

0.1128 g Sbst.: 0.2704 g CO₂, 0.0756 g H₂O. — 0.1042 g, 0.2426 g Sbst. in 17.00 g, 17.00 g Benzol: Δ 0.005⁹, 0.019⁹

(C₁₀H₁₄O₃)_x. Ber. C 65.89, H 7.74. Gef. C 65.38, H 7.52, Mol.-Gew. 6250, 3840.

Ozonisation von Dihydro-dicyclopentadien in Eisessig.

3 g Dihydro-dicyclo-pentadien in 40 ccm Eisessig werden während 7 Stdn. mit Ozon behandelt, so lange bis die Lösung gegen Brom gesättigt ist; auch durch Zusatz von Äther und Petroläther kann hier kein Ozonid abgeschieden werden. Beim Zusatz von Wasser wird eine schmierige Masse abgeschieden, die aber leicht in Lösung geht. Das reine Ozonid konnte bisher noch nicht isoliert werden; bei der Spaltung durch Kochen mit Wasser bilden sich Aldehyde und Säuren.

205. Adolf Sonn und Walter Meyer: Über die Umwandlung von Trimethyläther-gallussäure in Trimethyläther-gallusaldehyd.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 18. April 1925.)

Vor einigen Jahren wurde gezeigt¹⁾, daß man die Benzoesäure quantitativ in Benzaldehyd überführen kann: Man ersetzt im Benzanilidimidchlorid das Chlor mit Hilfe von ätherischer Zinnchlorwasserstoffsäure durch Wasserstoff und zerlegt das sich abscheidende Zinndoppelsalz der entstandenen Schiffschen Base mit Wasserdampf. Die Reaktion verlief bei der Trimethyläther-gallussäure nicht so glatt; die Zerlegung des Zinndoppelsalzes machte Schwierigkeiten, oder es wurde zuweilen das Anilid zurückerhalten. Wir haben nun an diesem Beispiel die Reaktion näher untersucht. Es wurden zunächst anstelle des Imidchlorids des Anilids die Imidchloride des *p*-Toluidids und des *p*-Anisidids der Trimethyläther-gallussäure mit ätherischer Zinnchlorwasserstoffsäure behandelt in der Erwartung, daß die in *p*-Stellung stehende Methyl- bzw. Methoxylgruppe die Reaktionsfähigkeit des Chloratoms erhöhen würde. Beim Erwärmen der ausgefallenen Zinndoppelsalze mit verdünnter Salzsäure trat auch vollständige Lösung ein, beim Abkühlen aber krystallisierten statt des erwarteten Aldehyds tiefgelb gefärbte Verbindungen, die in ihrem ganzen Verhalten an die von Dimroth und Zoeppritz²⁾ dargestellten Aldehyd-aniline von Phenol aldehyden erinnerten, nur daß sie gegen Säuren wie gegen Alkalien noch viel beständiger waren. Sie lieferten beim Erwärmen mit Alkalien farblose, gut krystallisierende Basen von der Zusammensetzung der Phenolaldehyd-aniline, z. B. (CH₃O)₃C₆H₂.CH(OH).NH.C₆H₄.CH₃, die mit Salzsäure in die intensiv gelben Chlorhydrate übergingen. Daß sie in der Tat diese Aldehyd-aniline darstellten, ließ sich durch die Synthese bestätigen. Die gelben, schwer spaltbaren Verbindungen, die sich beim Erwärmen der aus der ätherischen Lösung ausgefallenen Zinndoppelsalze mit verdünnter Salzsäure bilden, sind demnach zweifellos Doppelsalze der Aldehyd-aniline mit Zinnchlorwasserstoffsäure, die gegen Wasser und Säuren außerordentlich beständig sind. Dagegen konnte durch

¹⁾ A. Sonn und E. Müller, B. 52, 1927 [1919].

²⁾ B. 35, 984 [1902].

Erwärmen der vom Zinn getrennten freien Basen mit möglichst wenig überschüssiger verdünnter Salzsäure der Trimethyläther-gallusaldehyd erhalten werden. Die Ausbeute betrug aus dem Toluidid mehr als 30% d. Th. und dürfte sich vielleicht noch steigern lassen. Beim Anisidid war sie geringer, und es wurde hier neben Aldehyd-anisidin auch eine erhebliche Menge Anisidid zurückerhalten.

Die Bildung von solchen schwer spaltbaren Verbindungen, wie sie bei der Darstellung von Trimethyläther-gallusaldehyd aus den Aniliden der Trimethyläther-gallussäure auftreten, läßt sich nun ganz vermeiden, wenn man von dem Methylamid oder Benzylamid dieser Säure ausgeht. Die ausgeschiedenen Zinndoppelsalze liefern beim Verkochen mit verdünnter Salzsäure glatt den Trimethyläther-gallusaldehyd. Die Ausbeute betrug allerdings nur etwas mehr als 50% d. Th., da ein Teil der Imidchloride sich polymerisiert und damit für die Umwandlung in den Aldehyd ausscheidet.

Erwähnt sei noch, daß wir die Imidchloride des *O*-Tribenzyl- und des *O*-Tribenzoyl-gallussäure-anilids mit ätherischer Zinnchlorwasserstoffsäure behandelten, da anzunehmen war, daß die Benzyl- bzw. Benzoylgruppe der Bildung von Aldehyd-anilinen entgegen wirken würden. Bei der Tribenzylverbindung war indessen doch eine nicht spaltbare Verbindung entstanden; außerdem waren die Benzylgruppen unter der Einwirkung der Zinnchlorwasserstoffsäure z. T. abgespalten worden. Dagegen war das *O*-Tribenzoyl-gallussäure-anilid-imidchlorid zur Schiffschen Base reduziert worden; sie lieferte bei der Spaltung den bisher nur als ölige Masse beschriebenen *O*-Tribenzoyl-gallusaldehyd in kristallisierter Form.

Anhang.

Einwirkung von ätherischer Zinnchlorwasserstoffsäure auf Hydroximsäurechloride, Oxime und Hydrazidchloride.

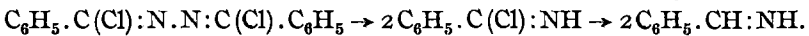
Im Zusammenhang mit den Versuchen, in Imidchloriden das Chlor durch Wasserstoff zu ersetzen, haben wir auch Hydroximsäurechloride mit ätherischer Zinnchlorwasserstoffsäure zusammengebracht. Beim Benzhydroximsäurechlorid findet nicht nur ein glatter Austausch des Chlors gegen Wasserstoff statt, sondern es wird ebenfalls die Hydroxylgruppe durch Wasserstoff ersetzt unter Bildung des in Äther unlöslichen Chlorostannats des Benzaldimins, $(C_6H_5 \cdot CH:NH)_2, H_2SnCl_6$. Eine derartige Reduktion eines Oxims zum Imin ist, soweit sich übersehen ließ, bisher nur in einem Falle bekannt geworden: A. Kliegl³⁾ erhielt bei der Reduktion von Fluorenon-oxim mit Zinnchlorür und konzentrierter Salzsäure das Chlorostannat des Imino-fluorens. Während man bei der Reduktion von Oximen mit wäßriger Zinnchlorwasserstoffsäure sonst stets die entsprechenden Amine erhält, kann man also mit ätherischer Zinnchlorwasserstoffsäure Zwischenprodukte in Form äther-unlöslicher Doppelsalze festhalten.

Nach Zusatz der Zinnchlorür-Lösung zur Benzhydroximsäure-Lösung entstehen sofort zwei farblose Schichten, und aus der unteren Schicht scheidet sich im Laufe einiger Tage das Aldimin-Chlorostannat in weißer, kristallinischer Form ab. Reduziert man zum Vergleich Benzaldoxim

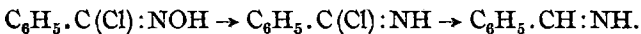
³⁾ B. 43, 2494 [1910].

mit ätherischer Zinnchlorür-Lösung, so fällt das krystallinische Aldimin-Chlorostannat augenblicklich aus. Das Aceton-oxim lieferte ein entsprechend zusammengesetztes Chlorostannat, das sich aber erst nach einigen Wochen auszuschcheiden begann. Beim Benzophenon-oxim trat überhaupt keine Reduktion ein; es fiel bald das Chlorostannat des unveränderten Oxims aus.

Ähnlich wie Benzhydroximsäure-chlorid verhielt sich auch Dibenzoylhydrazid-chlorid gegenüber ätherischer Zinnchlorwasserstoffsäure. In dem ausgeschiedenen Zinnsalz lag aber nicht das erwartete Doppelsalz des Benzaldazins vor; neben einer kleineren Menge von Zinndoppelsalz des unveränderten Hydrazidchlorids bestand es zum größten Teil aus dem Chlorostannat des Benzaldimins. Beim Verkochen des Niederschlags mit verdünnter Salzsäure entstand neben Benzaldehyd und Diphenyl-[furodiazol] (aus beigemengtem Zinnsalz unveränderten Hydrazid-chlorids) eine Lösung, in der kein Hydrazin, sondern nur Ammoniak nachzuweisen war. Man muß annehmen, daß zuerst die N—N-Bindung reduktiv gespalten worden, die Reduktion also in folgenden zwei Phasen erfolgt ist:



Damit steht in Einklang, daß eine ätherische Lösung von Benzaldazin auf Zusatz der Zinnchlorwasserstoffsäure sofort sein schwerlösliches Chlorostannat abscheidet. Man kann vermuten, daß auch die Reduktion des Benzhydroximsäure-chlorids nach folgendem Schema verläuft:



Beschreibung der Versuche.

Trimethyläther-gallussäure-*p*-toluidid,
 $(\text{CH}_3\text{O})_3(3.4.5)\text{C}_6\text{H}_2 \cdot (\text{I})\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (4')\text{CH}_3.$

Zu einer Lösung von 12.5 g Trimethyläther-gallussäurechlorid in 120 ccm trocknen Äthers läßt man eine Lösung von 12 g *p*-Toluidin in 50 ccm Äther zutropfen. Der Niederschlag wird mit Äther, mit verd. Salzsäure und schließlich mit Wasser gründlich gewaschen und bei 100° getrocknet. Ausbeute 11.7 g. Das Toluidid krystallisiert in verfilzten Nadeln. Es ist sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform, Alkohol, Eisessig und Benzol, so gut wie unlöslich in Äther, Ligroin und Wasser. Schmp. 154°.

Zur Analyse wurde aus einem Gemisch von Alkohol und Äther umkrystallisiert.

0.2004 g Sbst.: 6.25 ccm n_{10}^{HCl} (nach Kjeldahl).

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}$ (301.25). Ber. N 4.65. Gef. N 4.37.

Trimethyläther-gallusaldehyd-*p*-toluidin,
 $(\text{CH}_3\text{O})_3(3.4.5)\text{C}_6\text{H}_2 \cdot (\text{I})\text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (4')\text{CH}_3.$

Eine Mischung von 6 g Toluidid und 4.2 g Phosphorpentachlorid wurde im siedenden Wasserbad erhitzt, bis die Masse sich vollständig verflüssigt hatte. Nachdem das Phosphoroxychlorid zum größten Teil im Vakuum rasch abdestilliert war (der feste Rückstand bildete, auf Ton gestrichen, ein weißes Pulver, das scharf bei 108—109° schmolz), löste man das Imidchlorid in 125 ccm Äther.

Beim Vermischen der ätherischen Lösung des Imidchlorids mit der ätherischen Zinnchlorwasserstoffsäure — aus 12 g Zinnchlorür und 60 ccm Äther — entstanden zwei Schichten, und nach einigen Minuten bildete sich in der unteren Schicht ein orangegelber Niederschlag (8.7 g). Das Zinn-

doppelsalz schmolz bei 122—124° unter Schwarzfärbung und Zersetzung. Es wurde mit überschüssiger verd. Natronlauge erwärmt, wobei es zu einem braunen Öl schmolz, das beim Erkalten nur langsam erstarrte.

Zur Analyse wurde aus wenig Benzol umkrystallisiert.

0.1752 g Sbst.: 5.75 ccm n_{10}^2 -HCl (nach Kjeldahl).

$C_{17}H_{21}O_4N$ (303.26). Ber. N 4.62. Gef. N 4.60.

Die Base erwies sich durch ihren Misch-Schmelzpunkt, durch Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse als identisch mit dem aus den Komponenten dargestellten Trimethyläther-gallusaldehyd-*p*-toluidin. Beim Zusammenbringen von 0.4 g Trimethyläther-gallusaldehyd, 0.2 g *p*-Toluidin und 12 ccm 14-proz. Salzsäure entsteht ein intensiv gelbes Pulver, das bei 90—91° zu einer hellgelben Flüssigkeit schmilzt. Das Chlorhydrat wird mit kalter Natriumacetat-Lösung verrieben. Aus Ligroin krystallisiert das *O*-Trimethyl-gallusaldehyd-*p*-toluidin in dünnen Nadeln, die bei 100—101° schmelzen. Die Base färbt sich mit verd. Salzsäure sofort gelb und löst sich darin beim Erwärmen.

Zur Spaltung wurde die Base mit der äquivalenten Menge verd. Salzsäure erwärmt. Sie schmolz dabei zu einem braunen Öl, das beim Erkalten erstarrte und schon ziemlich reinen *O*-Trimethyl-gallusaldehyd darstellte. Aus der salzsauren Lösung schied sich zunächst noch etwas Aldehyd in langen Nadeln (Schmp. 73—74°) ab, nach längerem Stehen noch das Chlorhydrat der unzersetzten Base in gelben Krystallaggregaten. Um eine möglichst vollkommene Spaltung zu erreichen, muß man die Lösung so verdünnen, daß das Chlorhydrat der Aldehyd-toluidin-Verbindung auch in der Kälte gelöst bleibt.

Trimethyläther-gallussäure-*p*-anisidid,
 $(CH_3O)_3(3.4.5)C_6H_2.(1)CO.NH.C_6H_4.(4')OCH_3.$

13 g Trimethyläther-gallussäurechlorid in 120 ccm Äther ließ man zu einer Lösung von 15 g *p*-Anisidin in 120 ccm Äther zutropfen. Der Niederschlag wog nach dem Auswaschen und Trocknen 16.5 g.

Das Anisidid krystallisiert aus Alkohol in dichten, aus breiten Krystallnadeln bestehenden Rosetten; es schmilzt bei 158.5°. Es ist sehr leicht löslich in Chloroform, Aceton, Essigester und Eisessig, leicht in heißem Benzol und Alkohol, unlöslich in Äther, Ligroin und Wasser.

Zur Analyse wurde aus heißem Alkohol umkrystallisiert.

0.1973 g Sbst.: 6.13 ccm n_{10}^2 -HCl (nach Kjeldahl).

$C_{17}H_{19}O_5N$ (317.25). Ber. N 4.42. Gef. N 4.35.

Trimethyläther-gallusaldehyd-*p*-anisidin.
 $(CH_3O)_3(3.4.5)C_6H_2.(1)CH(OH).NH.C_6H_4.(4')OCH_3.$

Beim Erwärmen von Anisidid (6.4 g) mit Phosphorpentachlorid (4.2 g) im Wasserbad färbte sich die Masse braun und ballte sich zu Klumpen zusammen, ohne daß merkliche Salzsäure-Entwicklung auftrat. Der nach dem Abdestillieren des Phosphoroxychlorids im Vakuum verbleibende Rückstand erhärtete beim Erkalten. Die ätherische Lösung des Imidchlorids — weißes Pulver vom Schmp. 105—106° — gab mit ätherischer Zinnchlorwasserstoffsäure schon nach einigen Minuten einen rotorange gefärbten Niederschlag.

Das Zinndoppelsalz (8.4 g) — Schmp. 192° — wurde nach dem Umkrystallisieren aus verd. Salzsäure mit Natronlauge zersetzt. Synthetisch wurde zunächst das Chlorhydrat des Trimethyläther-gallusaldehyd-*p*-anisidins dargestellt, indem ein Gemisch von 1 g Trimethyläther-gallusaldehyd und 0.6 g *p*-Anisidin mit 15 ccm 15-proz. Salzsäure erwärmt wurde. Orangegelbes Pulver vom Schmp. $153-154^{\circ}$. Zur Gewinnung der Base wurde das Chlorhydrat mit kalter Natriumacetat-Lösung verrieben. Aus Ligroin schied sich das Trimethyläther-gallusaldehyd-*p*-anisidin in dünnen, glänzenden Blättchen (Schmp. 108°) ab; nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Benzol war der Schmp. auf $111-112^{\circ}$ gestiegen. Es zeigte vollständige Identität mit der aus dem Zinndoppelsalz gewonnenen Base.

Die Base ist gegen Wasser und gegen verd. Natronlauge auch bei längerem Kochen beständig; beim Erwärmen mit 2-n. Salzsäure findet nur teilweise Spaltung statt.

0.2170 g Subst.: 7.05 ccm n_{10}° -HCl (nach Kjeldahl).

$C_{17}H_{21}O_5N$ (319.26). Ber. N 4.39. Gef. N 4.55.

Trimethyläther-gallusaldehyd-anilin,
 $(CH_3O)_3(3.4.5)C_6H_2.(1)CH(OH).NH.C_6H_5$

Eine Mischung äquivalenter Mengen von Trimethyläther-gallusaldehyd und Anilin wurde mit 24-proz. Salzsäure übergossen und verwandelte sich dabei in eine intensiv gelbe Masse, die sich beim Erwärmen löste und beim Erkalten wieder abschied. Das Chlorhydrat wurde filtriert, mit konz. Salzsäure gewaschen und auf Ton gestrichen; es schmolz unscharf gegen 165° . Es ist merklich löslich in kalter, leicht in heißer Salzsäure und wird schon von etwa 15-proz. Salzsäure gespalten. Das Chlorhydrat wurde mit kalter Natriumacetat-Lösung verrieben und der Rückstand aus heißem Ligroin umgelöst. Das Trimethyläther-gallusaldehyd-anilin krystallisiert in großen, wohl ausgebildeten Rhomboedern vom Schmp. $91.5-92^{\circ}$. Es ist sehr leicht löslich in Benzol und Alkohol.

0.1506 g Subst.: 5.10 ccm n_{10}° -HCl (nach Kjeldahl).

$C_{18}H_{19}O_4N$ (289.24). Ber. N 4.84. Gef. N 4.75.

Trimethyläther-gallussäure-benzylamid,
 $(CH_3O)_3(3.4.5)C_6H_2.(1)CO.NH.CH_2.C_6H_5$.

Zu einer Lösung von 13 g Trimethyläther-gallussäurechlorid in trockenem Äther tropft man 12 g durch Äther verdünntes Benzylamin. Der weiße Niederschlag wog nach dem Auswaschen und Trocknen bei 100° 15 g. Zur Analyse wurde aus Alkohol umkrystallisiert: weißes Krystallpulver vom Schmp. 140.5° .

0.3224 g Subst.: 10.90 ccm n_{10}° -HCl (nach Kjeldahl).

$C_{17}H_{19}O_4N$ (301.25). Ber. N 4.65. Gef. N 4.74.

Reduktion des Imidchlorids: Beim Erwärmen von 6 g des Benzylamids mit 4.2 g Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad verflüssigte sich die Masse zunächst zum größten Teil ohne merkliche Salzsäure-Entwicklung, dann erst trat stürmische Gasentwicklung ein. Nachdem das Phosphoroxchlorid im Vakuum abdestilliert war, wurde der bräunliche Rückstand in Äther suspendiert und zur ätherischen Zinnchlorwasserstoffsäure hinzu-

gegeben. Es bildeten sich zwei Schichten, von denen die untere am nächsten Tage erstarrt war. Das hellgelbe Krystallpulver (5 g) schmolz bei 180° unter Zersetzung. Zur Spaltung wurde das Zinnsalz mit 50 ccm verd. Salzsäure einige Zeit gekocht. Der Trimethyläther-gallusaldehyd schied sich dabei teilweise als Öl aus; beim Erkalten der Lösung krystallisierte der Aldehyd in büschligen Krystallnadeln vom Schmp. $74-75^{\circ}$. Die Ausbeute betrug 51% d. Th., bezogen auf das Benzylamid.

Trimethyläther-gallussäure-methylamid,
 $(\text{CH}_3\text{O})_3(3.4.5)\text{C}_6\text{H}_2 \cdot (\text{I})\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$.

In eine Lösung von 15 g Trimethyläther-gallussäurechlorid in 200 ccm trockenem Äther leitet man unter guter Kühlung gasförmiges, über Natronkalk getrocknetes Methylamin. Der Niederschlag wird nacheinander mit Äther, salzsäurehaltigem Wasser und reinem Wasser gewaschen. Ausbeute 15 g. Zur Analyse wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Das Methylamid ist in Alkohol und Wasser in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich; es krystallisiert in Nadeln, die bei 135° schmelzen.

0.1876 g Sbst.: 8.10 ccm n_{10}^{HCl} (nach Kjeldahl).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$ (225.18). Ber. N 6.22. Gef. N 6.05.

Reduktion des Imidchlorids: Man fügte die ätherische Zinnchlorwasserstoffsäure zu dem Rückstand nach dem Abdestillieren des Phosphoroxychlorids. Schon nach einer Stunde erstarrte die untere Schicht krystallinisch. Das schwach gelbe Krystallpulver schmolz bei etwa 125° nach vorhergehendem Sintern.

Tribenzyläther-gallussäure-anilid,
 $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O})_3(3.4.5)\text{C}_6\text{H}_2 \cdot (\text{I})\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Zu einer konz. alkoholischen Lösung von 20.6 g Gallanilid fügte man 33 g Benzylchlorid und ließ unter Erwärmen am Rückflußkühler und dauerndem Durchleiten von Wasserstoff eine konz. Lösung von 14 g Ätzkali in Alkohol langsam zutropfen. Nach mehrstündigem Erwärmen wurde filtriert, mit Alkohol, dann mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Aus wenig Aceton krystallisiert es in großen, durchsichtigen Krystallen vom Schmp. $178-179^{\circ}$.

0.2888 g Sbst.: 5.65 ccm n_{10}^{HCl} (nach Kjeldahl).

$\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{O}_4\text{N}$ (515.4). Ber. N 2.72. Gef. N 2.74.

Das Tribenzyl-gallanilid ist leicht löslich in heißem Benzol, ziemlich schwer in Alkohol, unlöslich in Ligroin und Wasser.

Reduktion des Imidchlorids: Der feste gelbe Rückstand nach dem Abdestillieren des Phosphoroxychlorids war schwer löslich in Äther, löste sich aber in der ätherischen Zinnchlorwasserstoffsäure allmählich vollkommen auf. Nach einiger Zeit begann die Abscheidung gelber Flocken, die sich im Laufe einiger Wochen fortgesetzt vermehrten. Das leuchtend gelbe Zinndoppelsalz zeigte den Schmp. 196° . Mit Wasser färbte es sich blutrot; es löste sich leicht in verd. Natronlauge, in verd. Salzsäure erst beim Kochen mit tiefgelber Farbe; aus beiden Lösungen fiel es beim Neutralisieren wieder blutrot aus. Die salzsaure Lösung gab mit Eisenchlorid eine vorübergehende dunkelgrüne Färbung. Aus konz. Salzsäure schied es sich beim Erkalten teilweise in gelben Flocken wieder aus.

O-Tribenzoyl-gallusaldehyd, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O})_3(3.4.5)\text{C}_6\text{H}_2 \cdot (\text{I})\text{CH} : \text{O}$.

Das aus O-Tribenzoyl-gallussäurechlorid und Anilin dargestellte Anilid konnte nur in amorpher Form erhalten werden. Das Imidchlorid wurde mit ätherischer Zinnchlorwasserstoffsäure digeriert und verwandelte sich

dabei in eine halbfeste, bräunliche Masse. Nach dem Filtrieren und Auswaschen mit Äther erwärmte man sie mit verd. Salzsäure. Der unlösliche Rückstand erstarrte nach dem Abkühlen zu einer festen, amorphen, stark gelb gefärbten Masse. Das Rohprodukt wurde mehrmals mit kleinen Mengen Alkohol ausgekocht. Nach dem Erkalten dekantierte man die alkoholischen Lösungen von ausgeschiedenen harzigen Bestandteilen und ließ sie verdunsten. Aus den sich abscheidenden, noch gelb gefärbten, warzenförmigen Krystallaggregaten ließ sich durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol ein rein weißes Krystallpulver erhalten. Aus Alkohol schied es sich in strahligen Aggregaten von spitzen Nadeln, die den Schmp. 127—128° (unter Gasentwicklung) zeigten, aus. Zur Identifizierung wurde der Aldehyd in das *p*-Nitrophenyl-hydrason übergeführt: das abgeschiedene gelbe Krystallpulver schmolz in Übereinstimmung mit der Angabe von Rosenmund und Pfankuch⁴⁾ bei 230—232°. Der Aldehyd ist leicht löslich in Aceton, Benzol, Essigester und Chloroform, ziemlich leicht löslich in Äther und Eisessig, unlöslich in Petroläther und Wasser.

Zinndoppelsalz des Benzal-imids, $(C_6H_5 \cdot CH:NH)_2, H_2SnCl_6$.

Beim Vermischen einer ätherischen Lösung von 0.5 g Benzhydroximsäurechlorid mit einer ätherischen Lösung von 1.5 g Zinnchlorür bilden sich sofort zwei Schichten. Aus der unteren, etwas dickflüssigeren Schicht beginnen sich nach 2 Tagen weiße Krystalle abzuscheiden, sie sich rasch vermehren. Nach einigen Tagen wird abgesaugt und mit trockenem Äther gewaschen. Ausbeute 0.5 g. Das Zinndoppelsalz zersetzt sich beim Erhitzen zwischen 240—260°. Es löst sich leicht in Alkohol. An der Luft riecht es bald stark nach Benzaldehyd. In Wasser löst es sich sofort auf unter Abscheidung von Benzaldehyd. Die alkalische Lösung gibt mit Neßlers Reagens einen braunen Niederschlag; Fehlingsche Lösung reduziert sie nicht.

0.6405 g Sbst.: 0.1793 g SnO_2 (durch Füllen mit NH_3). — 0.3442 g Sbst.: 0.095 g SnO_2 (durch Füllen mit Na-Acetat). — 0.5586 g Sbst.: 16.8 ccm 0.2445-n. KOH, 0.5030 g Sbst.: 15.05 ccm 0.2445-n. KOH (direkt titriert). — 0.5030 g Sbst., mit 30 ccm 0.2445-n. KOH gekocht, mit HCl zurücktitriert: 7.58 ccm KOH. — 0.4667 g Sbst., mit NaOH destilliert: 4.8 ccm 0.3402-n. HCl; 0.3442 g Sbst.: 0.217 g Benzaldehyd-phenylhydrason.



Ber. Sn 21.75, Cl 26.08 + 13.04, N 5.15, $C_6H_5 \cdot CH$ 33.09.

Gef. „ 22.05, 21.74, „ 26.08, „ 4.92, „ 28.95.

„ 25.94 + 13.07,

Zinndoppelsalz des Aceton-imids, $[(CH_3)_2C:NH]_2, H_2SnCl_6$.

Beim Vermischen einer ätherischen Lösung von Acetoxim mit Zinnchlorwasserstoffsäure (3 Mol.) trat keine sichtbare Veränderung ein. Erst nach 4 Wochen begann die Ausscheidung von großen, durchsichtigen Krystallen, die sich nur langsam vermehrten. Sie schmolzen bei 219—220° zu einer schaumigen Masse. Die alkalische Lösung gab mit Neßlers Reagens einen orangegelben Niederschlag, mit Fehlingscher Lösung keine Reaktion.

0.3420 g Sbst. (direkt titriert): 7.9 ccm 0.387-n. NaOH, mit überschüssiger NaOH gekocht und zurücktitriert: 4.06 ccm 0.387-n. NaOH.

$[(CH_3)_2C:NH]_2, H_2SnCl_6$ (447.64). Ber. Cl 31.69 + 15.84. Gef. Cl 31.72 + 16.24

Zinndoppelsalz des Benzophenon-oxims, $[(C_6H_5)_2C:NOH]_2, H_2SnCl_6$.

Eine Lösung von 3.1 g Oxim in Äther wurde mit einer ätherischen Lösung von 12 g Zinnchlorür vermischt. Es schieden sich bald einige Krystalle ab, die sich im Laufe von 2 Wochen beständig vermehrten (2.2 g). Die farblosen Krystalle schmolzen gegen 140°. In Wasser sind sie nur sehr wenig löslich, ebenso in verd. Säuren; in konz. Salz-

⁴⁾ B. 55, 2357 [1922].

säure lösen sie sich und fallen beim Verdünnen wieder aus. Die Verbindung reduziert nicht direkt Fehlingsche Lösung; erst nach längerem Erhitzen mit verd. Salzsäure tritt Reduktion ein.

0.3370 g Stbst.: 7.22 ccm 0.386-n. NaOH.

$[(C_6H_5)_2C:NOH]_2, H_2SnCl_6$. Ber. Cl 29.27. Gef. Cl 29.34.

Dibenzoylhydrazid-chlorid und Zinnchlorwasserstoffsäure.

Eine ätherische Lösung von 3.13 g Dibenzoylhydrazid-chlorid wurde zu einer ätherischen Lösung von 17 g Zinnchlorür hinzugefügt: es bildeten sich sofort zwei Schichten. Aus der unteren begannen sich bald gelbe Krystalle abzusetzen. Das intensiv gelbe Krystallpulver, das schon an der Luft bald Benzaldehyd-Geruch entwickelte, wurde beim Erhitzen bei 180° schaumig, ohne zu schmelzen. Beim Kochen mit Wasser oder verd. Salzsäure bleibt ein weißer Rückstand von Diphenyl-furodiazol (Schmp. 137.5°). Die filtrierte Lösung gibt mit Neßlers Reagens einen rotbraunen Niederschlag, die mittels Natriumacetats entzinnte Lösung mit essigsaurer Phenylhydrazin-Lösung einen dicken Niederschlag von Benzaldehyd-phenylhydrazon.

Das Zinndoppelsalz bestand aus 28.15 % $(C_6H_5 \cdot CCl:N \cdot N \cdot CCl \cdot C_6H_5)_2, H_2SnCl_6$ und 71.1 % $(C_6H_5 \cdot C:NH)_2, H_2SnCl_6$.

206. Adolf Sonn: Über einige synthetische Versuche mit O-Trimethyl-gallusaldehyd. (Mitbearbeitet von Ernst Müller, Wolfgang Bülow und Walter Meyer.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 18. April 1925.)

Die mit Hilfe der Zinnchlorür-Methode¹⁾ aus Trimethyläther-gallussäure gewonnenen kleineren Mengen Trimethyläther-gallusaldehyd wurden zu Kondensationen verwandt. Zuerst wurde aus dem Aldehyd und Nitro-methan das ω -Nitro-3.4.5-trimethoxy-styrol, $(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CH:CH \cdot NO_2$, das inzwischen von F. Mauthner²⁾ und von E. Späth³⁾ schon beschrieben worden ist, dargestellt. Zum Vergleich mit dem Anhalonium-Alkaloid Mezcalin, von dem wir auf Grund der Arbeiten von Heffter⁴⁾ vermuteten, daß es in Analogie mit anderen biogenen Aminen mit dem 3.4.5-Trimethoxy-1- $[\omega$ -amino-äthyl]-benzol, $(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, identisch sei^{4a)}, wurde das Kondensationsprodukt aus Trimethyläther-gallusaldehyd und Methylamin zu Methyl- $[\omega$ -3.4.5-trimethoxybenzyl]-amin, $(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$, reduziert. Das isomere 1- $[\alpha$ -Amino-äthyl]-3.4.5-trimethoxy-benzol, $(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$, konnte leicht durch Reduktion von 3.4.5-Trimethoxy-acetophenon-oxim in Eisessig-Alkohol-Lösung mit Natrium-amalgam erhalten werden⁵⁾. Im Zusammenhang mit diesen Versuchen wurde noch das 3.4.5-Trimethoxy- ω -amino-acetophenon durch Reduktion des 3.4.5-Trimethoxy-isonitroso-acetophenons dargestellt.

¹⁾ vergl. die voranstehende Abhandlung, sowie A. Sonn und E. Müller, B. 52, 1927 [1919].

²⁾ J. pr. [2] 92, 199 [1915]. ³⁾ M. 40, 129 [1919].

⁴⁾ B. 34, 3009 [1901], 33, 3639 [1905].

^{4a)} Von Späth, a. a. O., durch die Synthese bestätigt.

⁵⁾ Inzwischen auch schon von E. Späth, a. a. O., beschrieben worden; einige ergänzende Beobachtungen finden sich im Versuchsteil.