCH₃)₃C₆H₂.CO.CO.NH₂.

Die mit Äther ausgezogene Kaliumcarbonatlösung wird zur weiteren Verarbeitung mit verdünnter Salzsäure angesäuert und dann mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterläßt beim Abdampfen des Lösungsmittels eine gelbe Krystallmasse, die man aus heißem Benzol unter Verwendung von Tierkohle umkrystallisiert. Ausbeute 7.1 g. Aus der eingeengten Mutterlauge konnten noch weitere 0.8 g gewonnen werden.

0.1574 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.3186 g CO₂, 0.0737 g H₂O.

C₁₁H₁₂O₆. Ber. C 55.00, H 5.00.

Gef. » 55.19, » 5.20.

Die Ketocarbonsäure krystallisiert aus Benzol in farblosen Nadeln, die bei 155—156° schmelzen. In Äther, Alkohol, Benzol und in heißem Wasser ist die Verbindung leicht löslich. Ligroin nimmt sie in der Wärme nur schwer auf, in Petroläther ist sie unlöslich. Kochende Alkalien und Säuren verwandeln die Ketocarbonsäure in Trimethyl-

gallussäure. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit roter Farbe. Erwärmt man diese Lösung am Wasserbad, so tritt unter Kohlenoxydentwicklung und gleichzeitiger Entfärbung der Flüssigkeit die Bildung von Trimethylgallussäure ein.

Das Phenylhydrazon erhält man leicht durch Lösen von 0.5 g Ketsäure in 20 ccm 50-prozentiger Essigsäure und Versetzen mit einer Lösung von 0.5 g Phenylhydrazin in wenig verdünnter Essigsäure. Erwärmt man die Lösung $\frac{1}{4}$ Stunde lang am Wasserbad, so fällt das Hydrazon in gelben Nadeln beim Erkalten fast vollständig aus. Aus Eisessig umkrystallisiert, schmilzt die Verbindung bei 213—214°. Ausbeute 0.7 g.

0.1627 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.3686 g CO₂, 0.0792 g H₂O. — 0.1988 g Sbst.: 14 ccm N (19°, 775 mm).

C₁₇H₁₈O₅N₂. Ber. C 61.77, H 5.40, N 8.48.

Gef. » 61.81, » 5.45, » 8.28.

Die Verbindung ist sehr schwer löslich in warmem Benzol, unlöslich in Ligroin und Petroläther, leicht löslich dagegen in Eisessig in der Wärme.

Mit Reduktionsversuchen der Ketocarbonsäure, die zur Synthese der Methyliridinsäure führen sollen, bin ich weiter beschäftigt.

Trimethyl-gallusaldehyd.

Die Überführung der Ketsäure in den Aldehyd gelingt leicht mit Hilfe ihres Anils nach der Methode von L. Bouveault¹⁾ durch Erhitzen der Säure mit Anilin.

5 g reine Trimethoxyphenyl-glyoxylsäure werden mit 15 g Anilin $\frac{1}{2}$ Stunde lang am Rückflußkühler erwärmt. Dann destilliert man im Vakuum das überschüssige Anilin ab, löst den Rückstand im Fraktionierkolben mit heißer, verdünnter Schwefelsäure auf und erhitzt $\frac{1}{2}$ Stunde lang am Rückflußkühler mit 100 ccm 25-prozentiger Schwefelsäure. Die noch heiße Flüssigkeit wird durch ein Faltenfilter abfiltriert; am Filter hinterbleibt eine geringe Menge von Trimethylgallussäure. Die Flüssigkeit wird nach dem Erkalten mit Äther ausgezogen, wobei der Aldehyd schon teilweise auskrystallisiert; zur Entfernung kleiner Mengen Trimethylgallussäure wird die ätherische Lösung zunächst mit einer verdünnten Lösung von Kaliumcarbonat durchgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibt der Aldehyd als eine krystallinische Masse, welche man aus heißem Ligroin unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert. Farblose Blättchen, die bei 74—75° schmelzen. Ausbeute 2.9 g.

0.1390 g Sbst. (im Vakuum getrocknet): 0.3120 g CO₂, 0.0779 g H₂O. — 0.1406 g Sbst.: 0.3162 g CO₂, 0.0794 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₄. Ber. C 61.22, H 6.12.

Gef. » 61.21, 61.32, » 6.22, 6.27.

¹⁾ L. Bouveault, Compt. rend. **122**, 1543 [1896].

Der Aldehyd ist leicht löslich in allen üblichen organischen Solvenzien, außer in Petroläther, in welchem er unlöslich ist. In heißem Wasser ist er schwer löslich und krystallisiert aus demselben in langen Nadeln beim Erkalten aus. Er zeigt die gewöhnlichen Aldehydreaktionen. Er reduziert Fehlingsche Lösung und liefert, mit ammoniakalischer Silbernitratlösung erwärmt, einen Silberspiegel. Der Aldehyd löst sich leicht in Bisulfitlösung. Mit der Entalkylierung des Aldehyds bin ich des weiteren beschäftigt.

1 g des Aldehyds wurde in 150 ccm siedendem Wasser gelöst; dann wurde mit 0.5 g Kaliumpermanganat, welches in wenig Wasser gelöst war, nach und nach versetzt, unter gleichzeitiger Erwärmung am Wasserbade. Nach einer Stunde ist die Oxydation beendet, worauf man mit Bisulfit versetzt und die erkaltete Lösung mit Äther auszieht. Es resultierten 0.85 g Trimethyl-gallussäure, die durch die Analyse und den bei 163° liegenden Schmelzpunkt identifiziert wurde.

0.1623 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.3379 g CO₂, 0.0861 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₅. Ber. C 56.60, H 5.66.

Gef. » 56.77, » 5.88.

Zur Charakterisierung des Aldehyds ist das *p*-Nitrophenylhydrazon sehr geeignet. Man erhält es durch Lösen von 0.5 g des Aldehyds in 20 ccm 50-prozentiger Essigsäure und Vermischen der heißen Lösung mit einer essigsäuren Lösung von 0.5 g *p*-Nitrophenylhydrazin. Sofort scheidet sich das Hydrazon aus und wird nach dem Absaugen aus Alkohol umkrystallisiert. Rote, bei 201—202° schmelzende Nadeln. Ausbeute 0.7 g.

0.1522 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.3231 g CO₂, 0.0720 g H₂O. —
0.1851 g Sbst.: 19.9 ccm N (17°, 766 mm).

C₁₆H₁₇O₅N₃. Ber. C 57.83, H 5.42, J 12.65.

Gef. » 58.24, » 5.32, » 12.61.

Das Hydrazon löst sich leicht in Benzol, Alkohol und in warmem Eisessig, aus welchem es durch Wasser wieder gefällt wird. Die Verbindung ist in Ligroin und Petroläther unlöslich.

Das Semicarbazon erhält man durch Lösen des Aldehyds (0.5 g) in 20 ccm Alkohol und Versetzen mit einer wäßrigen Lösung von 0.5 g Semicarbazidchlorhydrat und 0.6 g Natriumacetat. Man erwärmt einige Minuten, und beim Erkalten scheidet sich das Semicarbazon in Nadeln aus. Die Ausscheidung wird durch Wasserzusatz vervollständigt. Ausbeute 0.4 g. Aus siedendem Wasser nochmals umkrystallisiert, bildet es farblose Nadeln, die bei 219—220° schmelzen.

0.1589 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.3064 g CO₂, 0.0867 g H₂O. —
0.1615 g Sbst.: 23.7 ccm N (18°, 743 mm).

C₁₁H₁₅O₄N₃. Ber. C 52.38, H 5.95, N 16.66.

Gef. » 52.57, » 6.07, » 16.61.

Das Semicarbazon ist schwer löslich in Ather, leicht dagegen in heißem Wasser.

Die weitere eingehende Untersuchung des Aldehyds behalte ich mir vor. Auch beabsichtige ich, auf dem gleichen Wege zum freien Gallusaldehyd zu gelangen.

Berlin, I. Chemisches Institut der Universität.

167. Arthur Michael: Über den refraktometrischen Beweis der Konstitution des »Kohlensuboxyds«.

(Eingegangen am 25. Februar 1908.)

Unter Anwendung der Brühlschen Werte berechnen Diels und Blumberg¹⁾ die Molekularrefraktion und -dispersion für »Kohlensuboxyd« sowohl für die von Diels und Wolf²⁾ angenommene, als auch für die von mir³⁾ vorgeschlagene Struktur, und erhalten für die erstere 15.49 und 0.749, und für die letztere 13.57 und 0.435. Da sie aus den refraktometrischen Messungen zu den Werten 16.6 und 0.736 — 0.862 gelangen, so meinen sie, daß daraus »mit völliger Sicherheit die Unhaltbarkeit der Michaelschen Formel, mit einem hohen Grad von Wahrscheinlichkeit die Richtigkeit der von Diels und Wolf ursprünglich befürworteten Struktur« hervorgeht. Diese Schlußfolgerung scheint mir aus folgenden Gründen nicht gerechtfertigt zu sein:

Zunächst sind die für die Berechnung der Acetylenbindung im β -Propiollacton angewandten Werte durchaus unsicher. Moureu⁴⁾ hat durch Untersuchung einer großen Anzahl von Acetylderivaten nachgewiesen, daß die Acetylenbindung in Betreff ihres optischen Wertes außerordentlich großen Schwankungen unterliegt, und zwar bringt Zunahme des ungesättigten Zustandes eine Vergrößerung der Exaltationen mit sich. Bei der Hexylpropiolsäure, einem Körper, dessen Struktur der des β -Propiollactons unter den untersuchten Verbindungen am ähnlichsten ist, sind die Brühlschen Zahlen 2.22 resp. 0.19 für die Acetylenbindung durch 3.60 resp. 0.455 zu ersetzen. Obwohl es aus der Untersuchung von Moureu⁵⁾ hervorgeht, daß man nicht berechtigt ist, ein bestimmtes Refraktionsäquivalent für die Acetylenbindung des Lactons anzunehmen, so zeigte sie doch, daß dieser Wert bedeutend

¹⁾ Diese Berichte 41, 82 [1908]. ²⁾ Ibid. 39, 689 [1906].

³⁾ Ibid. 39, 1915 [1906]. ⁴⁾ Ann. chim. phys. [8] 7, 1 [1906].

⁵⁾ Gazz. chim. Ital. 25, II, 127.