

**82. Karl W. Rosenmund und Fritz Zetzsche:
Die Synthese des Gallusaldehyds. 2 Mitteilung über eine
neue Methode zur Darstellung von Aldehyden.**

[Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 20. Dezember 1917.)

In diesem Berichte-Heft ist auf S. 585 ff. über ein Verfahren zur Darstellung von Aldehyden berichtet worden, welches auf der katalytischen Reduktion von Säurechloriden im flüssigen Medium beruht. Diese Methode, welche sowohl hinsichtlich ihrer Einfachheit und Schnelligkeit als auch in Bezug auf Ausbeuten und Anwendbarkeit auch weitgehenden Ansprüchen genügen dürfte, ist von uns für die Darstellung noch unbekannter Aldehyde benutzt worden. Nachstehend soll über die Synthese des 3.4.5-Trioxo-benzaldehyds, des Aldehyds der Gallussäure, berichtet werden. Nach den bisher bekannten Methoden konnte er nicht erhalten werden, obwohl sich um seine Synthese mit dem Ausbau der Gerbstoffchemie manche Forscher, z. B. Mauthner¹⁾, bemüht haben. M. Nierenstein²⁾ glaubt ihn als Spaltprodukt des Acetyl-leukotannins bei der Verseifung mit $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure gefunden zu haben, er hat ihn jedoch nicht isoliert, sondern durch Methylierung des Reaktionsprodukts in sein Trimethylderivat übergeführt und dieses als identisch mit dem am besten von Mauthner³⁾ beschriebenen Trimethyl-gallusaldehyd befunden; allerdings dürften seine Angaben nach unseren Beobachtungen nicht ganz zutreffend sein, im Versuchs-Teil wird hierauf noch zurückgekommen werden.

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 angängig ist. Diese mußten zuvor geschützt werden. Es konnte dies erreicht werden durch die altbekannte Methode des Acetylierens und durch die von E. Fischer⁴⁾ entdeckte und ausgebaute des Carbomethoxylierens. Da durch letztere das Säurechlorid der 3.4.5-Tricarbo-methoxy-oxybenzoesäure⁵⁾ gut bekannt war, so wurde zuerst dieses Chlorid zum Aldehyd reduziert. Leider wohnt den Carbomethoxyderivaten keine gute Krystallisationsfähigkeit inne, die sich in diesem

1) Mauthner, B. 41, 925 [1908].

2) Nierenstein, B. 42, 1122 [1909].

3) Mauthner, B. 41, 923 [1908].

4) E. Fischer, B. 41, 2875 [1908]; B. 42, 215 [1909] u. a.

5) E. Fischer, B. 41, 2886 [1908].

Falle auch störend erwies. Wollte es doch auf keine Weise gelingen, den zähen, glasklaren Tricarbomethoxy-gallusaldehyd oder eines seiner Derivate, wie das *p*-Nitro-phenylhydrazon usw., in krystallinischem, analysenreinem Zustande zu erhalten, so daß auf eine direkte Identifizierung verzichtet werden mußte. Bessere Erfolge schien somit der Triacetyl-gallusaldehyd infolge der krystallisationsfördernden Acetylgruppen zu versprechen. Der aus dem Triacetyl-galloylchlorid gewonnene Aldehyd zeigt nun ebenfalls keinerlei Krystallisation, sondern stellt ebenso wie der Tricarbomethoxy-gallusaldehyd eine zähe, glasklare, leicht gelbe Flüssigkeit dar; hingegen wurde sein *p*-Nitrophenylhydrazon krystallinisch erhalten.

Die Carbomethoxygruppen ließen sich nun leicht in einer indifferenten Gasatmosphäre mittels $\frac{1}{1}$ -n. Natroulauge 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 Wasserstoff-Atmosphäre in guter Ausbeute zum Gallusaldehyd verseift.

Der Gallusaldehyd reiht sich mit seinen Eigenschaften an die Kette der bisher bekannten Trioxy-benzaldehyde an. Er ist wie diese gut krystallisierend, wasserlöslich, hoch schmelzend, in alkalischer Lösung wird er unter Dunkelfärbung leicht oxydiert und gibt mit Eisenchlorid die charakteristische Tintenreaktion der Gallussäure-Derivate. Er ist so stark sauer, daß er in essigsaurer Lösung mit *p*-Nitrophenylhydrazin zu dem 3.4.5-Tri-*p* nitrophenylhydrazin-gallusaldehyd-*p*-Nitrophenylhydrazon zusammentritt, welches man durch Lösen in Salzsäure in das freie *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 Kaliumcyanid-Lösung hervorgerufen wird; sie ist im Gegensatz zur roten Farbe, welche jene ergibt, gelb. Auch konzentrierte Schwefelsäure löst ihn mit gelber Farbe.

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 Trimethyl-gallusaldehyd überein.

3.4.5-Tricarbomethoxy-oxybenzaldehyd aus 3.4.5-Tricarbomethoxy-oxybenzoylchlorid, $(\text{CH}_3\text{OOC}\cdot\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CHO}$.

3 g Tricarbomethoxy-galloylchlorid wurden in 10 ccm über Natrium getrocknetem Xylol gelöst und bei Siedehitze mit 2 g Katalysator im Wasserstoffstrom reduziert. Nach Verlauf von ca. 3 Stunden

ist die Reaktion meistens beendet. Man filtriert vom Katalysator ab und destilliert im Vakuum 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 Öltröpfchen 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, Aceton, Benzol, Äther und Chloroform, schwer löslich in heißem und fast unlöslich in kaltem Ligroin und ebenfalls unlöslich in Wasser. Er reduziert Fehlingsche und ammoniakalische Silberlösung nicht. Er ist nicht krystallinisch zu erhalten, ebensowenig seine Derivate, von denen z. B. das *p*-Nitrophenylhydrazin ein gelb-rotes, zähes Öl darstellt.

Beim Erhitzen setzte bei 204° eine Kohlensäure-Entwicklung ein, die von 216° an sehr lebhaft wird und bei 0.5 g Substanz 2 Stunden unter allmählicher Dunkelfärbung und Verharzung anhält. Aus dem Rückstand ließen sich nur Spuren einer Verbindung, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser gegen 74—75° schmolz, gewinnen und die wahrscheinlich Trimethyl-gallusaldehyd darstellt.

Die gleiche Verbindung wurde erhalten, als der Versuch statt in Xylol im Cumol unter Zugabe von Calciumcarbonat ausgeführt wurde. Den ebenfalls nach dem Abdunsten des Lösungsmittels bleibenden zähflüssigen, klaren Rückständen konnten beim Verrühren mit viel warmem Ligroin und nachherigem Einengen der Lösung Blättchen einer Verbindung entzogen werden, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 74—75° schmolz und ein Semicarbazon vom Schmp. 219° bildete. Für eine Analyse reichten die Mengen nicht aus.

Triacetyl-galloylchlorid¹⁾, $(\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{COCl}$.

25 g Triacetyl-gallussäure (1 Mol.), scharf getrocknet und fein pulverisiert, werden mit 21 g (1½ Mol.) ebenfalls fein gepulvertem Phosphorpentachlorid in einem geräumigen Fraktionierkolben, der zum Schutz gegen Feuchtigkeit mit einem Chlorcalciumrohr versehen ist, durch Schütteln vermischt. Unter Erwärmen und Salzsäuregas-Entwicklung setzt die Reaktion alsbald ein, der Kolbeninhalt wird erst klumpig und schmilzt dann zu einer zähen Masse. Durch Erwärmen

¹⁾ Siehe auch E. Fischer, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Berlin 1916, 570. C. 1916, II 132.

auf dem Wasserbade beendet man die Reaktion. Die Masse ist nun leicht flüssig, von hellgelber Farbe, und die Salzsäure-Entwicklung hat aufgehört. Nun destilliert man im Vakuum aus einem Wasserbade von ca. 50° das Oxychlorid ab und löst den Inhalt, der beim Abkühlen krystallinisch zu erstarren beginnt, in der dreifachen Menge heißen, gut getrockneten Tetrachlorkohlenstoffs oder Xylols, aus dem nach dem Filtrieren beim Abkühlen das Triacetyl-galloylchlorid in farblosen Krystallen sich abscheidet, die auf Ton abgepreßt und getrocknet werden. Die Ausbeute entspricht fast der Theorie.

Das Triacetyl-galloylchlorid krystallisiert aus Xylol in derben, farblosen, oft zu warzenförmigen Aggregaten zusammengeschnittenen Nadeln, aus Tetrachlorkohlenstoff beim langsamen Abkühlen und Verdunsten in feinen Nadelchen, bei gestörter Krystallisation meist in kurzen, oft einerseits zugespitzten Balken. Es schmilzt bei 105—106°

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

0.1204 g Sbst. von frisch dargestelltem drei mal aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiertem Chlorid, im Chlorcalcium-Exsiccator 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 Alkohol und Chloroform.

Cl-Bestimmung: 0.2190 g Sbst., die kurze Zeit über Phosphorpenoxyd im Vakuum getrocknet waren, wurden in 20 cem Alkohol gelöst und mit 10 cem 10-proz. Natriumcarbonat-Lösung versetzt. Die Lösung blieb unter leichter Braunfärbung klar, wurde über Nacht stehen gelassen und mit Salpetersäure angesäuert; dann wurde mit Silbernitrat-Lösung das Halogen als Chlorsilber gefällt und im Gooch-Tiegel zur Wägung gebracht.

Gef. AgCl 0.0994 g.

Ber. Cl 11.27. Gef. Cl 11.23,

0.1084 g Sbst.: 0.1977 g CO₂, 0.0354 g H₂O.

C₁₃H₁₁O₇Cl (314.55). Ber. C 49.60, H 3.53.

Gef. » 49.74, » 3.65.

Triacetyl-gallusaldehyd aus Triacetyl-galloylechlorid,
 $(\text{CH}_3 \text{CO} \cdot \text{O})_3 \text{C}_6 \text{H}_2 \cdot \text{CHO}$.

3 g frisch dargestelltes, gut getrocknetes Triacetyl-galloylechlorid 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 Vakuum aus dem Wasserbade das Lösungsmittel abdestilliert. Im Kolben verbleibt der Aldehyd als hellgelbe, durchsichtige, zähe, glasklare Masse, die langsam ohne Zeichen von Krystallisation erstarrt. Der Aldehyd ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, Benzol, Äther, Chloroform und heißem Tetrachlorkohlenstoff, fast unlöslich in Wasser, Ligroin und kaltem Tetrachlorkohlenstoff.

Darstellung des Triacetyl-gallusaldehyd-*p*-Nitro-phenylhydrazons, $(\text{CH}_3 \text{CO} \cdot \text{O})_3 \text{C}_6 \text{H}_2 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$.

Man erwärmt 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 Krystallflocken ab. Durch Abdunsten des Alkohols kann man noch beträchtliche Mengen der Verbindung erhalten. Man krystallisiert die Verbindung aus 70-proz. Alkohol um, sie ist dann von citronengelber 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 Sintern eingesetzt hat. Wäßriges Alkali löst das Hydrazon unter Violettfärbung.

0.1243 g Sbst.: 11 ccm N (20°, 762 mm, 33 proz. KOH).

Ber. N 10 12. Gef. N 10.20.

0.1034 g Sbst.: 0.2081 g CO₂, 0.0369 g H₂O.

C₁₉ H₁₇ O₈ N₃ (415.17). Ber. C 54.92, H 4.13.

Gef. > 54.89, > 3.99.

III. Gallusaldehyd, $(\text{OH})_2 \text{C}_6 \text{H}_2 \cdot \text{CHO}$.

Der Gallusaldehyd konnte erhalten werden:

1. Durch Verseifung des 3.4.5-Tricarbomethoxy-oxybenzaldehyds. 8.8 g Tricarbomethoxy-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 $\frac{2}{1}$ -7. Natron-

lange versetzt. Nun läßt man die Flasche gut eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen, kühlt wieder auf ca. 0° ab und versetzt unter kräftigem Umschütteln mit 83 ccm $\frac{2}{1}$ -n. Schwefelsäure. Die meist hellgelbe Flüssigkeit wird in einen Fraktionierkolben gebracht, erst der Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur, dann das Wasser bei ca. 60—70° Badtemperatur bis auf ca. 10—20 ccm im Vakuum abdestilliert. Der Aldehyd scheidet sich währenddessen in feinen, leicht gebräunten Nadelchen ab, die abgesaugt, mit einigen ccm eiskalten Wassers gewaschen und aus wenig Wasser mit etwas Tierkohle umkrystallisiert werden. Nach dem Filtrieren und Abkühlen scheidet sich der Aldehyd in langen, feinen, seidglänzenden und stark lichtbrechenden Nadeln aus. Die Ausbeute beträgt ca. 60 %.

2. Durch Verseifen des 3.4.5-Triacetyl-gallusaldehyds.

3 g Triacetyl-gallusaldehyd und 6.5 g Kaliumacetat werden in 50 ccm Alkohol gelöst und unter Durchleiten eines lebhaften Wasserstoffstroms $2\frac{1}{2}$ 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 $\frac{2}{1}$ -n. Schwefelsäure angesäuert und nach dem Erkalten vom abgeschiedenen Kaliumsulfat abfiltriert. Das Filtrat wird im Vakuum 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 Umkrystallisieren auf die oben angegebene Weise ist er leicht rein zu erhalten.

Der Gallusaldehyd krystallisiert aus Wasser mit einem Molekül Krystallwasser, das er bereits beim Aufbewahren über Phosphor-pentoxyd langsam verliert, schneller im Vakuum-Trockenapparat nach Brahm und Wetzel bei der Siedetemperatur des Methylalkohols.

0.2374 g Subst. verloren nach 24-stündigem Trocknen 0.0246 g oder 10.36 % Wasser an Gewicht.



Er verwittert dabei unter Gelbfärbung. Der Aldehyd schmilzt beim schnellen Erhitzen bei 212° unter völliger Zersetzung und färbt sich von 180° an bereits braun. Er ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton, Benzol, Essigester und heißem Wasser. Nicht

sehr löslich in kaltem Wasser und Äther, fast unlöslich in Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff.

100 Teile Wasser von 0° lösen 0.1 Teil Aldehyd
100 » » » 50° » 5.8 Teile »

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

0.1315 g Sbst. eines im Vakuum bei 60° über Phosphorpentoxyd getrockneten, gelblichen Produkts gaben 0.2618 g CO₂, 0.0469 g H₂O.

C₇H₆O₄ (154.05). Ber. C 54.53, H 3.93.
Gef. » 54.30, » 3.99.

Gallusaldehyd-*p*-Nitro-phenylhydrazon,
(OH)₂C₆H₂.CH:N.NH.C₆H₄.NO₂ + H₂O.

Eine wäßrige Gallusaldehyd-Lösung wird mit der berechneten Menge salzsauren *p*-Nitrophenylhydrazins, ebenfalls in Wasser gelöst, versetzt. Nach wenigen Augenblicken fällt das Hydrazon in dunkelroten Nadelchen aus, die abgesaugt und aus 70-proz. Methylalkohol umkrystallisiert werden. Das *p*-Nitrophenylhydrazon stellt nach mehrmaligem Umkrystallisieren eine Substanz von rotgelben, goldglänzenden, federförmigen Nadelchen dar, die leicht löslich in Alkohol, Aceton, wenig löslich in Chloroform und Äther, fast unlöslich in Benzol, Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff und Wasser sind. Beim langsamen Erhitzen schmilzt das Produkt unscharf um 226°, beim schnellen Erhitzen zwischen 234—236° unter lebhafter Zersetzung, nachdem schon einige Grade vorher Sinterung eingesetzt hat. Eine alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine tief braune, etwas grünliche Farbe. Es krystallisiert mit einem Molekül Krystallwasser. Beim Aufbewahren über Phosphorpentoxyd verwittert es unter Braunfärbung. Im Vakuum-Trockenapparat bei 64° zersetzt sich die Verbindung langsam.

0.1346 g Sbst.: 0.2502 g CO₂, 0.0527 g H₂O. — 0.0381 g Sbst.: 11.5 ccm N (21°, 763 mm, 33 % KOH).

C₁₃H₁₁O₅N₃ + H₂O (307.13). Ber. C 50.79, H 4.27.
Gef. » 50.69, » 4.38.

p-Nitro-phenylhydrazin-Salz des Gallusaldehyd-
p-Nitro-phenylhydrazons,
(NO₂.C₆H₄.NH.NH₂, (OH)₂C₆H₂.CH:N.NH.C₆H₄.NO₂).

Das Salz wird erhalten aus einer wäßrigen, essigsauren Gallusaldehyd-Lösung durch Digerieren mit einer ebenfalls wäßrigen Lösung

des *p*-Nitro-phenylhydrazin-Acetats im Überschuß auf dem Wasserbade. Beim Abkühlen scheidet sich das Salz in drüsenförmigen, derben, kurzen, gelbroten Nadelbüschelchen 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—204° unter lebhafter Zersetzung.

0.0940 g Sbst.: 18.60 ccm N (22°, 751 mm über 30 % KOH).

$C_{31}H_{32}N_{12}O_{11}$ (748.36). Ber. 22.46. Gef. N 22.26.

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

Methylierung des Gallusaldehyds zum Trimethyl-gallusaldehyd, $(CH_3.O)_3C_6H_2.CHO$.

1 g Gallusaldehyd wurde in 10 ccm Wasser in einem kleinen Stehkölbchen suspendiert und in einer Wasserstoff-Atmosphäre durch 11.6 ccm (4 Mol.) $\frac{2}{1}$ -n. Natronlauge zur Lösung gebracht. Nachdem die Lösung in einem Wasserbade auf 50—60° erwärmt ist, werden unter kräftigem Schütteln allmählich 2.3 ccm (4 Mol.) Dimethylsulfat hinzugegeben. Nach einer halben Stunde kräftigen Schüttelns ist die vorher gelbbraune Farbe aufgehellt. Zu der sauer reagierenden Flüssigkeit werden nun nochmals 5 ccm Natronlauge gegeben und unter Umschütteln mit weiterem 1 ccm Dimethylsulfat versetzt. Nach etwa 15 Minuten Schütteln wird langsam so lange Alkali hinzugegeben, bis die Flüssigkeit auch nach längerem Schütteln dauernd alkalisch reagiert. Der Trimethyl-gallusaldehyd scheidet sich langsam in glänzenden weißen Blättchen aus, die nach dem Abkühlen in Eis abgesaugt und aus viel Wasser umkrystallisiert werden. Der Schmelzpunkt ist 74—75°, der mit dem von Mauthner¹⁾ 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 Mauthner²⁾ erhaltene ziegelrote *p*-Nitrophenylhydrazon des Trimethyl-gallusaldehyds schmilzt bei 201—202° und zeigt die dort angeführten Eigenschaften.

0.1568 g Sbst.: 0.3340 g CO₂, 0.0730 g H₂O.

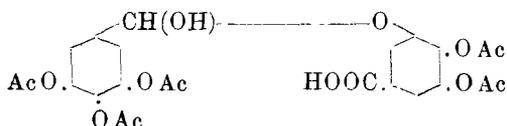
$C_{16}H_{17}O_5N_3$ (331.17). Ber. C 57.98, H 5.14.

Gef. » 58.09, » 5.21.

¹⁾ B. 41, 923 [1908].

²⁾ B. 41, 924 [1908].

Nierenstein, welcher auf Grund zahlreicher Arbeiten über das Tannin eine Konstitutionsformel desselben aufgestellt hatte, der jedoch durch Untersuchungen anderer Forscher die Grundlage entzogen wurde, glaubte durch Verseifung des Acetyl-leukotannins, dem er die Formel eines acetylierten Halbacetals des Gallusaldehyds und der Gallussäure:



zuschrieb, den Gallusaldehyd als Spaltprodukt aufgefunden zu haben.

Er hat ihn durch Methylierung in den bekannten Trimethylgallusaldehyd übergeführt und von letzterem mehrere Derivate dargestellt und analysiert. Als wir den synthetischen reinen Gallusaldehyd in den Händen hatten, vermochten wir die Angaben Nierensteins nachzuprüfen und mußten feststellen, daß die Art und Weise, wie der »Gallusaldehyd« von ihm isoliert wurde, entgegengesetzt der ist, welche die Eigenschaften des Aldehyds verlangen.

Nierenstein hat 10 g Acetyl-leukotannin mit 300 ccm Wasser und 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure verseift. Theoretisch könnten, falls die Formel des Acetyl-leukotannins zutreffend ist, ca. 3 g Gallusaldehyd entstehen. Die Flüssigkeit, die im günstigsten Falle 1% Aldehyd enthalten könnte, wurde mit Soda versetzt, Kohlensäure eingeleitet und aufgekocht. Hierbei schied sich eine harzige Masse (2 g) ab, die den Gallusaldehyd darstellte.

Da der von uns dargestellte Aldehyd in Wasser und Alkalicarbonat leicht löslich ist (er ist stärker sauer als Essigsäure), so muß bezweifelt werden, daß die beobachtete harzige Ausscheidung aus Gallusaldehyd bestand.

63. Ludwig Lautenschläger und Arvid G. T. Onsager: Zur Synthese des α -Piperidyl-äthylalkins.

{Aus der Pharmazeutischen Abteilung des Chem. Instituts der Techn. Hochschule Karlsruhe i. B.]

(Eingegangen am 14. Januar 1918.)

Gelegentlich einer Experimentaluntersuchung C. Englers¹⁾, die der Ermittlung der Konstitution des Conhydrins und des *ps*-Conhydrins gewidmet ist, und an der wir uns auf seine Anregung beteiligt haben, haben wir das α -Piperidyl-äthylalkin auf neuem Wege synthetisch

¹⁾ Ch. Z. 1917, 376.