

**264. Karl W. Rosenmund und E. Pfannkuch:
Zur Kenntnis des Gallusaldehyds und seiner Derivate.**

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 24. Juni 1922.)

In Anbetracht der wichtigen Rolle, welche die Gallussäure bei dem Aufbau von Gerb- und Pflanzenstoffen spielt, schien es uns angebracht, unsere Kenntnis solcher Trioxy-benzol-Verbindungen, die genetisch mit ihr zusammenhängen, zu erweitern. Wir haben daher die Eigenschaften des von Rosenmund und Zetzsche dargestellten Gallusaldehyds näher untersucht und einige Synthesen damit ausgeführt.

Gleich den genannten Autoren stellten wir den Aldehyd durch katalytische Reduktion des Triacetyl-galloylchlorids her, wobei es uns bei Verwendung sehr reiner Agenzien und Katalysatoren gelang, das von jenen nicht isolierte Zwischenprodukt, den Triacetyl-gallusaldehyd, in reiner Form zu gewinnen. Dieser zeichnet sich durch außerordentliche Reaktionsträgheit aus, so daß er für Synthesen unverwendbar erschien; dagegen liefert er bei der Verseifung einen sehr reinen Gallusaldehyd. Nach früheren Mitteilungen über seine Eigenschaften sollte dieser stark sauren Charakter haben, stärker sauer sein als Essigsäure. Durch Leitfähigkeits-Bestimmungen seiner wäßrigen Lösung konnte jedoch festgestellt werden, daß dies nicht zutrifft; wohl aber ist er doppelt so sauer wie Pyrogallol.

Bei den synthetischen Versuchen ergab sich allgemein eine Anzahl von Schwierigkeiten, welche einerseits in der Empfindlichkeit des Gallusaldehyds gegenüber Alkalien und stärkeren Eingriffen überhaupt begründet waren, denen sich andererseits unerwünschte physikalische Eigenschaften, insbesondere wenig charakteristische Lösungsverhältnisse, anschlossen, die eine Trennung von Nebenprodukten und angewandten Reagenzien erschwerten, z. T. unmöglich machten. Die Hoffnung, die Empfindlichkeit des Ausgangsmaterials bzw. seiner Reaktionsprodukte dadurch zu umgehen, daß man acylierte Aldehyde verwendete, erwies sich bald als trügerisch, da diese, insbesondere der Triacetyl-gallusaldehyd, sich durch besondere Reaktionsträgheit auszeichneten.

Da es oft beobachtet wird, daß in Pflanzen zugleich mit den Säuren auch die zugehörigen Alkohole auftreten, versuchten wir zunächst den Gallusalkohol darzustellen und seine Eigenschaften zu studieren.

Die Reduktion aromatischer Aldehyde mit den üblichen Reduktionsmitteln, z. B. Zinkstaub und Essigsäure, führt recht selten in guter Ausbeute zu den Alkoholen, immer bilden sich pinakonartige Kondensationsprodukte, Hydro-benzoine; mehrwertige Benzylalkohole sind überhaupt noch nicht hergestellt worden.

Die katalytische Reduktion mit Platinmohr und Wasserstoff versprach günstige Resultate, da Vavon¹⁾ eine große Anzahl aromatischer Aldehyde auf diese Weise in den verschiedensten Lösungsmitteln mit angeblich durchweg guter Ausbeute hergestellt hat.

Die Reduktion des Triacetyl-gallusaldehyds scheiterte an seiner fast völligen Reaktionsunfähigkeit. Dagegen ließ sich Gallusaldehyd selbst sehr leicht mit der berechneten Menge Wasserstoff reduzieren, jedoch entstand hierbei nicht der gewünschte Gallusalkohol, sondern nur ein hochmolekulares, nicht rein darstellbares Produkt. Eine Molekulargewichts-Bestimmung seines Acetylderivates wies auf eine Kondensation von etwa 6 Mol. Gallusaldehyd während der Reduktion hin. Wie bei anderen derartigen hochmolekularen Phenolen war selbst mit Diazo-methan völlige Verätherung nicht zu erzielen, leicht dagegen die Esterifizierung mit Essigsäure-anhydrid.

Nachdem die direkte Darstellung des Gallusalkohols durch Reduktion des Aldehyds nicht in der gewollten Weise verlaufen war, versuchten wir den Weg über den Abbau des Gallylamins. Dieses selbst war von Interesse, da es konstitutionell dem physiologisch und therapeutisch wichtigen Oxyphenyl-äthylamin verwandt, selbst physiologische Wirkungen erwarten ließ.

Für seine Darstellung kam die Reduktion des Oxims des Gallusaldehyds in erster Linie in Betracht, und zwar wegen der Empfindlichkeit des Ausgangsmaterials und wegen der Schwierigkeiten der Isolierung die katalytische Reduktion mit aufgeschlammtem Katalysator, bei dessen Verwendung Fremdstoffe in die Lösung nicht hineingebracht werden. Hierbei entstand jedoch nicht Gallylamin, sondern Digallylamin, $(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$.

Ähnliche Erfahrungen über die katalytische Reduktion von Oximen lagen bereits vor. Schon Paal²⁾ hatte früher Benzaldoxim in wäßrigem Alkohol reduziert und bei unverhältnismäßig langer Versuchsdauer ein Gemisch von Benzylamin und Dibenzylamin erhalten, ohne aber anzugeben, in welchem Verhältnis.

Dieses Ergebnis nötigte uns zunächst zu einem besonderen Studium der katalytischen Reduktion von Oximen und der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen überhaupt. Über deren Resultate werden wir an anderer Stelle berichten. Als Ergebnis dieser Versuche gelang es uns denn, das Triacetyl-gallylamin aus Aldehyd-oxim-

¹⁾ C. r. 154, 359 (C. 1912, I 1005).

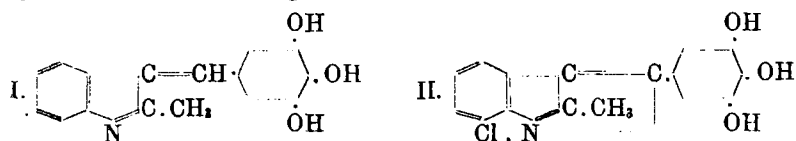
²⁾ B. 42, 1554 [1909].

acetat zu gewinnen und durch Verseifung zum Gallylamin zu gelangen. Dieses wie auch die oben genannte sekundäre Base und ihre Acetylverbindungen besitzen ausgesprochen kräftige kontraktionsanregende Wirkungen auf den isolierten Meerschweinchen-Uterus. Dies erscheint insofern bemerkenswert, als Oxy- und Dioxy-benzylamin als schwach wirkend gelten und ein Maximum der Wirkung erst bei Verlängerung der Seitenkette auf 2 C-Atome zeigen, während hier bereits bei nur 1 C-Atom sich beträchtliche Wirkungen finden. Hrn. Dr. Zondeck vom Pharmakolog. Institut d. Univ. Berlin, sowie Hrn. Dr. Wolff vom Pharmazeut. Institut Berlin sagen wir für ihre Hilfe bei der Ausführung der pharmakologischen Prüfung unsern besten Dank.

Obiger Befund regte zu weiteren Versuchen über die Synthese von $[\beta\text{-Gallyl-}\alpha\text{thyl}]\text{-amin}$, $(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.NH}_2$, an, welche nach dem Verfahren von Rosenmund¹⁾, das auch Späth²⁾ mit Erfolg verwandte, über das Trioxy-nitro-styrol versucht wurde. Die Isolierung der Substanzen aus dem Reaktionsgemisch gelang jedoch nicht wegen der bereits oben erwähnten Schwierigkeiten, welche diese Körperklasse allgemein bietet.

Das Trioxy nitro-styrol wurde nach Knövenagel durch Kondensation von Gallusaldehyd mit Nitromethan unter Vermittlung geringer Mengen Methylamin hergestellt. Dabei konnte beobachtet werden, daß die Oxyaldehyde Gallusaldehyd und Protocatechualdehyd bedeutend rascher reagieren als alle anderen von Knövenagel untersuchten Aldehyde: Gallusaldehyd Dauer etwa 7 Stdn. gegenüber 3 Tagen beim Piperonal.

Für weitere synthetische Zwecke haben wir noch das Gallusaldehyd-cyanhydrin untersucht und das Indogenid des Gallusaldehyds, sowie das 3.4.5-Trioxyphenyl- $[\alpha\text{-methyl-}\beta\text{-indolyden}]\text{-methan}$ (I.) hergestellt.



Beschreibung der Versuche.

Triacetyl-gallusaldehyd, $(\text{CH}_3\text{.CO.O})_3^{3.4.5}\text{C}_6\text{H}_2\text{.CHO}$.

Die Versuchsanordnung war im wesentlichen dieselbe wie die von Rosenmund und Zetzsche angegebene³⁾.

¹⁾ B. 42, 4779 [1909]; 43, 3413 [1910]; 46, 1034 [1913].

²⁾ M. 40, 129 [1919].

³⁾ B. 51, 538 [1918].

3.6 g Triacetyl-galloylchlorid wurden in 17 cem Xylol gelöst und mit 1 g Katalysator bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels durch einen nicht zu langsamen Wasserstoff-Strom reduziert. Unbedingt erforderlich zur Erzielung guter Ausbeuten ist ein vollkommen reiner Katalysator und ein gut gereinigtes Chlorid. Die Salzsäure-Entwicklung beginnt dann schon bei 80—90° und ist nach 2—2½ Stdn. beendet.

Der Zusatz von spezifischen Katalysatorgiften zu dem gereinigten und getrockneten Xylol scheint nicht unbedingt notwendig zu sein, zum mindesten ist beim vorliegenden Chlorid ihr Einfluß auf den Gang der Reduktion und auf die Ausbeute nicht derartig entscheidend, wie z. B. beim Benzoylchlorid¹⁾. Diese Tatsache erklärt sich dadurch, daß der gebildete Aldehyd zu reaktions-träge und daher nicht gleich dem Benzaldehyd (und auch Gallusaldehyd selbst) weiter reduzierbar ist, wie dementsprechend auch bei den später angeführten Versuchen zur Darstellung des Gallusalkohols gefunden wurde. Doch wurde bei obigen Mengen meist ein Zusatz von 15 mg geschwefeltem Chinolin oder von Phenylsenfölgemacht, da dabei der eindeutige Verlauf der Reduktion sicherer zu sein schien.

Nach beendeter Salzsäure-Entwicklung wird der Katalysator abfiltriert, mit siedendem Xylol gewaschen und das Filtrat über Nacht stehen gelassen. Die überwiegende Menge des Aldehyds hat sich dann als rein weiße, krystallinische Kruste an die Gefäßwandung angesetzt. Nach dem Abgießen des Xylols, Waschen mit wenig Äther und Trocknen zeigt das Produkt den richtigen Schmp. von 107—108°.

Ein etwas weniger reines Produkt läßt sich aus der abgegossenen Xylol-Lösung durch Eindampfen im Vakuum und Umkrystallisieren aus Xylol erhalten. Die gesamte Ausbeute beträgt mit gutem Katalysator gegen 90%. Mit weniger gutem, bei dem die oben angegebene Reduktionszeit oft erheblich überschritten wurde, erhielten wir im Durchschnitt 70—75% Ausbeute. Verunreinigter Katalysator gibt mehr oder weniger ölige oder amorphe Massen, die kaum gereinigt werden können.

Der Aldehyd ist schwer löslich in Wasser, kaltem Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Xylol, mäßig leicht in Essigester, leicht in Aceton, Chloroform und Eisessig.

Durch den Eintritt der Acetylgruppen ist die Reaktionsfähigkeit der Aldehydgruppe fast völlig aufgehoben worden, außer dem Nitrophenyl-hydraxon konnte kein Derivat erhalten werden, weder ein Oxim, noch ein anderes Kondensationsprodukt. Ebensowenig läßt er sich hydrieren.

0.1553 g Sbst.: 0.3190 g CO₂, 0.0579 g H₂O.

C₁₂H₁₂O₇ (280.2). Ber. C 55.70, H 4.32.

Gef. » 56.04, » 4.11.

¹⁾ Rosenmund, Zetzsche und Heise, B. 54. 425, 638 [1921].

Molekulargewichts - Bestimmung: 0.3055 g, 0.7565 g, 1.2095 g
Sbst. in 18.1 ccm Aceton: 0.118°, 0.320°, 0.521° Sdp.-Erhöh; Mol.-Gew.:
308, 282, 270.

Mol.-Gew. Ber. 280. Gef. (im Mittel) 287.

p-Nitrophenyl-hydrazon, $(\text{CH}_3.\text{CO.O})_3\text{C}_6\text{H}_2.\text{CH:N.NH.C}_6\text{H}_4.\text{NO}_2$.

Man löst Triacetyl-gallusaldehyd in wenig heißem Alkohol, fügt die berechnete Menge *p*-Nitrophenyl hydrazin, in der 3—4-fachen Menge Eisessig gelöst, hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade. Nach wenigen Augenblicken beginnt die Abscheidung des Hydrazons als rötlich-gelbes Krystallpulver. Nach 5 Min. läßt man erkalten, kühlt mit Eis und saugt ab.

Das Hydrazon läßt sich am besten aus 90—100-proz. Essigsäure umkrystallisieren, wobei es rein gelbe, dünne, rhombische Plättchen oder, bei sehr schnellem Erkalten, lange Nadeln bildet. Der Schmp. liegt bei schnellem Erhitzen bei 207—208° unter nur geringer Zersetzung. Die Verbindung ist leicht löslich in heißem Eisessig, Aceton und Alkohol, schwer in Benzol, Chloroform und Wasser. Alkalien, besonders alkoholische, lösen mit violetter Farbe.

0.1670 g Sbst.: 15.1 ccm N (18°, 757 mm, 33-proz. KOH).

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_8\text{N}_2$ (415.3). Ber. N 10.12. Gef. N 10.43.

Die Verseifung des Triacetyl-gallusaldehyds geschah genau wie früher bei 3 g Aldehyd mit 6.5 g Kaliumacetat in siedender alkoholischer Lösung (50 ccm). Nach 2½ Stdn. wurde das Kalium mit 35 ccm 2/1 n. Schwefelsäure als Sulfat ausgefällt und das Filtrat im Vakuum eingeeengt. Die Ausbeute betrug meistens nicht über 85%.

Tribenzoyl-gallusaldehyd.

Der Tribenzoyl-gallusaldehyd (aus Gallusaldehyd durch Benzoylierung im Wasserstoff-Strom nach Schotten-Baumann) wurde nur in Form einer klebrigen, zähen, gelblich braunen Masse erhalten, die leicht löslich war in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Petroläther und Wasser. Die Identifizierung geschah durch das

p-Nitrophenyl-hydrazon,

$(\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO.O})_3\text{C}_6\text{H}_2.\text{CH:N.NH.C}_6\text{H}_4.\text{NO}_2$.

Eine warme alkoholische Lösung von Tribenzoyl-gallusaldehyd wird mit einer essigsauren Lösung von *p*-Nitrophenyl-hydrazin versetzt und auf dem Wasserbad einige Zeit erwärmt. Dann wird mit wenig Wasser versetzt, nach dem Abkühlen das Hydrazon abgesaugt und aus seiner Lösung in heißem Eisessig mit Wasser ausgefällt. Zur Analyse wird noch zweimal aus Toluol mit wenig Petroläther umkrystallisiert. Es bildet dann rein gelbe, undeutlich krystallinische Flocken. Der Schmp. liegt beim Erhitzen im auf 200° vorgewärmten Bade bei 232—233° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Xylol und Wasser, leicht in Chloroform, Nitro-benzol und warmem Toluol.

0.1697 g Sbst.: 10.5 ccm N (11°, 747 mm, 33-proz. KOH).

$C_{34}H_{38}O_8N_3$ (601.4). Ber. N 6.99. Gef. N 7.25.

Leitfähigkeits-Bestimmung des Gallusaldehyds.

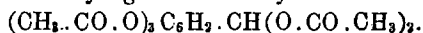
Die Leitfähigkeits-Bestimmung erfolgte (infolge einer früheren Bemerkung, daß Gallusaldehyd stärker sauer sei, als Essigsäure) mit einem Produkt, das aus Wasser umkrystallisiert und kurze Zeit im Chlorcalcium-Exsiccator getrocknet, der Formel $C_7H_6O_4 + 1H_2O$ entsprach. Angewandt wurde wegen der geringen Löslichkeit des Aldehyds die molekulare Verdünnung $v = 64$, entspr. 0.2677 g auf 100 ccm. Im Mittel von 5 Versuchen ergab sich: $T = 19.8^\circ$, $W = 4.750 \Omega$. Daraus folgt, da die Kapazität des benutzten Gefäßes zu $C = 0.1653$ gefunden war, nach Abzug der Leitfähigkeit des Wassers ($K^{19} = 1.54 \cdot 10^{-5}$) die Leitfähigkeit $K = 1.95 \cdot 10^{-5}$ und die molekulare Leitfähigkeit $\Lambda_{v=64}^{19.8^\circ} = 1.25$.

Zum Vergleich seien angeführt:

Essigsäure: $\Lambda_{v=64}^{25^\circ} = 12.9$ und Pyrogallol: $\Lambda_{v=52}^{25^\circ} = 0.64$.

Die Resultate sind nicht vollkommen einwandfrei zu erhalten, da sich der Aldehyd während der Versuche spurenweise unter schwacher Gelbfärbung zersetzt, vermutlich unter dem Einfluß des Platinmohrs der Elektroden; doch läßt sich soviel ersehen, daß durch den Eintritt der negativen *p*-Carbonylgruppe in das Pyrogallol der Säuregrad verdoppelt worden ist, der früher auf Grund unmaßgeblicher qualitativer Reaktionen aufgestellte Vergleich mit Essigsäure jedoch nicht zu Recht besteht.

Triacetyl-gallusaldehyd-diacetat,



Gallusaldehyd wird mit einem Überschuß an Essigsäureanhydrid versetzt, etwas Pyridin zugegeben und schwach erwärmt. Nach 5–10 Min. wird in kaltes Wasser gegossen, wobei sich das Pentaacetat als schwach bräunlich-gelber, körniger Niederschlag abscheidet. Er wird aus 50-proz. Essigsäure, wenn nötig mit etwas Tierkohle, umkrystallisiert, zur Analyse in wenig Chloroform gelöst und mit Petroläther ausgefällt.

Die Verbindung besteht dann aus farrenkrautartig zusammengewachsenen Blättchen. Sie entsteht bei allen Acetylierungsarten mit Essigsäureanhydrid ohne primäre Bildung des zu erwartenden Triacetyl-gallusaldehyds. Schmp. 166° . Sie ist unlöslich in Petroläther, wenig löslich in kaltem Methyl- und Äthylalkohol, Xylol, Äther und Wasser, leicht in Benzol und Chloroform. In heißer Natronlauge nur langsam unter starker Verfärbung löslich.

0.1004 g Sbst.: 0.1966 g CO₂, 0.0444 g H₂O.

C₁₇H₁₈O₁₀ (382.2). Ber. C 53.40, H 4.75.

Gef. » 53.42, » 4.95.

Gallusaldoxim, (OH)₃C₆H₂.CH:N.OH.

1 g Gallusaldehyd wird in wenig warmem Wasser gelöst, mit einer Lösung von 0.8 g Hydroxylamin-Chlorhydrat (2 Mol) und 0.6 g Natriumcarbonat (1 Mol) in einigen ccm Wasser versetzt und die klare Lösung etwa $\frac{1}{4}$ Stde. auf dem Wasserbade schwach erwärmt. Verfärbung der Lösung tritt dabei nicht ein. Man läßt dann erkalten, kühlt mit Eis und saugt das ausgeschiedene Oxim ab. Ausbeute 1 g = 92 % d. Th. Zur Reinigung wird aus wenig Wasser mit Tierkohle umkrystallisiert. Es bildet beim langsamen Erkalten rechteckige Täfelchen.

Das Oxim krystallisiert mit 1 Mol. Krystallwasser, das es auch beim Aufbewahren im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure nicht verliert; erst im Vakuum-Trockenapparat bei 70° über Phosphorpentoxyd gibt es dieses unter Braunfärbung ab.

0.1927 g Sbst. verloren nach 23 Stdn. 0.0188 g an Gewicht.

C₇H₇O₄N + H₂O. Ber. H₂O 9.63. Gef. H₂O 9.80.

Das getrocknete Produkt nimmt 1 Mol. Wasser äußerst leicht wieder auf. Beim schnellen Erhitzen färbt es sich bei ca. 160° dunkel, nach allmählicher Schwarzfärbung tritt bei 195–200° vollkommene Zersetzung unter Aufschäumen ein.

Es ist schwer löslich in Chloroform, Benzol, Xylol, Petroläther, kaltem Wasser und Äther, leicht in Alkohol, Aceton und heißem Wasser. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid die Tannin-Reaktion; mit Kaliumcyanid färbt sie sich violettrot (Gallussäure: orangefarben, -aldehyd: goldgelb).

0.1523 g Sbst.: 0.2492 g CO₂, 0.0643 g H₂O. — 0.2059 g Sbst.: 12.3 ccm N (15°, 763 mm, 33-proz. KOH).

C₇H₇O₄N + H₂O (187.1). Ber. C 44.91, H 4.85, N 7.49.

Gef. » 44.64, » 4.73, » 7.10.

Von dem Triacetyl-gallusalddehyd konnte auf keine Weise ein Oxim erhalten werden, doch bekamen wir durch Acetylierung des obigen Oxims ein Tetraacetyl-Derivat.

Triacetyl-gallusaldoxim-acetat,
(CH₃.CO.O)₃C₆H₂.CH:N(O.CO.CH₃).

Bei längerem Erhitzen des Gallusaldoxims mit Essigsäure-anhydrid bildet sich kein Gallonitril, nur eine amorphe, glashart erstarrende

Masse, die zu einer weiteren Untersuchung nicht einlud; doch konnte durch vorsichtige Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin das Triacetyl-gallusaldoxim-acetat erhalten werden.

Gallusaldoxim wird mit der doppelten theoretischen Menge Essigsäure-anhydrid und Pyridin übergossen, wobei unter lebhafter Erwärmung Lösung erfolgt, und nach etwa $\frac{1}{4}$ Stde. unter Eiskühlung in Wasser gegossen. Das ausgeschiedene Produkt wird aus seiner Lösung in wenig Eisessig mit Wasser ausgefällt (beim Umkrystallisieren aus Alkohol tritt anscheinend teilweise Zersetzung ein). Schmp. 126—127°. Ausbeute fast theoretisch.

0.1321 g Sbst. : 0.2576 g CO₂, 0.0534 g H₂O. — 0.1776 g Sbst. : 6.3 ccm N (15°, 770 mm, 33-proz. KOH).

C₁₅H₁₅O₈N (337.2). Ber. C 53.40, H 4.48, N 4.16.

Gef. » 53.19, » 4.53, » 4.21.

3.4.5-Trioxxy- ω -nitro-styrol, (QH)₃C₆H₇.CH:CH.NO₂.

1 g Gallusaldehyd wird in wenig Alkohol in einem Reagensglase gelöst, 0.5 g Nitro-methan (statt 0.35 g), ca. 3 Tropfen konz. wäßrige Methylamin-Chlorhydrat-Lösung und etwas Natriumcarbonat zugegeben. Das Gefäß läßt man gut verschlossen stehen. Schon nach etwa $\frac{3}{4}$ Stdn. verrät sich die Bildung des Nitro-styrols durch intensive Rotfärbung der Flüssigkeit. Nach 7—8 Stdn. wird in verd. Schwefelsäure gegossen, wobei das Nitro-styrol als rotes Krystallpulver ausfällt. Man reinigt es durch Lösen in wenig Alkohol oder Aceton und Ausfällen mit Wasser. Es bildet dann rötlich gelbe Nadeln oder rote Balken. Ausbeute gegen 60 %.

Die Verbindung krystallisiert mit 1 Mol. Wasser, das sie im Vakuum-Trockenapparat bei 70° über Phosphorpentoxyd leicht, im gewöhnlichen Vakuum-Exsiccator nicht abgibt.

0.2566 g Sbst. verloren nach 18 Stdn. 0.0229 g an Gewicht.

C₈H₇O₅N + H₂O. Ber. H₂O 8.39. Gef. H₂O 8.92.

Beim schnellen Erhitzen beginnt bei etwa 160° Zersetzung, bei 180—185° vollständiger Zerfall unter Gasentwicklung. Das Nitro-styrol ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, mäßig leicht in Essigester, Eisessig, schwer in Äther, Chloroform, Benzol-Kohlenwasserstoffen und Wasser. In Alkalien löst es sich mit intensiv roter, bald durch Zersetzung schmutzig werdender Farbe.

0.1529 g Sbst.: 0.2510 g CO₂, 0.0605 g H₂O. — 0.1379 g Sbst.: 7.4 ccm N (16°, 763 mm, 33-proz. KOH).

C₈H₇O₅N + H₂O (215.1). Ber. C 44.65, H 4.22, N 6.51.

Gef. » 44.78, » 4.43, » 6.32.

Da Vorversuche am *p*-Oxy-nitro-styrol und 3.4-Dioxy-nitro-styrol deren leichte Acetylierbarkeit erwiesen, haben wir auch das Trioxxy-nitro-

styrol acetyliert, zumal da die gewonnenen Acetate gegen chemische Operationen widerstandsfähiger erschienen, als die Styrole mit freien Phenolgruppen (auch zur Identifizierung der letzteren könnten sie ihres scharfen Schmelzpunktes wegen gelegentlich gut verwandt werden).

Acetyl-*p*-oxy- ω -nitro-styrol, $(\text{CH}_3\text{CO.O})\text{C}_6\text{H}_4\text{.CH:CH.NO}_2$.

1 g *p*-Oxy-nitro-styrol werden mit 5 g Essigsäure-anhydrid und etwas Pyridin schwach erwärmt und nach dem Erkalten in Wasser gegossen, wobei sich die Acetylverbindung in federförmigen Krystallen abscheidet. Sie werden aus 70-proz. Essigsäure umkrystallisiert und zeigen dann den Schmp. 163°. Zur Analyse genügt eine Krystallisation aus Alkohol, aus dem die Verbindung in langen, glänzenden, schwach gelben Nadeln krystallisiert. Unlöslich in Wasser, Petroläther, schwer löslich in Äther, leicht in der Hitze in Alkohol, Benzol, Eisessig und Aceton.

0.1799 g Sbst.: 10.0 ccm N (11.5°, 755 mm, 50-proz. KOH).

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$ (207.1). Ber. N 6.76. Gef. N 6.64.

Diacetyl-3.4-dioxy- ω -nitro-styrol,

$(\text{CH}_3\text{CO.O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{.CH:CH.NO}_2$.

In der oben beschriebenen Weise aus 3.4-Dioxy-nitro-styrol hergestellt, bildet es gelbliche Nadeln vom Schmp. 127°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind fast gleich mit denen der folgenden Verbindung.

0.2013 g Sbst.: 9.2 ccm N (14°, 758 mm, 50-proz. KOH).

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}$ (265.2). Ber. N 5.28. Gef. N 5.40.

Triacetyl-3.4.5-trioxy- ω -nitro-styrol,

$(\text{CH}_3\text{CO.O})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{.CH:CH.NO}_2$.

Die Acetylierung des Trioxy-nitro-styrols geschieht ganz analog. Das Acetylprodukt bildet farblose Nadeln, die bei 183° unter teilweiser vorheriger Rotfärbung schmelzen. Es kann aus Alkohol, mäßig verdünnter Essigsäure, Benzol und Xylol umkrystallisiert werden, ist schwer löslich in Petroläther, Äther und Wasser, leicht in Aceton, Chloroform und Essigester.

0.1866 g Sbst.: 0.2598 g CO_2 , 0.0501 g H_2O . — 0.2933 g Sbst.: 11.0 ccm N (12°, 753 mm, 33-proz. KOH).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_8\text{N}$ (323.2). Ber. C 52.00, H 4.05, N 4.33.

Gef. • 51.90, » 4.11, » 4.41.

Digallylamin-Chlorhydrat, $[(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{.CH}_2]_2\text{NH.HCl}$.

Die Reduktion des Gallusaldoxims führt in der Hauptsache zum Digallylamin: 0.36 g Oxim wurden in einer Schüttel-Ente mit

wenig Wasser aufgeschlämmt und nachdem die Luft durch Wasserstoff verdrängt war, der mit Wasser verriebene Palladium-Bariumsulfat-Katalysator (0.3 g) eingesaugt. Nach 20 Min. langem Schütteln ist meistens die Reduktion beendet. Aufgenommen wurden, statt der berechneten 92.8 ccm, 91.9 ccm Wasserstoff. Die Geschwindigkeit der Reduktion wächst dabei genau bis zu ihrer Mitte (in saurer Lösung wurde dasselbe Resultat erhalten).

Nach beendeter Reaktion wird die berechnete Menge Salzsäure eingesaugt, kurze Zeit durchgeschüttelt und der Katalysator abfiltriert. Das Filtrat wird im Vakuum auf einige ccm eingedampft und nach dem Erkalten mit dem gleichen Volum 38-proz. Salzsäure versetzt. Das Digallylamin-Chlorhydrat fällt dabei krystallinisch aus, wird mit wenig eisgekühlter, 25-proz. Salzsäure und Alkohol gewaschen und im Vakuum-Exsiccator neben etwas Calciumoxyd getrocknet.

Schmp. 208—210°. Leicht löslich in Wasser, weniger in Methyl- und Äthylalkohol und Aceton, schwer in den anderen organischen Lösungsmitteln. Eisenchlorid gibt eine undeutliche, bald verschwindende, schmutzig blaugrüne Färbung.

0.1499 g Sbst.: 0.2792 g CO₂, 0.0683 g H₂O. — 0.1557 g Sbst.: 6.2 ccm N (18°, 751 mm, 33-proz. KOH). — 0.1385 g Sbst.: 0.0601 g AgCl.

C₁₄H₁₆O₆NCl (329.7). Ber. C 50.98, H 4.89, N 4.25, Cl 10.76.

Gef. » 50.81, » 5.10, » 4.55, » 10.66.

Pikrat: Das Pikrat des Digallylamins erhält man durch Vermischen konz. wäßriger Lösungen von Digallylamin-Chlorhydrat und Natriumpikrat. In 1—2 Tagen scheiden sich dann lange, gelbe Nadeln aus. Sie lassen sich bei größeren Mengen aus einer Natriumpikrat-Lösung umkrystallisieren, kleinere Mengen löst man in wenig Aceton, fügt Xylol zu und läßt das Aceton verdunsten, wobei sich das in Xylol schwer lösliche Pikrat ausscheidet. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Benzol und Petroläther. Bei 150—153° beginnen die Krystalle unter Zersetzung zu sintern, zeigen bei weiterem Erhitzen unter fortschreitender Zersetzung jedoch keinen scharfen Schmelzpunkt.

0.1656 g Sbst.: 15.1 ccm N (17°, 758 mm, 33-proz. KOH).

C₂₀H₁₈O₁₃N₄ (522.4). Ber. N 10.73. Gef. N 10.58.

Digallylamin.

Das freie Digallylamin konnte nicht in analysenfähigem Zustande erhalten werden. Aus der Lösung seines Chlorhydrates fällt es durch die berechnete Menge Alkali aus, färbt sich an der Luft jedoch rasch tiefbraun. In Wasser und Aceton ist es sehr schwer, in anderen organischen Lösungsmitteln auch in der Hitze fast gar nicht löslich. In Wasser aufgeschwemmt, reagiert die Lösung nicht alkalisch, doch

löst Salzsäure wieder zu Chlorhydrat. Angesichts dieser unangenehmen Eigenschaften wurde auf weitere Versuche verzichtet.

Triacetyl-gallylamin-Chlorhydrat,
 $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O})_3 \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2, \text{HCl}$.

0.654 g Triacetyl-gallusaldoxim-acetat wurden in einer Schüttel-Ente, die mit einem Azotometer verbunden war, in wenig Eisessig gelöst, die Luft durch Wasserstoff verdrängt und der mit Eisessig verriebene Katalysator (0.5 g) eingesaugt. Das Volum der Lösung betrug insgesamt etwa 20 ccm. Nach 10 Min. langem Schütteln waren 96.3 ccm Wasserstoff (ber. 95.2) aufgenommen worden. Der Katalysator wurde abfiltriert, das Filtrat mit 1 Mol. Salzsäure (2 ccm $\frac{1}{1}$ -HCl, statt 1.95 ccm) versetzt und im Vakuum zur Trockne verdampft. Der deutlich krystallinische Rückstand wird in möglichst wenig heißem Alkohol gelöst und mit dem doppelten Volumen heißem Xylol versetzt. Beim Erkalten scheiden sich zu Rosetten zusammengewachsene Nadeln aus. Die Ausbeute an krystallisiertem Produkt beträgt 75—80 % der Theorie.

Das Triacetyl-gallylamin-Chlorhydrat ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig, schwer in Aceton, Essigester, Benzol, Xylol. Es gibt keine Eisenchlorid-Reaktion. Der Schmp. liegt bei 196—197° unter Aufschäumen.

0.1566 g Sbst.: 0.2808 g CO_2 , 0.0729 g H_2O . — 0.1832 g Sbst.: 7.2 ccm N (21°, 762 mm, 33-proz. KOH). — 0.1747 g Sbst.: 0.0794 g AgCl.

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{NCl}$ (317.7). Ber. C 49.13, H 5.08, N 4.41, Cl 11.17.

Gef. » 48.91, » 5.21, » 4.52, » 11.26.

Gallylamin-Chlorhydrat, $(\text{OH})_3 \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2, \text{HCl}$.

Das Gallylamin-Chlorhydrat konnte durch saure Verseifung des Triacetyl-Chlorhydrates erhalten werden. Es empfiehlt sich, von einem reinen Produkt auszugehen, da sonst eine weitere Reinigung des Verseifungsrückstandes zu große Schwierigkeiten macht. Die Verseifung geschah bei 0.36 g mit 5 ccm 3.8-proz. Salzsäure (etwa 4 Mol.) durch 10 Min. langes Erhitzen auf dem siedenden Wasserbad. Dann wurde im Vakuum bei etwa 40° die Salzsäure abdestilliert.

Der deutlich krystallisierte Rückstand wird in wenig Methylalkohol gelöst und mit Äther versetzt. Das zuerst milchig ausfallende Salz setzt sich beim lebhaften Schütteln in kleinen Krystallwärrchen an die Glaswand ab. Bei schnellem Erhitzen im Capillarröhrchen ist ein Schmelz- und Zersetzungspunkt von 225—226° zu beobachten.

Das Salz ist leicht löslich in Wasser, wenig in Methyl- und Äthylalkohol (unrein jedoch leicht), kaum in Aceton und Äther, un-

löslich in Benzol. Mit Eisenchlorid gibt es eine blaue Färbung mit schwach violetterm Ton (Gallussäure blau, dann bräunlich grün). Kaliumcyanid-Lösung färbt orangegelb (wie bei allen ähnlichen Färbungen mit Kaliumcyanid tritt die allmählich verblaßte Farbe beim Schütteln mit Luft wieder auf).

0.1653 g Sbst.: 0.2638 g CO_2 , 0.0789 g H_2O . — 0.1588 g Sbst.: 10.4 ccm N (22°, 764 mm, 33-proz. KOH). — 1.0009 g Sbst.: 0.0755 g AgCl.

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NCl}$ (191.6). Ber. C 43.86, H 5.26, N 7.31, Cl 18.51.

Gef. > 44.01, > 5.40, > 7.50, > 18.50.

Auf Zusatz der berechneten Menge Alkali zu einer wäßrigen Lösung des Chlorhydrats fällt das Gallylamin nicht aus. Seine Isolierung gelang nicht.

3.4.5-Trioxyphenyl-[α -methyl- β -indolyden]-methan (I).

Werden 0.5 g Gallusaldehyd in etwa 3 ccm Alkohol und andererseits 0.4 g Methylketol in ebensoviel ccm gesättigter alkoholischer Salzsäure gelöst, so tritt nach dem Vermischen lebhafte Erwärmung unter blutroter Verfärbung ein, und nach dem Erkalten scheidet sich langsam ein dunkelrotes Krystallpulver ab. Nach dem Absaugen wäscht man mit ganz wenig alkoholischer Salzsäure.

Aus seiner nicht zu verdünnten Lösung in Wasser kann man das Chlorhydrat durch 25-proz. Salzsäure oder Natriumchlorid-Lösung als gelbrote Flocken fällen, oder man krystallisiert direkt aus warmer verd. Salzsäure um. Beim langsamen Erkalten scheiden sich gelbrote Nadeln oder Nadelbüschel ab. Löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, kaum löslich in Salzsäure, Äther, Benzol. Bei sehr schnellem Erhitzen tritt von etwa 140° an Dunkelfärbung ein, bei etwa 170° vollständige Zersetzung.

0.1975 g Sbst.: 7.5 ccm N (18°, 756 mm, 33-proz. KOH). — 0.1508 g Sbst.: 0.0677 g AgCl.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NCl}$ (303.7). Ber. N 4.62, Cl 11.68.

Gef. > 4.36, > 11.12.

Die Überführung des Chlorhydrats in den entsprechenden Farbstoff geschah entsprechend den Angaben von Freund und Lebach mit Chloranil in alkoholischer Lösung unter Zusatz von wenig Salzsäure. Die Farbe wird tiefer rot, und, wie beim Verdünnen mit Wasser ersichtlich wird, ist die Farbenintensität sehr bedeutend geworden.

Diese Lösung wurde zur Entfernung von Chloranil und dessen Umwandlungsprodukten mehrmals ausgeäthert, der Farbstoff aber nicht isoliert, sondern gleich die Lösung zu Färbeversuchen verwendet: Wolle wird leuchtend hell gelblichrot gefärbt, Wolle tanniert stumpf rot mit schwach violetterm Schimmer, Seide bräunlich rot.

Wird obige Lösung mit gesättigter Kochsalz-Lösung versetzt und dann vorsichtig tropfenweise Natriumcarbonat zugesetzt, so fallen nach kurzer Zeit tiefblau-violette Flocken aus, die abfiltriert und mit Kochsalz-Lösung gewaschen werden können. Sie sind halogen- und alkalifrei, ziemlich löslich in Wasser, leicht in Aceton und Alkohol. In verdünnter, wäßrig-alkoholischer Lösung (schwach erwärmt) wird Wolle tanniert zart blauviolett gefärbt.

Nach der bisher angenommenen Formulierung ist dem roten Farbstoff nach seiner Bildungsweise die Formel II. zuzusprechen.

Indogenid des Gallusaldehyds, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{C}:\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$.

0.5 g Gallusaldehyd und die gleiche Menge Indoxylsäure werden mit etwa 5 ccm Alkohol übergossen und nach Zusatz von 2 Tropfen konz. Salzsäure bis zum Aufhören der Kohlendioxyd-Entwicklung im Wasserbad erhitzt (ohne Salzsäure ist hier, im Gegensatz zum Protocatechu-indogenid, nur eine teilweise Kondensation zu erzielen). Die intensiv gefärbte bräunlich rote Alkohol-Lösung wird filtriert und nach dem Verdünnen mit Wasser mit Äther ausgeschüttelt. Das nach dem Verdampfen des Äthers im Vakuum zurückbleibende Indogenid kann bei größeren Mengen aus Wasser umkrystallisiert werden.

Es bildet dann tief dunkelbraunrote Krystallflocken (beim Verdunsten der mit einigen Tropfen Petroläther versetzten alkoholischen Lösung bilden sich dünne Blättchen), die bei 110—115° nach schnellem Erhitzen unter Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, ziemlich erheblich in Wasser. Alkalien lösen mit violetter, bald verschwindender Farbe.

Beim schwachen Erwärmen in wäßriger Lösung werden gefärbt: Wolle (tanniert) und Seide je nach Konzentration hell gelbbraun bis braunrot und violett, Seide, mit Tonerde gebeizt, zeigt mehr rote Töne. Das Indogenid zeigt in seinen Farbtönen also keinen ausgesprochenen Unterschied gegenüber dem Indogenid des Protocatechualdehyds.

0.1903 g Sbst.: 8.2 ccm N (19°, 759 mm, 33-proz. KOH).

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$ (269.2). Ber. N 5.20. Gef. N 4.96.

Reduktion des Gallusaldehyds.

Zur Darstellung des Gallusalkohols wurden Gallusaldehyd und Triacetyl-gallusaldehyd mit Palladium und Platinmohr zu reduzieren versucht.

Während der acetylierte Aldehyd überhaupt nicht reagiert, was nach dem früher dargelegten Verhalten bei seiner Darstellung und bei seiner Reaktionsträgheit nur zu erwarten war, ging dagegen die Wasserstoff-Aufnahme beim Gallusaldehyd mit Palladium-Bariumsulfat ziemlich lebhaft, mit Platinmohr immer noch gut vor sich. Auf 1 Mol. Aldehyd wurde auch die berechnete Menge Wasserstoff (2 Atome) aufgenommen, doch ließ sich aus dem Reaktionsprodukt (die Versuche waren in Wasser, einmal auch in Eisessig gemacht worden) nach dem Abfiltrieren des Katalysators und Eindampfen im Vakuum keine krystallisierbare Verbindung isolieren.

Es wurde nur eine mehr oder weniger braune amorphe Masse erhalten, die oft an der Luft schmierig wurde und die leicht löslich war in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther und Benzol. Ihre wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid nicht mehr die Reaktion der Gallussäure-Derivate, sondern je nach Konzentration Rotfärbung oder einen roten Niederschlag. Aldehyd-Eigenschaften waren nicht mehr vorhanden, doch deutlich reduzierende Eigenschaften gegenüber Fehlingscher Lösung.

Bei der Prüfung mit Gelatine-Lösung ohne und mit Natriumchlorid und mit Eiweiß-Lösung zeigte der Körper keinerlei gerbende Eigenschaften (dieselben Versuche mit Gallusaldehyd gaben ebenfalls negative Resultate).

Durch Fallen mit Bleiacetat, Zersetzen des mit Alkohol gewaschenen Niederschlags in Aceton-Suspension mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrats im Vakuum bei Zimmertemperatur wurde kein reineres Produkt erzielt. Beim Eindampfen der wäßrigen Lösungen trat oft ein intensiver Geruch nach Honig auf.

Ein Methyl- und ein Acetylderivat, die in der Hoffnung auf ein krystallisierbares Produkt hergestellt wurden, zeigten ebenfalls unerfreuliche Eigenschaften.

Methylierung: Das Methylderivat bildete sich in lebhafter Reaktion beim Versetzen der Aceton-Lösung des obigen Körpers mit einer ätherischen Diazo-methan-Lösung. Durch Waschen des Äthers mit Wasser und Verdampfen im Vakuum erhält man ein amorphes, hellgelbes Pulver, das sich anscheinend nicht wesentlich reinigen ließ, auch nicht durch Umlösen aus mäßig verdünnter Essigsäure.

Noch Phenol, wie die Löslichkeit in Natronlauge beweist, zeigt es jedoch keine Eisenchlorid-Reaktion, schmilzt von 95—105° und ist unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol.

Acetylierung: Die Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin bei schwachem Erwärmen ergab einen hydroxylfreien, in Wasser unlöslichen Körper, der durch Umlösen aus absol. Alkohol einigermaßen gereinigt werden konnte; im Alkohol blieb eine geringe Menge eines bräunlichen Öls zurück. Gelblich-weißes, amorphes Pulver, dessen Schmp. gegen 183—183° liegt, und das leicht löslich ist in Aceton, Eisessig und siedendem Alkohol, nicht löslich in Benzol und Äther.

Mit einem zweimal aus Alkohol umgelösten Präparate wurde eine Molekulargewichts-Bestimmung und eine Verbrennung gemacht.

0.4048 g, 0.8860 g Sbst. in 12.0 ccm Aceton: 0.036°, 0.086° Sdp.-Erhöh.
Mol.-Gew. 2010, 1820.

0.1307 g Sbst.: 0.2886 g CO₂, 0.0487 g H₂O.
Gef. C 60.23, H 4.17.

Demnach müßten sich bei der Reduktion des Gallusaldehyds mindestens 6 Mol. zusammengelagert haben. Eine bestimmte Bruttoformel nach obigen Ergebnissen aufzustellen, hat kaum einen Sinn.

Gallusaldehyd-cyanhydrin, (OH)₂C₆H₂.CH(OH).CN.

0.5 g Gallusaldehyd wurden mit etwa 2—3 ccm Alkohol übergossen, die 2—3-fache theoretische Menge wasserfreier Blausäure und ein Tropfen konz. wäßriger Kaliumcyanid-Lösung zugefügt. Nach kurzer Zeit findet klare Lösung statt. Nach einigen Stunden fügt man dann die Kaliumcyanid-Lösung entsprechende Menge Schwefelsäure hinzu, filtriert und dampft im Vakuum bei Zimmertemperatur zur Trockne. Löst man in nicht zu viel Äther, filtriert und dampft den Äther im Vakuum ab, so zeigen sich nach dessen Verdunsten kreisrunde, bräunlich-gelbe Krystallwäzchen. Eine weitere Reinigung ist kaum möglich.

Äußerst leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, weniger in Äther, nicht löslich in Benzol und Petroläther. Bei sehr schnellem Erhitzen tritt gegen 150—160° Zersetzung unter Schäumen ein. Das Produkt gibt nur schwache Eisenchlorid-Reaktion, die vielleicht von noch vorhandenem Aldehyd herrührt. Es zeigt keinen Geruch nach Blausäure, ist auch für ein Cyanhydrin verhältnismäßig beständig.

Die folgende Analyse wurde mit einem Präparat gemacht, das zwei Tage im Schwefelsäure-Exsiccator gelegen hatte.

0.2484 g Sbst.: 15.5 ccm N (18°, 762 mm, 33-proz. KOH).
C₈H₇O₄N (181.1). Ber. N 7.74. Gef. N 7.23.

Tetraacetyl-gallusaldehyd-cyanhydrin, (CH₃.CO.O)₃C₆H₂.CH(O.CO.CH₃).CN.

Zur Acetylierung wird das Cyanhydrin mit etwa der doppelten theor. Menge eines Essigsäure-anhydrid-Pyridin-Gemisches übergossen, wobei sehr lebhafte Erwärmung eintritt. Beim Eingießen in Wasser scheidet sich ein bräunliches Öl ab, das sofort ausgeäthert wird. Nach dem Waschen mit Wasser und kurzem Trocknen mit Natriumsulfat wird der Äther im Vakuum bei Zimmertemperatur abgesaugt. Dabei setzt sich das Nitril als weiße Krystallkruste an den Glaswänden ab. Vor völligem Verdunsten wird die Mutterlauge abgegossen und das Nitril auf Ton abgepreßt. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Eisessig, nicht in Wasser und Petroläther, mäßig löslich in Äther. Der Schmp. liegt bei 135°.

0.1671 g Sbst.: 0.3361 g CO₂, 0.0658 g H₂O. — 0.2503 g Sbst.: 8.8 ccm N (16°, 761 mm, 33-proz. KOH).

C₁₆H₁₅O₃N (349.2). Ber. C 55.00, H 4.33, N 4.01.

Gef. » 54.87, » 4.41, » 4.11.

Triacetyl-protocatechualdehyd-cyanhydrin,
(CH₃.CO.O)₂C₆H₂.CH(O.CO.CH₃).CN.

Die Acetylierung des Protocatechualdehyd-cyanhydrins geschieht wie die des Gallusaldehyd-Derivats. Das Reaktionsprodukt wird in Wasser gegossen, mit Äther ausgeschüttelt, der Äther mit Wasser gewaschen und schnell im Scheidetrichter getrennt. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Acetylderivat schon fast farblos aus dem Äther ab. Aus verd. Essigsäure umkrystallisiert, bildet es trapezförmige Balken, die bei 112° schmelzen. Der nach dem Verdampfen der ätherischen Mutterlauge zurückbleibende, verunreinigte Teil wird zweckmäßig mit etwas Tierkohle umkrystallisiert, welche das schmierige Nebenprodukt absorbiert.

Schwer löslich in Äther und Wasser, leicht in Alkohol und Aceton, mäßig leicht in Benzol.

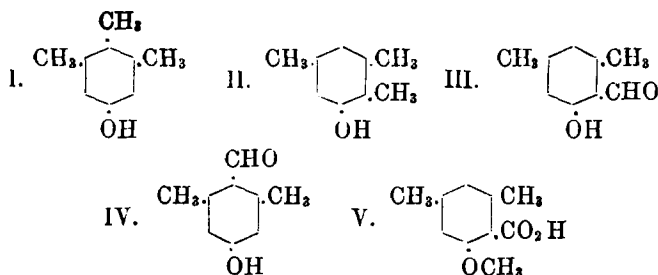
0.2578 g Sbst.: 11.0 ccm N (16°, 763 mm, 33-proz. KOH).

C₁₄H₁₃O₆N (291.2). Ber. N 4.81. Gef. N 5.02.

265. K. v. Auwers und K. Saurwein: Über 1,3-Dimethyl-5-oxy-4-benzaldehyd, Hemellitenol und Isopseudocumenol.

(Eingegangen am 23. Juni 1922.)

Bei der Fortführung der Untersuchungen über die Oxydation *meta*-substituierter *o*-Aminc-phenole¹⁾ wurden u. a. auch die *ortho*-Aminoderivate des Hemellitenols (I) und des Isopseudocumenols (II) auf ihr Verhalten gegen oxydierende Agenzien geprüft, worüber an anderer Stelle berichtet werden wird.



¹⁾ Auwers, Borsche und Weller, B. 54, 1291 [1921].