

**69. Otto Th. Schmidt, Rudolf Lademann und Walter Himmele:**  
**Notiz über die Spaltsäure  $C_{14}H_{12}O_{11}$  aus Chebulin- und Chebulagsäure, XI.**  
**Mittel. über natürliche Gerbstoffe\*)**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg]  
 (Eingegangen am 15. Januar 1952)

Es wird die Darstellung des Spaltsäure-triäthylesters und des Triacetyl-spaltsäure-triäthylesters beschrieben. Für die „Spaltsäure“ wird der Name „Chebulsäure“ vorgeschlagen.

Eine kurze Mitteilung von R. D. Haworth und L. B. De Silva<sup>1)</sup> über Chebulinsäure, in welcher der oxydative Abbau der Trimethyl-spaltsäure zu Trimethoxy-phthalsäure beschrieben wird, veranlaßt uns, über zwei neue kristallisierte Abkömmlinge der Spaltsäure zu berichten, deren Veröffentlichung im Rahmen einer späteren Mitteilung beabsichtigt war. Es handelt sich um den Spaltsäure-triäthylester  $C_{20}H_{24}O_{11}$  vom Schmp. 188°,  $[\alpha]_D: +21.2^\circ$ , und um den Triacetyl-spaltsäure-triäthylester  $C_{26}H_{30}O_{14}$  vom Schmp. 139–141°,  $[\alpha]_D: +26.5^\circ$ . Die Analysen beider Verbindungen stehen mit den von uns bisher mitgeteilten Befunden in bestem Einklang.

Es ist für die weiteren Arbeiten an Chebulin- und Chebulagsäure wünschenswert, einen geeigneten, spezifischeren Namen für die Spaltsäure zu verwenden. Im Einvernehmen mit Hrn. Prof. K. Freudenberg, der vor Jahren<sup>2)</sup> die vorläufige Bezeichnung „Spaltsäure“ eingeführt hat, schlagen wir vor, diese Verbindung künftig „Chebulsäure“ zu nennen.

**Beschreibung der Versuche**

Chebulsäure-triäthylester: 1 g scharf getrocknete Chebulsäure wird in 15 ccm absol. Äthanol gelöst und mit 5 ccm kalt gesätt., absol. äthanol. Chlorwasserstoffsäure 3 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluß rückgekocht. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird noch einmal mit frischem absol. Äthanol zur Trockne eingedampft. Der Ester kristallisiert leicht. Er bildet lange, farblose Nadeln (aus Methanol + Wasser), oder grobe Prismen (aus Essigester) und schmilzt bei 188°<sup>3)</sup>; Ausb. 0.9 g. Der Ester löst sich in Methanol und Äthanol, weniger gut in Essigester und ist in Wasser schwer löslich. Die methanol. Lösung gibt mit einer methanol. Lösung von Eisen(III)-chlorid eine kornblumenblaue Färbung.

$C_{20}H_{24}O_{11}$  (440.4) Ber. C 54.54 H 5.49  $3OC_2H_5$  30.69 Gef. C 54.38 H 5.51  $OC_2H_5$  30.52  
 $[\alpha]_D^{20}: +21.2 \pm 1.5^\circ$  (absol. Äthanol, c=1).

Methylierung des Chebulsäure-triäthylesters mit Diazomethan führte nur zu einem sirupösen Trimethyl-chebulsäure-triäthylester, aus dem aber durch Umsetzung mit methanol. Ammoniak Trimethyl-chebulsäure-triamid vom Schmp. 254° und  $[\alpha]_D: +49.5 \pm 1^\circ$ <sup>4)</sup> dargestellt wurde.

Triacetyl-chebulsäure-triäthylester: 2 g Chebulsäure-triäthylester werden in 10 ccm absol. Pyridin gelöst und langsam mit 1.5 ccm Essigsäureanhydrid versetzt. Nach 3 täg. Aufbewahren bei 40° wird i. Vak. zur Trockne verdampft. Der zurückbleibende Sirup kristallisiert im Verlauf einiger Tage. Das Rohprodukt wird auf Ton abgepreßt und durch Auftropfen von absol. Äthanol gewaschen. Aus absol. Äthanol kristallisiert die Verbindung bei langsamem Abkühlen in langen, farblosen Prismen. Sie schmilzt bei 139–141°<sup>3)</sup> und ist in Äther und Pyridin leicht, in Methanol und Äthanol schwer löslich; in Wasser ist sie unlöslich.

$C_{22}H_{30}O_{14}$  (566.5) Ber. C 55.12 H 5.46  $3OC_2H_5$  23.87 Gef. C 55.12 H 5.56  $OC_2H_5$  24.15  
 $[\alpha]_D^{20}: +26.5 \pm 2^\circ$  (absol. Methanol, c=1).

\*) X. Mittel.: A. 571, 232 [1951]. <sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. London 1951, 3511.

<sup>2)</sup> B. 52, 1238 [1919]. <sup>3)</sup> Unkorr. <sup>4)</sup> O. Th. Schmidt u. W. Mayer, A. 571, 1 [1951].