

1.5 g Quecksilberacetat wurden in wenig Wasser gelöst und nach Zusatz von 1 g Phenyl-acetyl-sulfid aufgekocht. Es schied sich ein weißer bis gelblicher Körper ab, der, nach Wasserzusatz filtriert, 1.4 g betrug. Eine weitere Menge davon wurde bei Neutralisation der gebildeten Essigsäure mit Lauge in unreinem Zustand gefällt. Der Körper zeigte, mehrmals aus Essigester umkrystallisiert, den Schmelzpunkt des Quecksilber phenylmercaptids.

0.1922 g Sbst.: 0.2169 g BaSO₄, 0.1062 g HgS.

C₁₂H₁₀S₂Hg. Ber. S 15.31, Hg 47.89. Gef. S 15.50, Hg 47.65.

27. K. Feist und W. Awe:

Über die Trimethyläther-gallocarbonsäure.

Aus d. Pharmazent.-chem. Institut d. Universität Göttingen.
(Eingegangen am 24. Dezember 1925.)

Der Schmelzpunkt der Trimethyläther-gallocarbonsäure war bei von verschiedenen Darstellungen stammenden Präparaten abweichend gefunden worden. Die zuerst aus Gallussäure¹⁾ gewonnene Verbindung schmolz bei 195°. Bei einer späteren²⁾ Darstellung aus Gallussäure zeigte die Verbindung einen Schmelzpunkt von 186–187° und, aus Pyrogallol-carbonsäure gewonnen, einen Schmelzpunkt von 176–177°.

Diese Zahlen änderten sich auch nach vielfachem Umkrystallisieren nicht, so daß an die Möglichkeit zweier isomerer Formen gedacht wurde. Die Arbeit mußte 1914, als die analytischen Daten nur unvollkommen vorlagen, abgebrochen werden. Es war infolgedessen gesagt worden: „Worauf die Verschiedenheit der Schmelzpunkte und deren Abweichung von der früher gefundenen Zahl (195°) beruht, bleibt noch zu ermitteln.“ Die Untersuchungen waren im Zusammenhang mit einer anderen Arbeit im Gange, als Hr. Prof. Prager, Redakteur der IV. Auflage von Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, die Anfrage richtete, ob eine der Schmelzpunktangaben jetzt als die richtige bezeichnet werden könne. Wir möchten daher heute über diese Versuche berichten.

Der Weg der Herstellung war der gleiche, wie er früher beschrieben wurde. Die vollständige Methylierung der Säuren ist nur mit Hilfe von Diazo-methan erreichbar. Dieses wurde, um Verunreinigungen auszuschließen, mit aller Sorgfalt rektifiziert (Dephlegmator). Die dabei zunächst erhaltenen Dimethylester der methylierten Säuren, die noch nicht beschrieben waren, wurden ebenfalls untersucht. Der Schmelzpunkt beider Ester lag bei 35–36° (korrigiert), ebenso ihr Misch-Schmelzpunkt. Die aus den Estern bereiteten freien Säuren wurden vielfach aus heißem Wasser, z. T. unter Zusatz von Tierkohle, umkrystallisiert und dann ihr Schmelzpunkt bestimmt. Er lag übereinstimmend und konstant bei 189–190° (korrigiert). Ihr Misch-Schmelzpunkt war der gleiche. Er kommt also dem der aus Gallussäure gewonnenen Trimethyläther-gallocarbonsäure³⁾ (186–187°, uncorr.)

¹⁾ K. Feist, Ar. 245, 620 [1907]

²⁾ K. Feist und G. Sandstede, Ar. 256, 28 [1918]

³⁾ Dieselben, Ar. 256, 30 [1918]

recht nahe. Völlige Übereinstimmung ergaben auch die analytischen Werte: Von dem Gemisch beider Ester (gleiche Teile) wurden eine Verbrennung und eine Methoxyl-Bestimmung, von jeder Säure je zwei Titrations und vom Gemisch beider Säuren (gleiche Teile) zwei Elementaranalysen und eine Methoxyl-Bestimmung ausgeführt. Es kann also keinem Zweifel unterliegen, daß unter den angegebenen Bedingungen die gleiche Gallocarbonsäure entsteht, gleichgültig, ob man von Gallussäure oder von Pyrogallol-carbonsäure ausgeht.

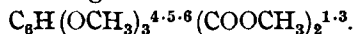
Es ist neuerdings gezeigt worden, daß die Art des Lösungsmittels den Schmelzpunkt der Acetyl-salicylsäure⁴⁾ zu ändern vermag. Die Trimethyläther-gallocarbonsäure wurde deshalb auch aus verd. Methylalkohol, Chloroform und verd. Aceton umgelöst. Es wurden folgende Schmelzpunkte (korr.) gefunden: aus Methylalkohol: 191⁰, aus Chloroform: 180⁰, aus Aceton: 191.5⁰. Geringe Abweichungen lagen also auch hier vor, zwei der früheren Angaben weichen aber zu stark davon ab. Da man für den zu niedrigen Wert Spuren von Verunreinigungen verantwortlich machen kann, haben wir große Aufmerksamkeit darauf verwendet, den früheren Höchstwert wieder zu erreichen. Das ist uns aber nicht gelungen.

Beschreibung der Versuche.

a) Gallocarbonsäure, $C_6H(OH)_3^{4.5.6}(COOH)_2^{1.3}$.

Die Gallocarbonsäure wurde aus Gallussäure und aus Pyrogallol-carbonsäure hergestellt. Je 10 g dieser Säuren wurden mit 20 g Glycerin und 40 g Kaliumbicarbonat gemischt und im Ölbad 5 Stdn. auf 170–180⁰ in einer Kohlensäure-Atmosphäre nach dem früher angegebenen Verfahren erhitzt. Aus Gallussäure wurden 7 g, aus Pyrogallol-carbonsäure 7.5 g Gallocarbonsäure erhalten.

b) Trimethyläther-gallocarbonsäure-dimethylester,



Je 3 g der aus den verschiedenen Säuren hergestellten Gallocarbonsäure wurden mit etwa 20 ccm Äther angeschüttelt. In diese Mischung wurde rektifiziertes Diazo-methan eingeleitet. Zur vollständigen Methylierung waren etwa 25 ccm Nitroso-methylurethan erforderlich. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterblieb eine gelbbraune Flüssigkeit, die in alkohol. Lösung mit Eisenchlorid nur Gelbfärbung zeigte. Durch längeres Stehen auf Eis konnte sie vollständig in prismatische Krystalle übergeführt werden. Aus Methylalkohol unter Wasserzusatz wurden beim langsamen Erkalten prismatische, beim raschen Erkalten schuppenförmig vereinigte Krystalle erhalten, deren Schmelzpunkt bei 35–36⁰ (korr.) lag, während das Gemisch sich bei 36⁰ verflüssigte.

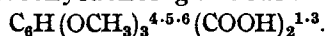
Analysiert wurde ein über Schwefelsäure getrocknetes Gemisch aus gleichen Teilen beider Ester.

0.1131 g Sbst.: 0.2278 g CO₂, 0.0555 g H₂O. 0.049 g Sbst.: 0.2014 g AgJ (nach Zeisel).

$C_6H(OCH_3)_3(COOCH_3)_2$ (284.13). Ber. C 54.91, H 5.67, OCH₃ 54.59.
Gef. „ 54.93, „ 5.49, „ 54.30.

⁴⁾ J. L. Hagman, I. R. Wagener E. F. Holden, C. 1925, II 1520.

c) Trimethyläther-gallocarbonsäure,



Je 0.5 g der Ester wurden mit einer Lösung von 1.12 g reinem Kaliumhydroxyd in 4 g absol. Alkohol 2 Stdn. am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erwärmt. Die Lösung wurde dann mit verd. Salzsäure übersättigt und zur Trockne gebracht, der Rückstand zerrieben und mit Chloroform extrahiert. Die nach dem Verdunsten des Chloroforms erhaltenen Rückstände wurden aus Wasser umkristallisiert. In beiden Fällen wurden, entsprechend den früheren Angaben, anscheinend rhombische Täfelchen erhalten. Der Schmelzpunkt der mehrfach hergestellten Säuren lag konstant bei 189–190° (korr.) und änderte sich beim Umkristallisieren nicht. Der Misch-Schmelzpunkt lag bei derselben Temperatur. Auch Säuregemische, die zusammen auskristallisiert waren, zeigten denselben Verflüssigungspunkt.

Analysiert wurde ein über Schwefelsäure getrocknetes Gemisch gleicher Teile beider Säuren.

0.1018 g Sbst.: 0.1934 g CO₂, 0.0423 g H₂O. — 0.1060 g Sbst.: 0.2013 g CO₂, 0.0434 g H₂O. — 0.0586 g Sbst.: 0.1606 g AgJ.

C₆H(OCH₃)₃(COOH)₂ (256.1). Ber. C 51.54, H 4.72, OCH₃ 36.36.

Gef. „ 51.81, 51.79, „ 4.65, 4.58, „ 36.20.

Die Titrationsen wurden in wäßrigen Lösungen der Säuren mit n/10-Natronlauge ausgeführt unter Verwendung von Phenol-phthalein als Indicator und unter Verwendung einer Mikrobürette (in 1/100 ccm eingeteilt). Es ergaben sich folgende Werte:

Nr.	Angewandte Menge	Verbrauchte ccm n/10-Natronlauge	Berechnete ccm n/10-Natronlauge	Molekulargewicht	
				gefunden	berechnet
1	0.0326 g	2.509	2.547	259.9	256.1
2	0.0359 g	2.811	2.805	255.4	256.1
3	0.0506 g	3.938	3.953	257	256.1
4	0.0422 g	3.304	3.297	255.5	256.1

Zu Versuch 1 und 2 diente aus Gallussäure gewonnene, zu Versuch 3 und 4 aus Pyrogallol-carbonsäure gewonnene Trimethyläther-gallocarbonsäure.