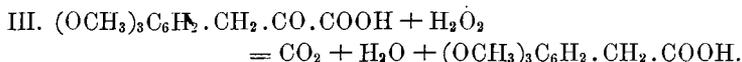
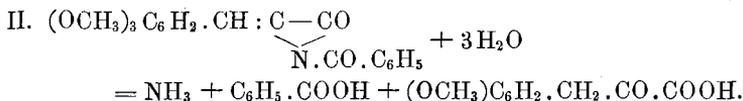
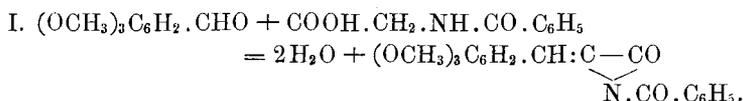


573. F. Mauthner: Die Synthese der Trimethyl-homogallussäure (Methyl-iridinsäure).

(Eingegangen am 14. Oktober 1908.)

Beim oxydativen Abbau verschiedener Pflanzenstoffe ist man wiederholt Verbindungen begegnet, die sich von der Homogallussäure ableiten. So haben G. de Laire und F. Tiemann¹⁾ bei der Spaltung des Iridins, des Glykosids der Veilchenwurzel, die Iridinsäure erhalten, welche sie als Dimethyläther der Homogallussäure erkannten. Durch weitere Alkylierung der Iridinsäure stellten sie auch die Methyliridinsäure, den Trimethyläther der Homogallussäure, dar. Vor kurzem erhielt F. W. Semmler²⁾ beim Abbau des Elicicins nach der Ozonmethode die Trimethyl-homogallussäure.

Vor einiger Zeit kündigte ich Versuche an³⁾, welche die Synthese der Methyliridinsäure bezweckten und dieses Ziel konnte auch auf nachfolgendem Wege erreicht werden. Der als Ausgangsmaterial dienende Trimethyl-gallusaldehyd⁴⁾ wurde nach dem Verfahren von E. Erlenmeyer jun.⁵⁾ durch Kondensation mit Hippursäure in das Trimethoxy-(α)-benzoyl-imino-zimtsäure-anhydrid (I) übergeführt. Letztere Verbindung lieferte bei der hydrolytischen Spaltung mittels verdünntem Alkali die Trimethoxy-phenyl-brenztraubensäure (II). Läßt man die alkalische Lösung der Trimethoxy-phenyl-brenztraubensäure mit Wasserstoffsperoxyd bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so wird die Carbonylgruppe in Form von Kohlensäure eliminiert und man erhält die Trimethyl-homogallussäure (III). Der Gang der Synthese wird durch folgende Gleichungen veranschaulicht:



Das synthetische Produkt erwies sich identisch mit der Methyl-iridinsäure von de Laire und Tiemann; hiernach ist dessen Konstitution auch durch die Synthese bestätigt.

¹⁾ Diese Berichte **26**, 2018 [1893].

²⁾ Diese Berichte **41**, 1919 [1908].

³⁾ Diese Berichte **41**, 920 [1908].

⁴⁾ loc. cit.

⁵⁾ Ann. d. Chem. **271**, 164 [1892].

Experimenteller Teil.

3.4.5-Trimethoxy-(α)-benzoyl-imino-zimtsäure-anhydrid.

3 g Trimethyl-gallusaldehyd, 4.5 g Hippursäure und 1.5 g wasserfreies Natriumacetat werden innig mit einander verrieben und mit 8 ccm Essigsäureanhydrid am Wasserbade $1\frac{1}{2}$ Stunden lang erwärmt. Die gelb gefärbte Reaktionsflüssigkeit wird nach dem völligen Erkalten von dem in Nadeln sich ausscheidenden Kondensationsprodukt abgesaugt und auf dem Tonteller getrocknet. Ausbeute 4.4 g. Aus viel siedendem Ligroin umkrystallisiert, bildet es gelbe Nadeln, die unter vorherigem Erweichen bei $165-166^\circ$ schmelzen.

Für die Darstellung der Analysensubstanz wurde das Rohprodukt zunächst zur Entfernung von einer geringen Menge eines öligen Nebenprodukts mit viel Wasser mehrmals ausgekocht und dann aus heißem Ligroin umkrystallisiert. Schmp. $165-166^\circ$.

0.1674 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.4119 g CO_2 , 0.0763 g H_2O . — 0.1896 g Sbst.: 7.0 ccm N (20° , 769 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}$. Ber. C 67.25, H 5.01, N 4.12.
Gef. » 67.07, » 5.06, » 4.29.

Das Kondensationsprodukt ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. In heißem Ligroin löst es sich schwerer; in Petroläther ist es unlöslich. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt es mit rotgelber Farbe auf.

3.4.5-Trimethoxy-phenyl-brenztraubensäure.

Die Spaltung des vorher beschriebenen Kondensationsprodukts erfolgt sehr glatt durch kurzes Erhitzen mit verdünntem Alkali, und die Trennung von der gleichzeitig sich bildenden Benzoesäure geschieht am einfachsten durch Sublimation am Wasserbade.

2 g des Trimethoxy-(α)-benzoyl-imino-zimtsäureanhydrids werden mit einer Lösung von 1 g Natriumhydroxyd in 6 ccm Wasser $\frac{3}{4}$ Stunden lang am Rückflußkühler erwärmt. Die völlig erkalte Lösung wird unter guter Kühlung mit verdünnter Salzsäure angesäuert, einige Stunden stehen gelassen, dann abgesaugt und mit wenig Wasser ausgewaschen. Aus der Mutterlange scheiden sich beim Stehenlassen über Nacht noch 0.4 g der Phenylbrenztraubensäure ab, welche besonders rein ist und fast keine Benzoesäure mehr enthält. Das Rohprodukt von der ersten Ausscheidung wird zur Entfernung der Benzoesäure auf einer flachen Schale ausgebreitet und auf dem Wasserbade erwärmt. Nach 1 Stunde wird die sublimierte Benzoesäure von der Oberfläche entfernt. Der Rückstand wird mit dem Pistill fein verrieben und nochmals aufs Wasserbad gestellt, wobei auch die letzten Anteile der Benzoesäure absublimentieren und leicht entfernt werden können. Das so gewonnene Produkt (0.9 g) wird aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert.

0.1313 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.2731 g CO₂, 0.0637 g H₂O.

C₁₂H₁₄O₆. Ber. C 56.69, H 5.51.

Gef. » 56.72, » 5.39.

Die Trimethoxy-phenyl-brenztraubensäure krystallisiert aus Benzol und Ligroin in farblosen Nadeln, die bei 167—168° schmelzen. Die Säure ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich dagegen in Ligroin und Petroläther.

Zur weiteren Charakterisierung wurden noch das Oxim und das Chinoxalinderivat dargestellt.

Das Oxim erhält man durch Lösen von 1 g der Säure in einer Lösung von 1 g Natriumhydroxyd in 10 ccm Wasser und Versetzen mit einer Mischung von 1 g salzsaurem Hydroxylamin und 1 g calciniertem Natriumcarbonat in wenig Wasser. Nach zweitägigem Stehen der Reaktionsmasse bei gewöhnlicher Temperatur wird die Lösung mit verdünnter Salzsäure unter Kühlung angesäuert und das hierbei ausfallende Oxim abgesaugt. Ausbeute 0.9 g. Aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert, bildet es farblose Nadeln, die bei 155—156° schmelzen.

0.1356 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.2655 g CO₂, 0.0698 g H₂O. —
0.1793 g Sbst.: 7.9 ccm N (22°, 759 mm).

C₁₂H₁₅O₆N. Ber. C 53.53, H 5.57, N 5.20.

Gef. » 53.39, » 5.71, » 5.00.

Das Oxim ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, dagegen fast unlöslich in Ligroin.

Zur Darstellung des α -Trimethoxybenzyl- β -chinoxalons wurde 1 g der Säure in 15 ccm 50-proz. Alkohol gelöst und mit einer wäßrigen Lösung von 1 g salzsaurem *o*-Phenylendiamin versetzt. Die Reaktionsflüssigkeit erhitzt man dann $\frac{1}{4}$ Stunde lang zum Sieden, bis der größte Teil des Alkohols verjagt ist. Aus der eingeeengten Flüssigkeit krystallisiert beim Erkalten das Chinoxalinderivat in Nadeln aus. Das Kondensationsprodukt krystallisiert man dann aus Benzol und Ligroin um und erhält es so in farblosen Nadeln, die bei 196—197° schmelzen.

0.1563 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.3805 g CO₂, 0.0802 g H₂O. —
0.1685 g Sbst.: 12.9 ccm N (23°, 761 mm).

C₁₈H₁₈O₄N₂. Ber. C 66.25, H 5.52, N 8.64.

Gef. » 66.34, » 5.68, » 8.68.

Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Benzol und Eisessig, ist dagegen unlöslich in Ligroin und Petroläther.

Trimethyl-homogallussäure (Methyl-iridinsäure).

Die Überführung der Trimethoxy-phenyl-brenztraubensäure in die Trimethyl-homogallussäure erfolgt glatt durch Stehenlassen der alka-

lischen Lösung derselben mit Wasserstoffsperoxyd nach dem Verfahren von Holleman¹⁾.

1 g der Trimethoxy-phenyl-brenztraubensäure wurden mit 10 ccm Wasser übergossen und mit drei Tropfen einer 33-prozentigen Natronlauge in Lösung gebracht. Hierauf fügt man 2 ccm einer 10 volumprozentigen Wasserstoffsperoxydlösung hinzu und läßt die Reaktionsflüssigkeit 1 Tag lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Dann wird die Lösung unter Kühlung mit verdünnter Salzsäure angesäuert und öfter mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt die Säure als krystallinische Masse und wird dann aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert. Ausbeute 0.4 g.

0.1510 g Sbst. (im Vakuum getrocknet): 0.3240 g CO₂, 0.0836 g H₂O.

C₁₁H₁₄O₅. Ber. C 58.40, H 6.19.

Gef. » 58.51, » 6.15.

Die Säure schmilzt bei 119—120° und erweist sich in allen Eigenschaften identisch mit der Methyliridinsäure²⁾ von de Laire und Tiemann.

Ich beabsichtige des weiteren, obigen zuerst zur Überführung eines Aldehyds in die entsprechende Phenylessigsäure eingeschlagenen Weg auf seine allgemeine Anwendbarkeit zu prüfen mit besonderer Berücksichtigung der Pflanzensäuren. Das bisherige, zur Umwandlung eines Aldehyds in die zugehörige Phenylessigsäure befolgte Verfahren war umständlicher, indem man den Aldehyd zunächst zum Alkohol reduzierte. Die alkoholische Hydroxylgruppe ersetzte man dann durch Chlor, verwandelt mit Cyankalium ins Cyanid und verseifte schließlich.

Berlin, Chemisches Institut der Universität.

574. A. Reclaire: Beiträge zur Kenntnis der Hydrazone der Zuckerarten.

(Eingegangen am 16. Oktober 1908.)

Alberda van Ekenstein und Blanksma³⁾ beschrieben im Jahre 1903 die *para*-Nitrophenylhydrazone einer Reihe von Zuckerarten. Es ist von Wert, einerseits die Eigenschaften der *p*-Nitrophenylhydrazone der Zuckerarten durch eine erneute Untersuchung noch sicherer zu stellen, als es durch van Ekensteins Arbeit geschehen ist, weil diese Hydrazone zur Erkennung und Identifizierung mancher Zuckerarten benutzt werden, und andererseits mußte wertvoll sein, auch die Eigenschaften der Zuckerderivate der *ortho*- und

¹⁾ Rec. trav. chim. Pays-Bas 23, 169.

²⁾ loc. cit.

³⁾ Rec. trav. chim. 1903, 437.