

0.1138 g Sbst.: 0.3130 g CO₂, 0.0520 g H₂O.
 C₁₀H₈O₂. Ber. C 75.00, H 5.00.
 Gef. » 75.02, » 5.11.

o-Äthoxy-propionyl-acetophenon,
 C₆H₄(OC₂H₅).CO.CH₂.CO.C₂H₅.

Aus verdünntem Alkohol farblose Nadeln. Schmp. 46°. Durch Ferrichlorid wird die alkoholische Lösung tief rot gefärbt.

0.1554 g Sbst.: 0.4038 g CO₂, 0.100 g H₂O.
 C₁₃H₁₆O₃. Ber. C 70.90, H 7.27.
 Gef. » 70.87, » 7.20.

Die Überführung des β -Diketons in das 2-Äthyl-chromon (β -Äthylchromon) gelang uns nicht, wir erhielten nicht krystallisierbare Produkte.

Bern, Universitätslaboratorium.

157. Hugo Voswinckel und Fritz de Weerth: Über Gallocarbonsäure.

(Eingegangen am 10. April 1912.)

Zu gewissen synthetischen Versuchen bedurften wir einer mehrfach hydroxylierten Orthophthalsäure. Wir wandten uns daher der von C. Sennhofer und C. Brunner¹⁾ aufgefundenen Gallocarbonsäure zu.

Die von diesen Forschern zur Darstellung der Säure angewandte Methode: Erhitzen von Pyrogallol oder Gallussäure mit Ammoniumcarbonat in wäßriger Lösung auf 130°, liefert aber nur äußerst geringe Ausbeuten. Eine weitere Darstellungsmethode, auf welche C. Brunner an anderem Orte²⁾ hinweist: Erhitzen von Gallussäure und Ammoniumcarbonat in Glycerin auf 170° unter Zuleiten von Kohlensäure, ergibt nach Feist³⁾ Ausbeuten bis zu 70%, die wir aber nicht erreichen konnten.

Zu einer Ausbeute von 95—98 % der Theorie gelangt man nun, wie sich gezeigt hat, auf folgendem sehr einfachen Wege.

5 g krystallisierte Gallussäure (nicht entwässert) und 15 g Kaliumbicarbonat (oder auch Natriumbicarbonat), gepulvert

¹⁾ M. 1880, 468.

²⁾ A. 351, 324 [1907].

³⁾ Ar. 245, 618 [1907].

und durch Schütteln innig gemischt¹⁾, werden im geschlossenen Rohr 3—4 Stunden auf 150—160° erwärmt. Das äußerlich wenig veränderte Reaktionsgemisch, welches die Säure in Form eines schwer löslichen Kaliumsalzes enthält, wird in heißem Wasser gelöst und mit Salzsäure in der Wärme zersetzt, worauf sich die Säure beim Erkalten in langen, feinen, verfilzten, 3 Mol. Krystallwasser enthaltenden Nadeln abscheidet. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man sie in analysenreinem Zustand. Durch ihre zahlreichen charakteristischen Reaktionen, sowie durch ihr Verhalten beim Erhitzen im Capillarrohr — sie schmilzt nach einigem Sintern bei 140—150° sehr unscharf unter Zersetzung bei etwa 283° —, ihre Zusammensetzung und die Zusammensetzung ihres Kaliumsalzes erweist sie sich als identisch mit der Säure von Sennhofer und Brunner.

0.1725 g Subst. (getr. bei 105°): 0.2826 g CO₂, 0.0495 g H₂O.

C₈H₆O₇. Ber. C 44.86, H 2.80.

Gef. » 44.68, » 3.22.

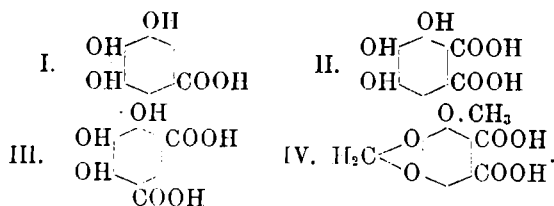
Das erwähnte, im Rohr gebildete Kaliumsalz geht durch Umkrystallisieren aus Wasser in das von Sennhofer und Brunner beschriebene, mit 2 Mol. Krystallwasser krystallisierende Salz über.

0.8170 g Subst., 0.0920 g Gew.-Abnahme bei 105°.

C₈H₄O₇K₂ + H₂O. Ber. H₂O 11.04. Gef. H₂O 11.26.

0.1170 g Subst. (getr. bei 105°): 0.0685 g K₂SO₄.

C₈H₄O₇K₂. Ber. K 26.96. Gef. K 26.30.



Sennhofer und Brunner fassen die Säure als 3.4.5-Phentriol-dimethylsäure-1.2, also als eine dreifach hydroxylierte *o*-Phthalsäure (Formel II) auf, was auf Grund ihrer Entstehung aus der Gallussäure zunächst auch berechtigt erscheint, wenn man für diese Säure die gebräuchliche Formel (I) annimmt. Die absolute Unmöglichkeit aber, ein inneres Anhydrid der Säure zu erhalten, hat uns zu der Ansicht geführt, daß nicht eine Trioxy-*ortho*- (Formel II), sondern eine Trioxy-*iso*-phthalsäure (Formel III) vorliegt.

¹⁾ Diese Art des Mischens, sowie der große Überschuß an Bicarbonat hat den Zweck, ein stärkeres Zusammenbacken des Reaktionsgemisches zu verhindern.

Auch Feist¹⁾, welcher unter den Abbauprodukten eines berberin-ähnlichen Bestandteiles der Columbarwurzel eine Trioxyphthalsäure resp. deren Trimethyläther fand und zum Vergleich die Gallocarbonsäure nach Brunner und Sennhofer darstellte, fand Unterschiede sowohl im Schmelzpunkt wie in der Krystallform der Trimethyläther der beiden Säuren, so daß er die Frage einer etwaigen Identität offen lassen mußte. Die Feistsche Säure ist ihrer Provenienz nach nun zweifellos eine dreifach hydroxylierte *o*-Phthalsäure, und kann die gefundene Differenz als für unsere Ansicht sprechend herangezogen werden, vorausgesetzt, daß man auch in der Feistschen Säure die Hydroxyle als benachbart annimmt (Formel II).

Eine weitere, der vorliegenden Säure nahestehende Substanz ist die von Roser²⁾ aufgefundene Kotarnsäure (Methyl-methylen-trioxy-*o*-phthalsäure) (Formel IV). Auch diese Säure ist ihrer Herkunft nach unzweifelhaft eine substituierte *o*-Phthalsäure. Leider hat Roser die freie Säure nicht dargestellt, sondern die Substanz direkt zur Gallussäure abgebaut. Immerhin wird erwähnt, daß die Kotarnsäure mit Leichtigkeit ein inneres Anhydrid bildet.

Versuche, die Säure mittels Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid zu anhydrieren, führten, der erwähnten Ansicht entsprechend, lediglich zu Acetaten resp. unter Abspaltung beider Carboxylgruppen zu Pyrogalloltriacetat. Dabei wurde die Beobachtung gemacht, daß die Säure sich nur sehr schwer acetylieren läßt, und daß eine vollständige Acetylierung überhaupt nicht gelingt.

Einen ähnlichen Widerstand setzt die Säure nach den Beobachtungen von Sennhofer und Brunner, sowie auch von Feist der Methylierung entgegen. Letzterem gelang die vollständige Methylierung schließlich — nachdem sich so ziemlich alle gebräuchlichen Methylierungsmittel als unzulänglich erwiesen hatten — mittels Nitromethan, während die ersteren überhaupt nicht zum Ziele kamen³⁾.

Acetate der Gallocarbonsäure.

I. 2 g Gallocarbonsäure, 20 ccm Acetylchlorid und 10 ccm Phosphoroxycchlorid wurden am Rückflußkühler bis zur Lösung und dann weiter bis zur beginnenden Braunfärbung gekocht (etwa $\frac{3}{4}$ Stunden). Das in eine Schale gegossene Reaktionsprodukt, welches nach mehrstündigem Stehen krystallinisch erstarrte, wurde auf Ton getrocknet und aus Eisessig (Anal. I) umkrystallisiert, oder mit etwas kaltem

¹⁾ l. c.

²⁾ A. 254, 345.

³⁾ Vielleicht läßt sich zur Erklärung dieser Verhältnisse, sowie auch der auffallend starken Färbung der Ca- und Ba-Salze der Gallocarbonsäure die Möglichkeit einer Keto- oder Diketo-Form der Säure heranziehen.

Wasser gewaschen, getrocknet und aus Äther mit Ligroin (Anal. II) gefällt. Man erhält so im ersten Fall kleine Krystalltäfelchen, im zweiten ein schneeweißes, etwas hygroskopisches Krystallpulver. In beiden Fällen deutet die Analyse auf ein Monoacetat, welches $\frac{1}{2}$ Mol. Essigsäure enthält, das beim Trocknen bei 105° noch nicht abgegeben wird.

0.1723 g Subst.: 0.2912 g CO_2 , 0.0583 g H_2O . — 0.1708 g Subst.: 0.2884 g CO_2 , 0.0505 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_7(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}) + \frac{1}{2}\text{CH}_3\cdot\text{COOH}$. Ber. C 46.15, H 3.50.
Gef. » I. 46.09, II. 46.05, » 3.79, 3.29.

Um die Substanz frei von Krystallessigsäure darzustellen, wurde sie in kalter Soda gelöst, mit Salzsäure gefällt und so in Form mikroskopischer Prismen erhalten. Diese enthalten 1 Mol. Krystallwasser, welches sie bei 105° abgeben.

0.1838 g Subst.: 0.3112 g CO_2 , 0.0545 g H_2O . — 0.3310 g Subst.: 0.0215 g Gew.-Abnahme.

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_7(\text{C}_2\text{H}_2\text{O})$. Ber. C 46.89, H 3.13.

Gef. » 46.42, » 3.29.

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_7(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}) + \text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 6.57. Gef. H_2O 6.50.

II. 2 g Gallocarbonsäure, 2 g frisch geschmolzenes Kaliumacetat und 20 ccm Essigsäureanhydrid wurden am Rückflußkühler bis zur beginnenden Dunkelfärbung (etwa $\frac{1}{2}$ Stunde) gekocht, über Nacht in offener Schale stehen gelassen, mit Salzsäure, zwecks Zersetzung des gebildeten Kaliumsalzes, behandelt und mit Äther extrahiert. Der Ätherrückstand wurde aus Eisessig umkrystallisiert und ergab so kleine Krystalltäfelchen. Auch diese enthalten, bei 105° getrocknet, noch $\frac{1}{2}$ Mol. Essigsäure. Die Analysenzahlen deuten auf ein Diacetat hin.

0.1714 g Subst.: 0.2975 g CO_2 , 0.0547 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_7(\text{C}_2\text{H}_2\text{O})_2 + \frac{1}{2}\text{CH}_3\cdot\text{COOH}$. Ber. C 47.59, H 3.66.

Gef. » 47.34, » 3.58.

III. Zu der gleichen Substanz gelangt man durch 8-stündiges Kochen von 2 g Gallocarbonsäure und 20 ccm Essigsäureanhydrid.

0.1871 g Subst.: 0.3246 g CO_2 , 0.0587 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_7(\text{C}_2\text{H}_2\text{O})_2 + \frac{1}{2}\text{CH}_3\cdot\text{COOH}$. Ber. C 47.59, H 3.66.

Gef. » 47.32, » 3.52.

Löst man nun auch diese Substanz in Soda und fällt mit Salzsäure, so erhält man feine Nadelchen, deren Analyse aber nicht, wie erwartet, auf ein Diacetat, sondern ebenfalls auf ein Monoacetat hindeuten.

0.1333 g Subst.: 0.2283 g CO_2 , 0.0397 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_7(\text{C}_2\text{H}_2\text{O})$. Ber. C 46.88, H 3.13.

Gef. » 46.71, » 3.31.

Im Capillarrohr erhitzt, erleiden diese Acetate, wie die Säure selbst, bei etwa 150° eine Veränderung, um sich dann erst weit über 300° vollständig zu zersetzen.

Pyrogallol-triacetat, $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O})_3 \text{C}_6\text{H}_3$. 1 g Gallocarbon-säure, 1 g Kaliumacetat (frisch geschmolzen) und 1 ccm Essigsäure-anhydrid wurden im Schwefelsäurebad auf 150—160° erhitzt. Es tritt Gasentwicklung ein, die nach etwa 1 Stunde aufhört. Die Schmelze wurde mit etwas salzsäurehaltigem Wasser und dann mit reinem Wasser ausgewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Die so erhaltenen Krystalle zeigen in Übereinstimmung mit dem bekannten Pyrogallol-triacetat den Schmp. 164°.

0.1756 g Subst.: 0.3708 g CO_2 , 0.0821 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6$. Ber. C 57.14, H 4.76.

Gef. » 57.51, » 5.24.

Berlin, Organisches Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule.

168. J. v. Braun, H. Deutsch und A. Schmatloch: Über neue Anwendungen der Grignardschen Reaktion.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 3. April 1912.)

Phenoxy-butylen, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$, welches aus dem δ -Phenoxy-butyljodid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{J}$, über das quartäre Ammoniumjodid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_2)_3 \cdot \text{J}$, und Hydroxyd, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_2)_3 \cdot \text{OH}$, erhalten werden kann¹⁾, läßt sich, wie wir kürzlich gezeigt haben²⁾, in 1.3.4-Tribrom-butan, $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH} \text{Br} \cdot \text{CH}_2 \text{Br}$, umwandeln, und dieses liefert mit Magnesium in trockenem Äther unter Verlust der benachbarten Bromatome die für weitere Synthesen verwertbare ungesättigte Magnesiumbromverbindung, $\text{BrMg} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$, ganz ähnlich wie das früher beschriebene, aus α -Pipicolin dargestellte 1.4.5-Tribrom-hexan³⁾, $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH} \text{Br} \cdot \text{CH} \text{Br} \cdot \text{CH}_2$, mit Magnesium in $\text{BrMg} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$, übergeht.

Daß auch die mannigfachen Homologen des Phenoxybutylens eine ganz entsprechende Umwandlung in Magnesiumderivate ungesättigter Bromide zulassen würden, hielten wir von vornherein für recht sicher, und wir haben uns daher zunächst der Frage zuge-

¹⁾ J. v. Braun, A. **382**, 1 [1911]. ²⁾ B. **44**, 3669 [1911].

³⁾ J. v. Braun und W. Sobeecki, B. **44**, 1039 [1911].