

Zimmertemperatur gestanden hatte, war die Wirkung auf Fehlingsche Lösung sehr stark, und beim raschen Verdunsten der Flüssigkeit im Vakuumexsiccator über Natronkalk und Phosphorpenoxyd blieb eine amorphe, braunrote, in Wasser äußerst leicht, in absolutem Alkohol aber gar nicht lösliche Masse zurück, die ebenfalls die Fehlingsche Flüssigkeit in der Wärme sehr stark reduzierte. Diese Eigenschaft sowie die Verschiedenheit von dem salzsauren Aminoaldehyd, der in Alkohol löslich ist, deuten darauf hin, daß das Produkt Glycylglycinaldehyd enthält.

Bei obigen Versuchen bin ich von den HHrn. Dr. Walter Axhausen und Dr. Adolf Sonn unterstützt worden. Der erste hat die Tyrosinderivate, der zweite das Glycylaminoacetal bearbeitet. Ich sage beiden Herren für die wertvolle Hülfe besten Dank.

487. Emil Fischer: Über die Carbomethoxyderivate der Phenolcarbonsäuren und ihre Verwendung für Synthesen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. August 1908.)

Bekanntlich sind die Chloride der Phenolcarbonsäuren auf dem gewöhnlichen Wege nicht darstellbar, weil die Chloride des Phosphors nicht allein das Carboxyl, sondern auch die Hydroxyle angreifen und phosphorhaltige Produkte geben. Derselben Schwierigkeit bin ich bei der Synthese von tyrosinhaltigen Polypeptiden begegnet. Ich habe sie aber überwunden durch Anwendung der Carbomethoxyverbindung¹⁾. Wie zu erwarten war, läßt sich dieser Kunstgriff auf die Phenolcarbonsäuren übertragen. Bei der Behandlung ihrer kalten, alkalischen Lösung mit Chlorkohlensäuremethylester werden die Phenolgruppen in Carbomethoxygruppen verwandelt, und diese Verbindungen geben in normaler Weise bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid die entsprechenden Säurechloride. Mit letzteren kann man dann manche der für das Benzoylchlorid bekannten Synthesen ausführen und zum Schluß lassen sich durch Verseifung mit kaltem Alkali die ursprünglichen Phenolgruppen regenerieren.

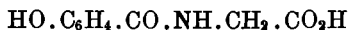
Ich kann dafür folgende Beispiele anführen:

¹⁾ Sitzungsbericht der Akademie der Wissenschaften zu Berlin 1908, 542. Vergl. auch die voranstehende Mitteilung.

Das Chlorid der Carbomethoxy-*p*-oxybenzoesäure $\text{CH}_3\text{CO}_2\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COCl}$ läßt sich mit Glykokollester kombinieren, und der hierbei entstehende Ester



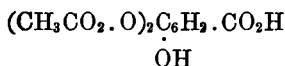
wird durch Verseifung in *p*-Oxy-hippursäure (*p*-Oxy-benzursäure)



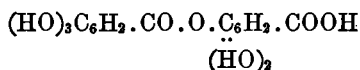
verwandelt.

Ferner reagiert das Chlorid der Tricarbomethoxy-gallussäure, $(\text{CH}_3\text{CO}_2\cdot\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{COCl}$, leicht auf eine alkalische Lösung von *p*-Oxybenzoesäure, und das hierbei entstehende Produkt läßt sich durch vorsichtige Verseifung in einen krystallisierten Körper umwandeln, den ich als den Ester von Gallussäure und *p*-Oxybenzoesäure mit folgender Strukturformel: $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$ ansehe und dementsprechend Galloyl-*p*-oxybenzoesäure¹⁾ nenne.

Die Tricarbomethoxygallussäure kann auch durch partielle Verseifung in Dicarbomethoxy-gallussäure,



verwandelt werden. Bringt man diese in alkalischer Lösung mit dem Chlorid der Tricarbomethoxygallussäure zusammen, so resultiert ein amorphes Gemisch, in welchem ich erhebliche Mengen von Pentacarbomethoxydigallussäure vermute. Wird es vorsichtig verseift, so entsteht neben Gallussäure eine Säure, die Leimlösung fällt und die ich für Digallussäure von der Formel



halte, die sich aber von den bisher unter diesem Namen beschriebenen amorphen Substanzen²⁾ in vorteilhafter Weise durch ihre Krystallisationsfähigkeit unterscheidet. Leider ist mir ihre Trennung von der Gallussäure noch nicht vollständig gelungen, so daß die Analysen keine befriedigenden Resultate gaben.

¹⁾ Der Name »Galloyl« für das Radikal der Gallussäure $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CO}$ scheint mir richtiger gebildet, als die in der Literatur zuweilen vorkommende Bezeichnung »Gallyl«, die man für das Alkoholradikal $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CH}_2$ reservieren sollte.

²⁾ H. Schiff, Ann. d. Chem. 170, 43 [1873], und diese Berichte 12, 33 [1879]; P. Walden, diese Berichte 31, 3167 [1898]; C. Böttinger, diese Berichte 17, 1475 [1884].

Man sieht aus diesen kurzen Angaben, daß hier der Synthese von Derivaten der Phenolcarbonsäuren ein weites Feld eröffnet ist, dessen Bearbeitung ich mir für einige Zeit vorbehalten möchte.

Mit Versuchen, die Methode auf die aliphatischen Oxysäuren zu übertragen, bin ich ebenfalls beschäftigt.

Carbalkyloxyverbindungen der freien Phenolcarbonsäuren scheinen bisher nicht dargestellt zu sein. Wohl aber sind verschiedene Ester der Carbalkyloxysalicylsäure, z. B. sog. methylkohlen-saures Äthylsalicylat, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO}_2C_2H_5 \\ \text{O.COOC}_2H_5 \end{matrix}$, bekannt, die durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf die Salicylsäureester gewonnen wurden¹⁾. Aber sie lassen sich nicht verseifen, ohne daß die Carbalkyloxygruppe zerstört wird. Die von mir benutzte Methode, Carbomethoxyverbindungen durch Einwirkung von Chlorkohlensäuremethylester auf die alkalische Lösung der Phenolcarbonsäuren darzustellen, ist leicht ausführbar bei der *p*-Oxybenzoe-, Protocatechu-, Gallus- und Vainillinsäure. Dagegen habe ich Schwierigkeiten bei der Salicylsäure gefunden, denn hier verläuft die Synthese so unvollkommen, daß es mir bisher noch nicht gelungen ist, die Carbomethoxyverbindung von unveränderter Salicylsäure zu trennen. Offenbar hängt das zusammen mit der Orthostellung des Hydroxyls, bzw. der besonderen Struktur der Salicylsäure, die sich auch in manchen anderen Reaktionen kund gibt. Bei den Salicylsäureestern fällt diese Schwierigkeit offenbar fort, wie die im zuvor erwähnten D. R. P. 58129 angeführten Resultate beweisen.

p-Carbomethoxy-oxybenzoesäure, $CH_3OOC.O.C_6H_4.COOH$.

Zu einer gut gekühlten Lösung von 5 g *p*-Oxybenzoesäure in 64 ccm *n*-Natronlauge (2 Mol.) gibt man unter starkem Schütteln 3.8 g chlorkohlensaures Methyl (1.1 Mol.) in 2–3 Portionen. Der größte Teil des Chlorids verschwindet sofort. Der Überschuß wird nur sehr langsam verseift, wie an dem lang bleibenden, stechenden Geruch zu erkennen ist. Man säuert sofort mit verdünnter Salzsäure an. Der voluminöse weiße Niederschlag wird scharf abgesaugt und auf Ton getrocknet. Zur Reinigung löst man in Aceton und fügt heißes Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzu. Beim langsamen Abkühlen scheiden sich farblose, feine Nadelchen aus, die schließlich die ganze Flüssigkeit breiartig erfüllen. Die Ausbeute an reinem Produkt ist nahezu quantitativ.

¹⁾ D. R. P. 58129 und Zusätze. Vergl. Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation III, 853.

Die im Vakuumexsiccator getrocknete Substanz verlor bei 110° nicht an Gewicht.

0.1801 g Subst.: 0.3648 g CO₂, 0.0687 g H₂O.

C₉H₈O₅ (196.06). Ber. C 55.09, H 4.11.

Gef. » 55.24, » 4.27.

Die Säure läßt sich in methylalkoholisch-wäßriger Lösung oder in Aceton und Wasser mit Phenolphthalein als Indicator gut titrieren und ist einbasisch.

0.2458 g Subst. verbrauchten 12.45 ccm $\frac{1}{10}$ NaOH.

Ber. 12.54 ccm.

Sie gibt mit Eisenchlorid keine Braunfärbung, auch nicht mit Millons Reagens beim Erwärmen die Rotfärbung der freien *p*-Oxybenzoesäure. Sie ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Essigester, Chloroform, ziemlich leicht auch in Benzol, sehr schwer dagegen in Wasser und fast unlöslich in Ligroin.

Beim Erhitzen im Capillarrohr schmilzt sie bei 179° (korr.) zu einer klaren Flüssigkeit, nachdem schon einige Grade vorher Sinterung eingetreten ist.

Die Carbomethoxygruppe wird außerordentlich leicht abgespalten. Löst man die Säure kalt in überschüssiger *n*-Natronlauge und säuert an, so findet stürmische Kohlensäureentwicklung statt, und *p*-Oxybenzoesäure scheidet sich krystallinisch ab.

p-Carbomethoxy-oxybenzoylchlorid, CH₃OOC.O.C₆H₄.COCl.

20 g Carbomethoxy-oxybenzoesäure, über Phosphorpentoxyd scharf getrocknet und fein zerrieben, werden in einem Kölbchen, das gegen Feuchtigkeit geschützt ist, mit 26.5 g schnell gepulvertem Phosphorpentachlorid (1 $\frac{1}{4}$ Mol.) durch Schütteln gut vermischt. Die Reaktion tritt schon in der Kälte unter Entwicklung von Salzsäuregas ein. Bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade schmilzt die Masse nach ganz kurzer Zeit zu einer klaren Flüssigkeit, die bei geringer Abkühlung zu farblosen, langen, radial angeordneten Nadeln erstarrt. Man verdampft den größten Teil des entstandenen Phosphoroxychlorids unter geringem Druck bei 25—35°, löst den Rückstand in der dreifachen Menge heißen, hochsiedenden Ligroins und filtriert vom überschüssigen Phosphorpentachlorid ab. Beim Abkühlen erhält man das Chlorid als farblose Krystallmasse in einer Ausbeute von mehr als 90 % der Theorie.

Es ist verhältnismäßig recht beständig, denn es verändert sich beim mehrstündigen Stehen an der Luft nicht merklich, und von Wasser, das es nur schwer benetzt, wird es erst beim Erwärmen gelöst.

Für die Titration des Chlors wurde eine abgewogene Menge durch Wasser unter Zusatz von etwas mehr als der berechneten Menge *n*-Natronlauge durch Erwärmen auf dem Wasserbade verseift.

0.1716 g verbrauchten 7.85 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

C₉H₇O₄Cl (214.5). Ber. Cl 16.53. Gef. Cl 16.22.

Es läßt sich unter 10—15 mm Druck unzersetzt destillieren. Beim Erhitzen im Capillarrohr schmilzt es nach vorheriger Sinterung bei 82—83° (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit. In den gebräuchlichen organischen Solvenzien ist es sehr leicht löslich. Löst man es in der 3—4-fachen Menge Alkohol unter Erwärmen und versetzt nach etwa 5 Minuten mit Wasser, so fällt ein dickes Öl aus, das allmählich fest wird. Die Substanz enthält kein Chlor mehr und löst sich nicht in kalter Sodalösung, ist also wahrscheinlich der Äthylester der *p*-Carbomethoxy-oxybenzoesäure.

p-Carbomethoxy-oxybenzoyl-glycinäthylester,



Zu einer gekühlten Lösung von 5.5 g Glykokollester ($\frac{2}{4}$ Mol.) in 30 ccm trockenem Äther gibt man allmählich im Laufe von 10 Minuten eine ätherische Lösung von 5 g *p*-Carbomethoxy-oxybenzoylchlorid (1 Mol.). Alsbald scheidet sich Glykokollesterchlorhydrat in weißen Kryställchen aus, die schließlich die ganze Flüssigkeit erfüllen. Man saugt sofort ab und wäscht mit Äther nach; aus dem Filtrat scheiden sich schon während der Filtration durch die Abkühlung farblose, glänzende Blättchen ab, die sich beim Stehen in einer Kältemischung stark vermehren. Den Rest gewinnt man am besten durch langsames Verdunsten des Äthers. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Für die Analyse wurde aus der 10-fachen Menge warmem Äther umgelöst. Der Ester löst sich zwar ziemlich leicht in warmem Äther, krystallisiert beim Stehen in einer Kältemischung aber zum größten Teil wieder aus. Er wurde im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet.

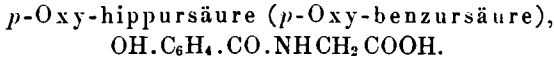
0.1647 g Sbst.: 0.3337 g CO₂, 0.0820 g H₂O. — 0.1907 g Sbst.: 8.5 ccm N (über 33 % KOH) (22°, 762 mm).

C₁₃H₁₅O₆N (281.12). Ber. C 55.49, H 5.38, N 4.98.

Gef. » 55.26, » 5.57, » 5.09.

Beim Erhitzen im Capillarrohr schmilzt der Ester nach vorheriger Sinterung bei 63° (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit. Er ist spielend leicht löslich in Benzol, Chloroform, Essigester, ebenso in Alkohol und Aceton, woraus er auf Zusatz von Wasser als bald krystallisierendes Öl ausfällt. Er wird auch von heißem Ligroin leicht aufgenommen, fällt beim Abkühlen zuerst ölig aus, wird aber beim

Reiben bald fest; aus Äther wird er durch Ligroin als bald erstarrendes Öl gefällt. Aus heißem Wasser, in dem er schwer löslich ist, krySTALLISIERT er in flockigen, feinen Nadelchen.



1.4 g des eben beschriebenen Esters wurden mit 20 ccm *n*-Natronlauge übergossen; beim Schütteln entstand in einigen Minuten eine klare, farblose Lösung; sie blieb zur Vollendung der Reaktion noch $\frac{1}{2}$ Stunde bei Zimmertemperatur stehen. Dann wurde mit 4 ccm 5-*n*. Salzsäure neutralisiert, wobei stürmische Kohlensäureentwicklung stattfand. Beim Reiben schieden sich bald weiße Krystalle ab, die nach einigem Stehen bei 0° abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen wurden. Die Ausbeute betrug 0.9 g oder 93 % der Theorie. Für die Analyse wurde aus der 20-fachen Menge heißem Wasser umkrystallisiert und bei 100° getrocknet.

0.1812 g Sbst.: 0.3664 g CO₂, 0.0789 g H₂O. — 0.1907 g Sbst.: 11.6 ccm N [über 33-proz. KOH] (20°, 767 mm).

C₉H₉O₄N (195.08). Ber. C 55.36, H 4.65, N 7.18.

Gef. » 55.15, » 4.87, » 7.05.

Die Substanz bildet farblose, dünne, glänzende Prismen. Beim Erhitzen im Capillarrohr schmilzt sie nach vorheriger Sinterung gegen 238° (korr. 240°) zu einer gelbroten Flüssigkeit, die sich bald unter Gasentwicklung und Dunkelrotfärbung zersetzt. Sie löst sich in heißem Alkohol ziemlich leicht und scheidet sich daraus beim Abkühlen als feinkrystallinisches Pulver wieder ab. Von heißem Aceton und Essigester wird sie nur schwer aufgenommen. Sie ist unlöslich in Äther, Benzol, Petroläther und Chloroform. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine schwache Braunfärbung; von Millons Reagens wird sie rot gefärbt.

Die Säure ist höchst wahrscheinlich identisch mit der *p*-Oxybenzursäure, die aus dem Harn eines Hundes nach Verfütterung von *p*-Oxybenzoesäure¹⁾ oder auch aus Menschenharn nach Genuß von hydro-*p*-cumarsaurem Natrium²⁾ isoliert wurde. Allerdings ist für die Verbindung von Schotten der etwas niedrigere Schmp. 228° (unkorr.) angegeben; da aber die Schmelzung unter Zersetzung stattfindet, so liegt die Differenz von etwa 10° innerhalb der Beobachtungsfehler.

Man kann mit dem *p*-Carbomethoxy-oxybenzoylchlorid auch in alkalischer Lösung Synthesen ausführen. So wurde bei der Kupplung

¹⁾ E. Baumann und E. Herter, Ztschr. f. physiol. Chem. 1, 260 [1877].

²⁾ C. Schotten, ebenda 7, 26 [1882].

von Glykokoll mit dem Chlorid (1 g), allerdings nur in einer Ausbeute von 0.5 g, ein Körper erhalten, der wahrscheinlich das gesuchte Carbomethoxy-*p*-oxybenzoylglycin ist; denn nach der Verseifung mittels *n*-Natronlauge schied sich beim Ansäuern unter stürmischer Kohlensäureentwicklung ein krystallinischer Körper ab, der sich nach Aussehen, Löslichkeitsverhältnissen und Schmelzpunkt als vollkommen identisch mit der eben beschriebenen Oxyhippursäure erwies.

Dicarbomethoxy-protocatechusäure, $[\text{CH}_3\text{OOC.O}]_2\text{C}_6\text{H}_3.\text{COOH}$.

Zu einer gut gekühlten Lösung von 5 g Protocatechusäure in 58 ccm *n*-Natronlauge (2 Mol.) gibt man 3 g chlorkohlensaures Methyl (1 Mol.), das beim Schütteln sehr schnell verschwindet. Nach Zusatz von 29 ccm *n*-Natronlauge (1 Mol.) fügt man nochmals 3 g Chlorid hinzu und schüttelt, bis es auch ganz verschwunden ist. Es ist wesentlich, die Natronlauge nicht von vornherein ganz, sondern in 2 Portionen zuzugeben, da sonst ein erheblicher Teil des Chlorkohlensäureesters in Kohlensäure verwandelt wird. Säuert man an, so scheidet sich ein voluminöser, farbloser und krystallinischer Niederschlag aus, der abgesaugt und auf Ton getrocknet wird. Die Ausbeute betrug 7.2 g oder 90 % der Theorie. Zur Reinigung wird die Menge in 30 ccm Aceton heiß gelöst, durch wenig Tierkohle geklärt und das Filtrat mit heißem Wasser bis zur eben verschwindenden Trübung versetzt. Beim Abkühlen erhält man dann einen dicken Brei farbloser, feiner Nadelchen, die für die Analyse bei 110° getrocknet wurden.

0.1670 g Stbst.: 0.3009 g CO₂, 0.0587 g H₂O.

C₁₁H₁₀O₈ (270.08). Ber. C 48.87, H 3.73.

Gef. » 49.14, » 3.93.

Die einbasische Säure wurde in einer Lösung von Aceton und Wasser mit Phenolphthalein als Indicator titriert.

0.2376 g Subst. verbrauchten 8.88 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH.

Ber. 8.80 ccm.

Mit Eisenchlorid gibt die wäßrige Lösung keine Färbung. Sie schmilzt bei 165—166° (korr.) zu einer klaren Flüssigkeit, nachdem schon einige Grade vorher Sinterung eingetreten ist. Sie ist sehr leicht löslich in kaltem Aceton und Essigester, etwas schwerer in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Ligroin. Von heißem Wasser wird sie ziemlich schwer aufgenommen.

Dicarbomethoxy-protocatechusäurechlorid,

$[\text{CH}_3\text{OOC.O}]_2\text{C}_6\text{H}_3.\text{COCl}$.

2 g Dicarbomethoxyprotocatechusäure, über Phosphorpentoxyd scharf getrocknet und fein zerrieben, werden mit 2 g schnell gepulvertem Phosphorpentachlorid (1¼ Mol.) in einem Kölbchen gut ver-

mischt, dann zuerst auf dem Wasserbade, schließlich noch einen Augenblick über freier Flamme erwärmt, bis die Masse zu einer klaren Flüssigkeit geschmolzen ist. Beim Abkühlen erstarrt sie sofort.

Nachdem das Phosphoroxychlorid im Vakuum verjagt ist, nimmt man den festen Rückstand mit etwa 30 Tln. heißen, hochsiedendem Ligroin auf und filtriert vom überschüssigen Phosphorpentachlorid. Beim Abkühlen kristallisiert das Chlorid in weißen Nadeln, die meist büschelförmig verwachsen sind. Die Ausbeute beträgt 90—95 % der Theorie.

Für die Titration des Chlors wurde die abgewogene Menge durch Wasser unter Zusatz von überschüssigem $\frac{1}{10}$ -AgNO₃ durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbade zersetzt und das überschüssige Silber nach dem Filtrieren und Erkalten zurücktitriert.

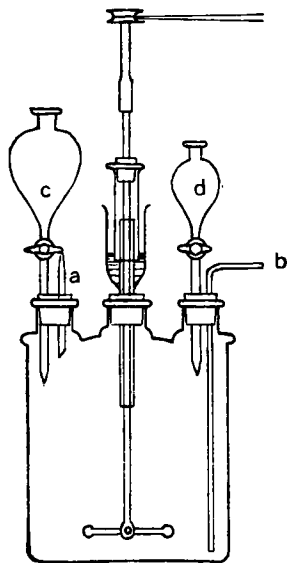
0.1896 g Sbst. verbrauchten 6.45 ccn $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

C₁₁H₉O₇Cl (288.52). Ber. Cl 12.29. Gef. Cl 12.06.

Das Chlorid schmilzt bei 118° (korr.), nachdem schon 2—3° vorher Sinterung eingetreten ist. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin, ist es leicht löslich.

Tricarbomethoxy-gallussäure, [CH₃ OOC.O]₃ C₆ H₂. COOH.

Da die alkalische Lösung der Gallussäure sich beim Schütteln mit Luft rasch oxydiert, so muß die Operation bei Ausschluß von Sauerstoff ausgeführt werden.



Man bringt deshalb 80 g Gallussäure in eine Woulfsche Flasche (s. nebenstehende Figur) und verdrängt die Luft durch einen ziemlich starken Wasserstoffstrom, der durch die Röhren *a* und *b* geht. Durch das Trichterrohr *c* läßt man hierauf 400—500 ccn kaltes Wasser und, nachdem durch Schütteln die Gallussäure gut aufgeschlämmt ist, 425.5 ccn stark gekühlte 2-*n*. Natronlauge (2 Mol.) zufließen; durch Rühren mittels der Turbine entsteht bald klare Lösung, die nur wenig dunkel gefärbt ist, wenn durch dauernde Zuleitung von Wasserstoff die Luft ganz ausgeschlossen ist. Unter guter Kühlung durch eine Kältemischung gibt man alsdann 44 g (36.3 ccn) chlorkohlensaures Methyl (1 $\frac{1}{10}$ Mol.) durch das Trichterrohr *d* allmählich und unter möglichst starkem Rühren zu. Das Chlorid verschwindet sehr schnell, und die durch das Öl getrübe Flüssigkeit wird wieder klar. Hierauf läßt man von neuem 425.5 ccn *n*-Natronlauge (1 Mol.) zufließen und allmählich

abermals 44 g Chlorid. Schließlich wiederholt man diese Operation noch einmal. Die ganze Reaktion dauert so ungefähr 15—20 Min. Die klare Lösung wird alsdann in ein Standgefäß gegossen und mit ca. 150 ccm 5-n. Salzsäure angesäuert. Es fällt ein schwach gefärbtes, zähes Öl aus, das namentlich nach dem Impfen sehr bald fest wird. Die Ausbeute beträgt 80—85 % der Theorie. Bei Anwendung kleinerer Mengen ist es nicht nötig, mit der Turbine zu rühren, sondern man schüttelt die Flasche nach jedesmaliger Zugabe des Chlorids stark mit der Hand. Die Ausbeute war bei kleineren Mengen und sorgfältigem Schütteln fast quantitativ.

Zur Reinigung löst man die Säure in der 4—6-fachen Menge Aceton oder Alkohol, schüttelt mit etwas Tierkohle, filtriert und fällt sie durch Zusatz von Wasser als bald krystallisierendes Öl. Sie bildet weiße, dünne Prismen, die meist zu dichten Büscheln verwachsen sind.

Für die Analyse wurde unter 15 mm Druck bei 100° getrocknet.

0.1932 g Sbst.: 0.3206 g CO₂, 0.0601 g H₂O.

C₁₃H₁₂O₁₁ (344.09). Ber. C 45.34, H 3.51.

Gef. » 45.26, » 3.48.

Die Säure beginnt bei ca. 130° zu sintern und schmilzt zwischen 136—141° (korr.) zu einer klaren Flüssigkeit.

Sie ist in Alkohol, Aceton, Essigäther, Chloroform und Äther auch in der Kälte leicht löslich, wird von heißem Benzol ebenfalls leicht aufgenommen, ist aber fast unlöslich in Ligroin. Sie schmilzt beim Erhitzen mit Wasser und löst sich dann allerdings ziemlich schwierig; beim Erkalten trübt sich die Lösung zuerst ölig, aber das Öl fängt bald an zu krystallisieren und bildet feine, vielfach büschelförmige Nadelchen. Löst man die Säure in heißem Wasser, kühlt rasch ab und versetzt die ölige Suspension mit einem Überschuß von Brom, so entsteht ein Bromprodukt, das nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt und mit schweflicher Säure fast farblos wird. Mit Eisenchlorid gibt die wäßrige Lösung keine Färbung, mit Kaliumcyanid färbt sie sich erst nach einigen Minuten rosarot, wahrscheinlich unter vorheriger Verseifung.

Beachtenswert ist das Verhalten der Säure gegen Pyridin. Sie bildet damit ein in Wasser leicht lösliches Salz, das aber durch überschüssige Base bald unter Kohlensäureentwicklung zersetzt wird, wie folgende Versuche zeigen:

1 g Tricarbomethoxygallussäure, die mit 5 ccm kaltem Wasser übergossen war, ging auf Zusatz von 0.5 g Pyridin beim Schütteln rasch in Lösung. Aber schon nach wenigen Minuten begann in der erst trübe gewordenen Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur die Abscheidung eines harzigen Niederschlages und später die regelmäßige Entwicklung von Kohlensäure, die viele Stunden andauerte. Als derselbe Versuch bei 65—70° angesetzt wurde, traten dieselben Erschei-

nungen, nur sehr viel rascher, ein, und die Menge Kohlensäure, die sich schon nach 1 Stde. entwickelt hatte, ließ darauf schließen, daß völlige Ablösung aller 3 Carbomethoxygruppen stattfindet. Das harzige Produkt, das aus der Lösung ausfällt, habe ich nicht näher untersucht.

Tricarbäthoxy-gallussäure, $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}\cdot\text{O}]_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{COOH}$.

Sie wurde in derselben Weise wie die Methylverbindung erhalten. Auf 80 g Gallussäure braucht man 3-mal 51 g (45 ccm) chlorkohlensaures Äthyl. Das beim Ansäuern gefällte Öl wurde erst nach mehrtägigem Stehen fest. Die Ausbeute an Rohprodukt war fast quantitativ. Zur Reinigung löst man es in Methylalkohol und versetzt mit heißem Wasser bis zur eben verschwindenden Trübung. Beim Abkühlen setzt sich ein Öl ab, das den größten Teil der Verunreinigungen mitreißt. Man filtriert und fügt hierauf viel kaltes Wasser hinzu. Es entsteht eine milchige Ausscheidung, die sich bei tagelangem Stehen in farblose, glänzende Blättchen verwandelt.

Für die Analyse wurde im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1967 g Sbst.: 0.3595 g CO_2 , 0.0826 g H_2O . — 0.2206 g Sbst. verbrauchten bei der Titration (Phenolphthalein) 5.78 ccm *n*-Natronlauge.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_{11}$ (386.14). Ber. C 49.72, H 4.70, 5.71 ccm *n*-Natronlauge.
Gef. » 49.85, » 4.70, 5.78 » »

Die Säure schmilzt nach vorheriger Sinterung bei 96—97° (korr.). Sie ist wie die Methylverbindung in den gewöhnlichen organischen Solvenzien sehr leicht löslich; auch von Ligroin wird sie in der Hitze aufgenommen; beim Abkühlen fällt sie wieder als Öl aus, das beim Reiben nach einiger Zeit fest wird.

Verseifung der Tricarbomethoxy-gallussäure.

Die Verseifung kann durch Erhitzen mit 20-prozentiger Salzsäure, ferner schon in der Kälte durch *n*-Alkali oder *n*-Ammoniak, bei längerem Stehen auch durch Sodalösung, bewirkt werden.

1 g Tricarbomethoxygallussäure wurde mit 20 ccm Salzsäure (20-proz.) 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht; die entstandene klare, schwach rosa gefärbte Lösung erstarrte beim Abkühlen zu einem Krystallbrei feiner Nadelchen (0.45 g). Sie enthielten kein Carbomethoxyl mehr, da die Lösung in Alkali beim Ansäuern keine Kohlensäure entwickelte, und zeigten alle Eigenschaften der Gallussäure.

Nach dem Umlösen aus der 15—20-fachen Menge heißem Wasser und Trocknen bei 125° gab die Verbrennung auf wasserfreie Gallussäure stimmende Zahlen.

0.1853 g Sbst.: 0.3334 g CO_2 , 0.0600 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$ (170.05). Ber. C 49.40, H 3.56.
Gef. » 49.07, » 3.62.

Löst man 1 g Tricarbomethoxygallussäure in 21 ccm *n*-Natronlauge (7 Mol.) bei Zimmertemperatur in einer Wasserstoffatmosphäre und läßt 15 Minuten stehen, so findet auf Zusatz von so viel Salzsäure, als der Natronlauge entspricht, starke Entwicklung von Kohlensäure statt, und man kann aus der Flüssigkeit leicht Gallussäure isolieren. Die Verseifung scheint unter diesen Umständen auch vollständig zu sein.

Löst man die Tricarbomethoxygallussäure in überschüssiger kalter Soda-lösung und säuert sofort an, so fällt sie unverändert aus, und zwar zunächst ölig, wird aber beim Reiben bald fest. Das Produkt besitzt unveränderten Schmelzpunkt und gibt keine Farbreaktionen. Läßt man aber die Lösung der Säure in überschüssigem Natriumcarbonat unter Luftabschluß etwa 2 Stunden bei 20—25° stehen, so bleibt sie beim Ansäuern klar, und man kann durch Einengen im Vakuum oder Ausäthern leicht Gallussäure isolieren.

Durch *n*-Ammoniak werden die Carbomethoxygruppen als Methylurethan ($\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$) abgespalten.

5 g Tricarbomethoxygallussäure blieben mit 102 ccm *n*-Ammoniak (7 Mol.) 2 Stunden bei Zimmertemperatur (22°) unter Durchleiten von Wasserstoff stehen. Die Lösung wurde hierauf im Vakuum bis zur Trockne abgedampft und der Rückstand mehrmals ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein farbloses Öl zurück, das beim Abkühlen sehr bald zu großen, farblosen Krystallen erstarrte, die für die Analyse aus Äther umkrystallisiert und im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet wurden.

0.1563 g Sbst.: 0.1845 g CO_2 , 0.0949 g H_2O .

$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ (75.05). Ber. C 31.98, H 6.71.

Gef. » 32.19, » 6.79.

Für die folgende Analyse diente ein Präparat, das noch destilliert war, und welches auch durch Schmelzpunkt und Siedepunkt charakterisiert wurde.

0.1528 g Sbst.: 0.1790 g CO_2 , 0.0948 g H_2O .

Gef. C 31.95, H 6.94.

Partielle Verseifung der Tricarbomethoxygallussäure.

Man löst 20 g Tricarbomethoxygallussäure in einer Wasserstoffatmosphäre (Woulfsche Flasche) in 116.3 ccm *n*-Natronlauge (2 Mol.) und läßt die klare Lösung 1 Stunde bei 20° unter Durchleiten von Wasserstoff stehen. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure scheidet sich unter lebhafter Kohlensäureentwicklung ein dickes Öl aus. Es wird ausgeäthert und der Äther verdampft. Das zurückbleibende, hellbraune Öl verreibt man mit Ligroin; es wird allmählich fest, schneller, wenn man impft. Die Ausbeute betrug 15 g oder 90% der Theorie. Zur Reinigung krystallisiert man es aus der 2—3-fachen Menge heißem Wasser um.

Für die Analyse war bei 100° unter 10—15 mm Druck getrocknet worden.

0.1766 g Sbst.: 0.2987 g CO₂, 0.0572 g H₂O. — 0.1520 g Sbst.: 0.2564 g CO₂, 0.0494 g H₂O.

C₁₁H₁₀O₉ (286.08). Ber. C 46.14, H 3.52
Gef. » 46.13, 46.01, » 3.62, 3.64.

Die Säure schmilzt bei 160° (korr.) zu einer farblosen, klaren Flüssigkeit, nachdem einige Grade vorher Sinterung eingetreten ist. Sie bildet mikroskopische Krystalle, welche die Form einer Bikonvexlinse haben.

Sie löst sich leicht in Äther, Alkohol, Aceton, Essigester auch in der Kälte, sehr schwer in Chloroform und Benzol und fast garnicht in Ligroin. Die wäßrige Lösung färbt sich durch Eisenchlorid dunkelgrün; mit Cyankaliumlösung tritt erst ganz allmählich Rotfärbung ein.

Welches von den 3 Carbomethoxylen durch die partielle Verseifung abgespalten wird, kann ich nicht sicher sagen. Da aber Graebe und Martz¹⁾ nachgewiesen haben, daß aus der Trimethylgallussäure zuerst das in *p*-Stellung befindliche Methyl losgelöst wird, so kann man wenigstens vermuten, daß im vorliegenden Falle das Gleiche stattfindet.

Tricarbomethoxy-galloylchlorid, [CH₃.OOC.O]₃C₆H₂.COCl.

50 g scharf getrocknete und fein zerriebene Tricarbomethoxygallussäure werden mit 38 g (1¼ Mol.) rasch gepulvertem Phosphor-pentachlorid in einem Kölbchen bei Ausschluß feuchter Luft durch Schütteln gut vermischt. Unter starker Salzsäureentwicklung tritt die Reaktion schon in der Kälte ein. Die Masse wird bald klebrig und verwandelt sich schließlich in einen leichtbeweglichen Brei. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade entsteht ein klares, schwach braunes Öl, während etwas Phosphor-pentachlorid unverändert bleibt. Man verjagt das Phosphoroxychlorid unter geringem Druck zunächst bei Zimmertemperatur, schließlich bei einer Badtemperatur von 40—50°, unter Vorschaltung einer durch eine Kältemischung gekühlten Vorlage. Der Rückstand ist zum größten Teil fest und kristallisiert. Er wird in etwa der halben Menge trockenem Chloroform heiß gelöst und die von etwas Phosphor-pentachlorid abfiltrierte Flüssigkeit durch Petroläther gefällt. Das anfangs abgeschiedene Öl wird beim Abkühlen bald fest. Die Masse wird abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und im Vakuumexsiccator über Phosphor-pentoxyd getrocknet. Die Ausbeute betrug 50 g oder 94% der Theorie.

Zur Reinigung wird es nochmals in Chloroform gelöst, mit Tierkohle aufgekocht, filtriert und durch Petroläther gefällt. Aus viel heißem, hochsiedendem Ligroin erhält man es in langen Nadeln. Für die Chlorbestimmung

¹⁾ Diese Berichte **36**, 217 [1903].

wurde die abgewogene Menge durch Wasser unter Zusatz von überschüssiger, gemessener $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung unter Erwärmen auf dem Wasserbade zersetzt. Nach dem Abkühlen wurde in dem Filtrat das überschüssige Silber mittels Rhodanammonium zurücktitriert.

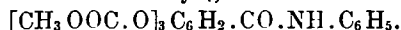
0.2462 g Sbst.: 6.7 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

C₁₃H₁₁O₁₀Cl (362.53). Ber. Cl 9.78. Gef. Cl 9.65.

Das Chlorid schmilzt bei 86° (korr.) zu einer klaren Flüssigkeit, nachdem schon einige Grade vorher Sinterung eingetreten ist. Es ist sehr leicht löslich in kaltem Aceton, Essigester und Chloroform. Von kaltem, trockenem Äther verlangt es ungefähr die 20-fache Menge zur Lösung; in heißem Ligroin ist es ziemlich schwer löslich.

Das Chlorid reagiert mit Dimethylanilin beim längeren Erhitzen auf dem Wasserbade unter Bildung einer zähen Masse, die anfangs blauviolett gefärbt ist, aber beim Waschen mit Wasser und kalter, verdünnter Salzsäure fast farblos wird. In ätherischer Lösung gibt das Chlorid beim Einleiten von Ammoniak sofort einen weißen Niederschlag, der in Wasser leicht löslich ist.

Tricarbo-methoxy-gallussäureanilid,



Suspendiert man 1 g Tricarbo-methoxygalloylchlorid in etwas trockenem Äther und fügt dann 1 g Anilin (4 Mol.) hinzu, so findet unter mäßiger Erwärmung die Umsetzung statt. Um sie zu vervollständigen, läßt man unter zeitweisem Schütteln etwa $\frac{1}{2}$ Stunde stehen. Dann wird die Masse abgesaugt und mit etwas Äther gewaschen. Um das überschüssige Anilin und sein Hydrochlorid zu entfernen, wird sie mit Wasser und einigen Tropfen verdünnter Salzsäure verrieben, wieder abgesaugt, mit ganz verdünnter Salzsäure und schließlich mit kaltem Wasser gewaschen. Zur völligen Reinigung wird aus etwa 35 ccm heißem Alkohol umkrystallisiert. Das Anilid bildet dann kleine, häufig an beiden Enden zugespitzte Nadelchen, die meist zu dichten Büscheln verwachsen sind.

Die für die Analyse im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknete Substanz verlor bei 110° nicht an Gewicht.

0.1734 g Sbst.: 0.3475 g CO₂, 0.0671 g H₂O. — 0.1850 g Sbst.: 5.6 ccm N (über 33-proz. KOH) [26°, 762 mm].

C₁₉H₁₇O₁₀N (419.14). Ber. C 54.40, H 4.09, N 3.34.

Gef. » 54.65, » 4.32, » 3.30.

Das Anilid schmilzt nach vorheriger Sinterung bei 175—176° (korr.) zu einer klaren Flüssigkeit. Es löst sich leicht in Aceton und wird daraus durch Wasser krystallinisch gefällt. In heißem Wasser ist es sehr schwer löslich, ziemlich schwer auch in Alkohol, leicht in heißem Essigäther und Chloroform, fast unlöslich in Äther. Von Benzol wird es nicht sehr leicht aufgenommen und krystallisiert beim Abkühlen langsam in langen Nadeln wieder aus.

Tricarbomethoxygalloyl-*p*-oxybenzoesäure,
 $[\text{CH}_2 \text{ OOC} \cdot \text{O}]_3 \text{C}_6 \text{H}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{COOH}$.

Zu einer stark gekühlten Lösung von 5 g *p*-Oxybenzoesäure in 32 ccm *n*-Natronlauge (1 Mol.) und etwas Wasser gibt man im Laufe von $\frac{1}{2}$ —1 Stunde, abwechselnd in je 6 Portionen, 10 g Tricarbomethoxygalloylchlorid, das in 300 ccm trockenem Äther gelöst ist, und 27.6 ccm *n*-Natronlauge (1 Mol.) unter anhaltendem starkem Schütteln. Nach beendigter Reaktion wird durch verdünnte Salzsäure angesäuert, die ausgeschiedene harzige Masse mit ziemlich viel Äther aufgenommen und der filtrierte Auszug verdampft. Verreibt man das zurückbleibende Öl mit Petroläther, so wird es namentlich beim Impfen gewöhnlich bald fest. Zuweilen ist hierzu aber längeres Stehen (12 Stunden) nötig. Zur Reinigung laugt man die feste Masse mit der 3—4-fachen Menge eiskaltem Alkohol aus, saugt ab, löst dann in Aceton und fällt mit Wasser. Das ausgeschiedene Öl krystallisiert sehr bald.

Für die Verbrennung wurde bei 100° unter 10—15 mm Druck getrocknet.

0.1546 g Sbst.: 0.2918 g CO₂, 0.0532 g H₂O. — 0.1244 g Sbst.: 0.2348 g CO₂, 0.0386 g H₂O.

$\text{C}_{20} \text{H}_{16} \text{O}_{13}$ (464.12). Ber. C 51.71, H 3.47.
 Gef. » 51.48, 51.48, » 3.85, 3.47.

Die Säure schmilzt nach vorheriger Sinterung bei 165° (korr.) zu einer klaren Flüssigkeit. Sie bildet dünne, zu dichten Büscheln verwachsene Prismen. Die krystallisierte Substanz ist in Äther schwer löslich. Beim raschen Verdampfen der Lösung bleibt sie zunächst wieder als sirupöse, ziemlich leicht lösliche Masse zurück, die aber bald in den krystallinischen Zustand übergeht und dann wieder in Äther schwer löslich ist. Sie ist in heißem Wasser schwer löslich, ziemlich schwer in eiskaltem Alkohol, sehr leicht in kaltem Aceton, leicht auch in Essigester und Chloroform.

Galloyl-*p*-oxybenzoesäure,
 $(\text{OH})_3 \text{C}_6 \text{H}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{COOH}$.

Für die Verseifung kann das rohe Kupplungsprodukt des Tricarbomethoxygalloylchlorids mit *p*-Oxybenzoesäure direkt benutzt werden. 5 g Rohprodukt werden durch Schütteln mit 76 ccm *n*-Ammoniak (7 Mol.) unter Luftabschluß zur Lösung gebracht und unter Durchleiten von Wasserstoff 2 Stunden bei Zimmertemperatur (20—22°) aufbewahrt. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure fällt ein voluminöser, weißer Niederschlag aus, der scharf abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird. Die Ausbeute betrug 1.8 g oder etwa 60% der Theorie.

Zur Reinigung löst man das getrocknete Produkt heiß in der 20–30-fachen Menge eines Gemisches von 2 Teilen Aceton und 3 Teilen Wasser, kocht mit etwas Tierkohle auf, filtriert und läßt langsam abkühlen. Allmählich scheidet sich ein schweres, sandiges, glänzendes Krystallpulver ab, in dem man unter dem Mikroskop schräg abgeschnittene Tafeln erkennt.

Für die Analyse wurde unter 10–15 mm Druck bei 107° getrocknet.

0.1435 g Sbst.: 0.3049 g CO₂, 0.0491 g H₂O. — 0.1451 g Sbst.: 0.0464 g H₂O. — 0.1428 g Sbst.: 0.3022 g CO₂, 0.0458 g H₂O.

C₁₄H₁₀O₇ (290.08). Ber. C 57.92, H 3.47.

Gef. » 57.95, 57.72, » 3.83, 3.58, 3.59.

Für die Bestimmung des Krystallwassergehalts wurde die lufttrockne Substanz bei 107° im Vakuum (10–15 mm) zur Konstanz getrocknet. Die Zahlen schwanken etwas, stimmen aber ungefähr auf 1½ Mol. Wasser.

C₁₄H₁₀O₇ + 1½ H₂O. Ber. 8.52. Gef. 8.80, 9.1, 8.8, 8.8, 8.3.

Beim Erhitzen im Capillarrohr schmilzt sie gegen 260° (korr.) unter Schäumen und Schwarzfärbung. Sie löst sich sehr schwer in heißem Wasser, Benzol, Äther, nicht in Petroläther. Essigäther löst sie in der Hitze verhältnismäßig leicht. Sie ist leicht löslich in kaltem Alkohol und fällt daraus auf Zusatz von Wasser zunächst gallerartig aus, verwandelt sich aber sehr bald in Flocken von dünnen, an beiden Enden schräg abgeschnittenen Prismen. Sie löst sich ferner auch leicht in Aceton und wird daraus durch Wasser in Form gezackter Täfelchen oder dünner Prismen gefällt.

Die alkalische Lösung färbt sich an der Luft rasch braun. Auch mit Eisenchlorid und Cyankalium treten ähnliche Färbungen wie bei der Gallussäure ein.

Hydrolyse der Galloyl-*p*-oxybenzoesäure.

0.5 g wurden mit 7 ccm *n*-Natronlauge (4 Mol.) auf dem Wasserbade ½ Stunde im Wasserstoffstrom erwärmt, hierauf mit 7 ccm *n*-Salzsäure angesäuert. Die abgekühlte Lösung wurde fraktioniert ausgeäthert, zuerst 2-mal mit je 5 ccm, dann mit 10 ccm Äther. Die erste Fraktion hinterließ nach dem Verdampfen des Äthers 0.25 g Rückstand, der zum größten Teil aus *p*-Oxybenzoesäure bestand. Er wurde in der 20-fachen Menge heißem Wasser gelöst, mit sehr wenig Tierkohle aufgekocht, filtriert und dann rasch abgekühlt; die auskrystallisierende *p*-Oxybenzoesäure war rein. Sie gab mit Eisenchlorid keine Blaufärbung, besaß den richtigen Schmelzpunkt und lieferte nach dem Trocknen bei 100° unter 10–15 mm Druck folgende Zahlen:

0.1056 g Sbst.: 0.2345 g CO₂, 0.0446 g H₂O.

C₇H₆O₃ (138.05). Ber. C 60.85, H 4.38.

Gef. » 60.56, » 4.72.

Die letzten ätherischen Auszüge enthielten hauptsächlich Gallussäure, welche bei Gegenwart von *p*-Oxybenzoesäure in rechteckigen Tafeln, die meist

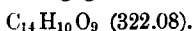
mit einander verwachsen sind, krystallisiert. Wird sie aus Wasser umgelöst, so erscheinen zunächst die charakteristischen langen Nadeln der Gallussäure, die sich aber bald in die Tafeln umwandeln. Ein absichtlich hergestelltes Gemisch von Gallus- und *p*-Oxybenzoesäure verhielt sich ebenso. Das Produkt gab schließlich alle Farbreaktionen der Gallussäure.

Digallussäure (?).

Die Kupplung des Tricarbomethoxygalloylchlorids mit der Dicarbomethoxygallussäure kann in der gewöhnlichen Weise ausgeführt werden, hat aber bisher noch zu keinem krystallisierten Produkt geführt. Zu der Lösung von 8 g Dicarbomethoxygallussäure (1 Mol.) in 28 ccm *n*-Natronlauge (1 Mol.), die in einer Kältemischung gekühlt war, wurde eine Lösung von 10 g Tricarbomethoxygalloylchlorid in 300 ccm trockenem Äther und 27.5 ccm *n*-Natronlauge (1 Mol.) abwechselnd in je 6 Portionen unter anhaltendem starken Schütteln im Laufe von $\frac{3}{4}$ Stunden zugegeben. Das Säurechlorid verschwand hierbei aus der ätherischen Lösung fast vollständig. Zum Schluß wurde die alkalische Lösung ohne Abtrennung des Äthers mit überschüssiger Salzsäure versetzt und die ausfallende Säure nach Zugabe von noch ungefähr der gleichen Menge Äther ausgeschüttelt; hierbei blieb nur eine kleine Menge eines Harzes ungelöst. Der filtrierte ätherische Auszug hinterließ beim Verdampfen ein dickes, bräunliches Öl, das beim Verreiben mit Ligroin zäh wurde und nach dem Abgießen des Ligroins, mit kaltem Wasser verrieben, 15 Stunden stehen blieb. Als es dann nach Entfernung des Wassers längere Zeit im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd aufbewahrt wurde, verwandelte es sich allmählich in eine feste, spröde Masse. Seine Menge betrug 14 g. Alle Krystallisationsversuche waren bisher vergeblich. Deshalb wurde das Rohprodukt direkt verseift. Zu dem Zweck wurden 13 g in 234 ccm *n*-Ammoniak (11 Mol.) in einer Wasserstoffatmosphäre gelöst und die Lösung 2 Stunden bei 20—22° im Wasserstoffstrom aufbewahrt. Auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure entstand jetzt keine Fällung mehr. Die gelbe, klare Lösung wurde deshalb wiederholt mit ziemlich viel Äther extrahiert. Beim Verdampfen des Äthers blieb ein bräunliches Öl, das beim Reiben allmählich zähe und im Vakuumexsiccator schließlich fest wurde. Die Ausbeute betrug 3 g. Fast die gleiche Menge konnte aus der sauren, wäßrigen Lösung, nachdem sie unter geringem Druck bei 40° rasch und stark eingengt war, durch wiederholtes Ausäthern isoliert werden. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt in ungefähr 5 Teilen warmem Wasser gelöst, mit Tierkohle aufgekocht und das Filtrat bei 0° der Krystallisation überlassen. Durch Wiederholung dieser Operation erhält man bald ein farbloses Präparat, das aus mikroskopi-

schen, dünnen, kurzen Prismen oder Nadeln besteht, die beim raschen Erhitzen im Capillarrohr gegen 275—280° unter lebhaftem Schäumen und Dunkelfärbung schmelzen. In warmem Wasser ist das Präparat ziemlich leicht löslich. Der Geschmack ist anfangs etwas bitter-sauer und adstringierend, später tritt ein anhaltender süßer Geschmack ein. Die wäßrige Lösung gibt mit Leimlösung eine ziemlich starke Fällung, was die Gallussäure bekanntlich nicht tut.

Leider haben die Analysen, für welche die Präparate verschiedener Darstellung unter 14 mm Druck über Phosphorpentoxyd bei 130° bis zum konstanten Gewicht getrocknet waren, kein entscheidendes Resultat gegeben.

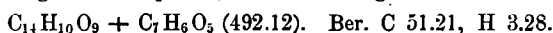


Ber. C 52.16,

H 3.13.

Gef. » 51.97, 50.93, 51.18, 50.89, 51.16, » 3.43, 3.60, 3.46, 3.39, 3.38.

Wie man sieht, ist nur einmal der Kohlenstoff in naher Übereinstimmung mit der Berechnung gefunden. In allen übrigen Fällen fehlt aber ungefähr 1% Kohlenstoff. Ich vermute, daß der Grund dafür eine Beimengung von Gallussäure ist, deren Anwesenheit man sich leicht erklären kann, da die verarbeitete Carbomethoxyverbindung sicherlich ein Gemisch war. Am besten würden die meisten Zahlen auf ein Gemisch von gleichen Molekülen Gallussäure und Digallussäure passen, wofür sich folgende Werte berechnen:



Ich lege auf diese Übereinstimmung aber keinen großen Wert, da sie zufällig sein kann.

Schließlich sage ich Hrn. Dr. Adolf Sonn, der mich bei diesen Versuchen eifrigst unterstützt hat, meinen besten Dank.

488. Emil Fischer und Helmuth Scheibler: Zur Kenntnis der Waldenschen Umkehrung. III. ¹⁾.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 11. August 1908.)

Während bei der Umwandlung der gewöhnlichen α -Aminosäuren in die Bromfettsäuren und deren Rückverwandlung in Aminoverbindungen eine Umkehrung der Konfiguration stattfindet, zeigt das Valin (α -Amino-isovaleriansäure) ein abweichendes Verhalten, denn seine optische Eigenschaft wird bei dieser doppelten Transformation nicht

¹⁾ Vergl. früh. Mitteilungen, diese Berichte 40, 489 [1907]; 41, 889 [1908].