

in überschüssigem Alkali schon durch Kohlensäure die Lactone wieder gefällt werden. Die Ellagsäure scheidet sich in Form der gelb gefärbten Verbindung $C_{14}H_4O_8Na_2$ und nicht als ein Salz der Hexaoxybiphenyldicarbonsäure aus, während aus den alkalischen Lösungen des Biphenylmethylolids sich Letzteres als solches abscheidet. Jodwasserstoff reducirt weder die Ellagsäure noch das Biphenylmethylolid. Dass sich vier Acetylene in die Ellagsäure einführen lassen, wurde schon oben erwähnt. Barth und Goldschmiedt haben darauf hingewiesen, dass das Verhalten der Ellagsäure gegen Basen nicht für das Vorhandensein eines Carboxyls spricht.

Hiernach scheint mir vollkommen bewiesen, dass die Ellagsäure, entsprechend der oben entwickelten Formel, als das Dilacton der Hexaoxybiphenyldicarbonsäure anzusehen ist. Ich beabsichtige, noch die methylirten Derivate derselben zu studiren und dann auch auf den aus dieser Säure erhaltenen, als Hexaoxybiphenylenketon beschriebenen Körper $C_{13}H_8O_7$ näher einzugehen. Vermuthlich entspricht er einem Pentaoxybiphenylmethylolid.

Genf, Universitätslaboratorium.

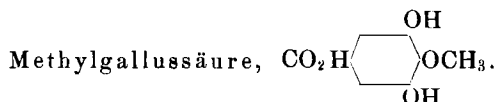
47. C. Graebe und E. Martz: Ueber Synthese der Syringasäure und über Methylgallussäure.

(Eingegangen am 30. December 1902; mitgeth. i. d. Sitzung v. Hrn. F. Sachs).

Wie von Ullmann und Wenner¹⁾ zuerst mitgetheilt wurde, ist es zweckmässig, beim Methyliren der Phenole an Stelle von Jodmethyl Dimethylsulfat zu verwenden. Als Ergänzung zu älteren Arbeiten des Einen von uns über Methoxybenzoësäuren, haben wir begonnen, die Methylirung aromatischer Oxysäuren mittels Dimethylsulfat eingehend zu studiren. Hierbei haben wir auch die Gallussäure in den Kreis der Untersuchung gezogen. Bisher war aus derselben nur die Trimethyläthersäure mittels Jodmethyl dargestellt worden. Bequemer ist auch hier die Anwendung von Dimethylsulfat, welches man auf Gallussäure einwirken lässt, die in einer vier Molekülen entsprechenden Menge Aetznatron gelöst ist. Fast ebenso leicht, wenn auch mit geringerer Ausbeute, erhält man eine Monomethylgallussäure, wenn für ein Molekül Gallussäure nur zwei Moleküle Natronhydrat angewandt werden. Dagegen gelang es nicht, direct aus Gallussäure in analoger Weise eine Dimethyläthersäure darzustellen. Wird Gallussäure, die in drei Molekülen Aetznatron gelöst ist, mit Dimethylsulfat geschüttelt oder erwärmt, so wird sie in ein Gemenge von Mono-

¹⁾ Diese Berichte 33, 2476 [1900].

methyl- und Trimethyl-Gallussäure übergeführt. Es wurde deshalb versucht, durch partielles Entmethyliren der Trimethylgallussäure zu einer Dimethylgallussäure zu gelangen. Unter den weiter unten angegebenen Bedingungen ist dies gelungen. Hierbei wird, wie es zu erwarten war, diejenige Methylgruppe herausgenommen, welche am leichtesten eintritt, also die zum Carboxyl in *p*-Stellung. Die so erhaltene Dimethylgallussäure ist mit der von W. Körner¹⁾ entdeckten Syringasäure identisch.



10 g Gallussäure und 4.5 g Aetznatron, welche in 40–45 ccm Wasser gelöst sind, wurden mit 7.5 ccm Dimethylsulfat ungefähr eine halbe Stunde geschüttelt und dann während zwei Stunden am aufsteigenden Kühler gekocht. Obige Menge Dimethylsulfat entspricht einem grossen Ueberschuss. Man zieht dann mit Aether aus, wobei ein Gemenge von Methylgallussäure und deren Methylester in Lösung geht. Diese werden durch Chloroform getrennt; die Methylgallussäure bleibt ungelöst und wird aus Wasser unkrystallisirt. Sie ist in heissem Wasser sehr leicht und weniger in kaltem löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 240°. Eisenchlorid färbt sie gelbbraun.

0.1703 g Sbst.: 0.3270 g CO_2 , 0.0681 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_5$. Ber. C 52.17, H 4.35.

Gef. » 52.37, » 4.44.

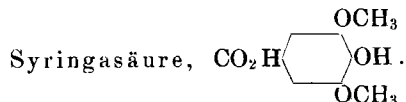
Dass das Methyl in das 4-Hydroxyl eintritt, folgt aus dem Zerfallen der Methylgallussäure beim Erhitzen; es bildet sich unter Abspalten von Kohlendioxyd ein Methylpyrogallol, welches mit Phtalsäureanhydrid erhitzt, ein Fluoresceïn liefert.

Der oben erwähnte, in Chloroform lösliche Methylester wurde aus einem Gemenge von Chloroform und Ligroïn krystallisirt. Er bildet bei 147.5° schmelzende Nadeln.

0.1353 g Sbst.: 0.2702 g CO_2 , 0.0629 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5$. Ber. C 54.54, H 5.05.

Gef. » 54.47, » 5.16.



Von Körner wurde schon als wahrscheinlich angenommen, dass die aus dem Syringin erhaltene Syringasäure die Methoxygruppen in der Stellung 3 und 5 enthält. Bestimmt ist dies durch die Arbeit

¹⁾ Gaz. chim. ital. 18, 209 [1888]; Auszug, diese Berichte 22, R. 106.

von Gadamer¹⁾ bewiesen, welcher dieselbe Säure aus Sinapinsäure erhalten hatte, und welcher fand, dass die Sinapinsäure in 3.5-Dimethochinon übergeführt werden kann. Wir erhielten die Syringasäure durch Erhitzen von Trimethylgallussäure mit 5 Theilen concentrirter Salzsäure während 1½ Stunden in zugeschmolzener Röhre auf Wasserbadtemperatur. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wurde sie leicht rein erhalten; in der Mutterlauge konnte Gallussäure nachgewiesen werden. Die Ausbeute betrug bisher 60 pCt. Sie ist in Wasser schwer löslich, krystallisirt in Nadeln, die bei 202° schmelzen. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt.

0.1731 g Sbst.: 0.3468 g CO₂, 0.0812 g H₂O.

C₉H₁₀O₅. Ber. C 54.54, H 5.05.

Gef. » 54.63, » 5.21.

Mit Methylalkohol und Salzsäuregas entstand ein Methylester, der aus Wasser in Nadeln krystallisirt, bei 83—84° schmilzt und ein Molekül Wasser enthält, welches schon im Exsiccator über Schwefelsäure sich nach und nach verflüchtigt. Wasserverlust gefunden 7.69 pCt., berechnet 7.77 pCt.

0.1330 g wasserfreier Ester: 0.2771 g CO₂, 0.0690 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₅. Ber. C 56.60, H 5.66.

Gef. » 56.82, » 5.72.

Den Schmelzpunkt des wasserfreien Esters haben wir bei 106° gefunden. In demselben Röhrchen kann man sehr gut beide Schmelzpunkte beobachten, zuerst den des wasserhaltigen Esters und nach dem Erhitzen bis auf 110° und Wieder-erstarren-lassen, den des wasserfreien. Da in der Arbeit von Körner, sowie auch in der von Gadamer nur der Schmp. 83.5° angegeben ist, so hat sich der Eine von uns an Hrn. Professor Körner gewandt. Wir verdanken der Freundlichkeit desselben eine Probe seines Syringasäuremethylesters. Dieser stimmt in Krystallform und Löslichkeit vollkommen mit dem unseren überein. Im wasserfreien Zustand schmilzt er bei 107°. Die kleine Differenz rührt daher, dass unsere Säure hartnäckig etwas Trimethylgallussäure zurückhält; doch gelang es nach wiederholtem Umkrystallisiren unseres Methylesters gleichfalls den Schmp. 107° zu erhalten. Hr. Professor Körner hatte die Güte, uns auch eine Probe des Methylesters der mit der Syringasäure isomeren Dimethylgallussäure, in welcher die beiden Methoxyle die Stellungen 3 und 4 einnehmen, und die er aus Gallussäureester durch Methyliren erhalten, aber noch nicht beschrieben hat, zuzusenden. Dieser Methylester schmilzt wasserfrei bei 84° und unterscheidet sich auch durch Krystallform und grössere Löslichkeit von dem Syringasäuremethylester.

Genf, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Diese Berichte 30, 2330 [1897].