

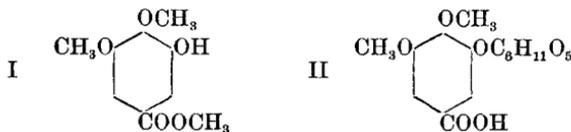
Mitteilung aus dem II. Chemischen Institut der Universität Budapest

## Die Synthese einer neuen Glucogallussäure

Von F. Mauthner

(Eingegangen am 14. Dezember 1938)

In der Literatur sind bisher zwei synthetische Glucogallussäuren beschrieben. Die zuerst dargestellte ist die Glucosyringensäure<sup>1)</sup>, die ich schon vor längerer Zeit aus Syring säuremethylester und Acetobromglucose gewonnen habe. Die andere Glucosidsäure ist die von Fischer und Strauss<sup>2)</sup> dargestellte Glucogallussäure. Bei beiden Verbindungen ist die Glucose mit der paraständigen Hydroxylgruppe verknüpft, denn die Glucogallussäure geht durch vollständige Methylierung mittels Diazomethan in die Glucosyringensäure über. Aus dem Pflanzenreich sind auch solche Glucogallussäurederivate isoliert worden, bei denen die Glucose mit der metaständigen Hydroxylgruppe verknüpft ist. So ist aus der Veilchenwurzel *Iris florentina* ein Iridin<sup>3)</sup> genanntes Glucosid isoliert worden, in welchem die Glucose mit der metaständigen Hydroxylgruppe der Gallussäure verknüpft ist. Ich versuchte schon lange die Synthese dieser Verbindung nach der genannten Methode in wäßrig-acetonischer Lösung, jedoch ohne Erfolg. Die Kondensation gelingt indessen sehr gut in wasserfreiem Medium nach dem Verfahren von Takahashi<sup>4)</sup>. Wenn man 3,4-Dimethylgallussäuremethylester (I) und  $\alpha$ -Acetobromglucose in Chinolin löst



<sup>1)</sup> J. prakt. Chem. [2] 82, 271 (1910).

<sup>2)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 3773 (1912).

<sup>3)</sup> ebenda 26, 2010 (1893).

<sup>4)</sup> C. 1926, I, 1646 (1912).

und Silberoxyd hinzufügt, so erfolgt Kondensation, und es entsteht Tetraacetylgluco-3,4-dimethylgallussäure-methylester. Die zweite Phase der Synthese gestaltet sich wie bei der Synthese der Glucosyringasäure. Bei der Verseifung mit kaltem Barytwasser werden nicht nur die Acylgruppen abgespalten, sondern die an der Carboxylgruppe befindliche Methylgruppe verseift und es entsteht in guter Ausbeute die Gluco-3,4-dimethylgallussäure. Diese besitzt ganz andere Eigenschaften als die isomere Glucosyringasäure.

### Experimenteller Teil

#### Tetraacetylgluco-3,4-dimethylgallussäuremethylester

Die zur Darstellung dieser Verbindung nötige 3,4-Dimethylgallussäure stellte ich nach meiner Vorschrift<sup>1)</sup> dar. Diese wurde durch Salzsäuregas und Methylalkohol in ihren Methylester umgewandelt und aus Ligroin umkrystallisiert. 3,6 g 3,4-Dimethylgallussäuremethylester wurden in 10 ccm wasserfreiem Chinolin gelöst, 9,1 g  $\alpha$ -Acetobromglucose hinzugefügt und mit Glasstab so lange gerührt bis die Acetobromglucose vollständig gelöst wurde. Dann fügt man 4,7 g aktives vollkommen trockenes Silberoxyd hinzu und rührt kräftig. Nach einigen Minuten beginnt die Reaktion; man rührt noch 20 Min. und sorgt durch zeitweises Einstellen des Reaktionsgefäßes in kaltes Wasser, daß die Temperatur während der ganzen Zeit nicht über Zimmertemperatur steige. Dann wurde das Reaktionsgefäß 1 Stunde in einen Exsiccator gestellt. Die mit 30 ccm Eisessig übergossene Reaktionsmasse wurde 10 Minuten lang gerührt und dann durch ein Faltenfilter in 1 Liter Wasser filtriert, wobei sich das Reaktionsprodukt ausscheidet. Sie wurde mit 20 ccm Eisessig ausgewaschen und bis zum nächsten Tage stehen gelassen. Das ausgeschiedene Reaktionsprodukt wurde auf einem Faltenfilter gesammelt und mit Wasser ausgewaschen. Dann wurde es in Methylalkohol gelöst, von wenig Silberverbindungen durch Filtration getrennt und der Alkohol abdestilliert. Das so erhaltene ölige Reaktionsprodukt zeigte keine Neigung zur Krystallisation und wurde wie nachfolgend, direkt verseift.

<sup>1)</sup> Liebigs Ann. Chem. 449, 102 (1926).

## Glucos-3,4-dimethylgallussäure

4 g der Acetylverbindung wurden mit 200 ccm 6%<sub>0</sub>-iger Barytlaug 20 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur auf der Maschine kräftig durchgeschüttelt. Von wenig ungelöstem Produkt wurde abfiltriert und in die Lösung 2 Stunden lang Kohlendioxyd eingeleitet. Dann wurde das Bariumcarbonat filtriert und mit Wasser gut ausgewaschen. Aus dem Filtrate wurde das Barium quantitativ bei gewöhnlicher Temperatur mit verd. Schwefelsäure ausgefällt und durch eine Pukallsche Tonzelle vom Bariumsulfat getrennt. Die Lösung wurde i. V. bei 40° auf ein kleines Volumen eingengt und dieses im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure vollkommen eingetrocknet. Die pulverisierte Masse wurde mit Essigsäureäthylester verrührt und der Extrakt eingengt. Hierbei krystallisierte die Glucosidsäure aus. Zur weiteren Reinigung wurde das Produkt aus Essigester nochmals umkrystallisiert.

4,400 mg Subst.: 8,060 mg CO<sub>2</sub>. 2,295 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub> Ber. C 50,00 H 5,55 Gef. C 49,95 H 5,79

Die Glucos-3,4-dimethylgallussäure krystallisiert in farblosen Nadeln, die bei 197—198° schmelzen. Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser.