

## Notiz über das Verhalten des trimethylgallussäuren Calciums bei der trockenen Destillation

von

stud. phil. **Hugo Arnstein.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Mai 1894.)

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Goldschmiedt sollte ich bei einer grösseren Anzahl von aromatischen Methyläthersäuren untersuchen, ob bei der trockenen Destillation der Kalksalze die Zersetzung in analoger Weise erfolge, wie es von Goldschmiedt und Herzig bei der Anissäure, von Heinisch bei der Veratrumsäure und Diäthylprotokatechusäure beobachtet worden ist, d. h. ob als Hauptproduct der Zersetzung der Ester der betreffenden Äthersäure entstehe.

Es wurde zunächst die Trimethylgallussäure in dieser Richtung studirt, und da ich genöthigt bin das Laboratorium schon jetzt zu verlassen, so erlaube ich mir kurz die mit dieser Säure erhaltenen Resultate mitzuthemen, während die mit Methoxynaphtoesäuren begonnenen Versuche von anderer Seite zu Ende geführt werden sollen.

Die Trimethylgallussäure wurdenach Will's<sup>1</sup> Angaben dargestellt, indem zuerst Gallussäure durch Einleiten von Salzsäure in die methylalkoholische Lösung, in den Methyl ester überführt, dieser dann durch Erhitzen mit Jodmethyl und Kali in methylalkoholischer Lösung in den Trimethylgallussäuremethyl ester verwandelt wurde.

---

<sup>1</sup> Ber. der Deutschen chem. Ges., XXI, 2022.

Das erhaltene Präparat zeigte den von Will beobachteten Schmelzpunkt (81°); es wurde mit alkoholischer Kalilauge verseift und die freie Säure nach Zusatz von Wasser und Verjagen des Alkohols mit Schwefelsäure ausgefällt. Nach entsprechender Reinigung erhielt ich die Trimethylgallussäure, wie Will vom Schmelzpunkt 167°.

Das Kalksalz wurde durch Kochen der wässrigen Lösung der Säure mit Calciumcarbonat bereitet. Nach dem Abfiltriren des überschüssigen Carbonats wurde die Salzlösung eingeeengt; nach einiger Zeit krystallisirte aus der concentrirten Flüssigkeit das Kalksalz aus; dasselbe ist in Wasser sehr leicht löslich; aus der Mutterlauge wurde durch Eindampfen zur Trockene der Rest gewonnen.

0·3772 g des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0·0450 g Calciumoxyd.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $[(\text{CH}_3\text{O})_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{COO}]_2 \text{Ca}$
Ca . . . . .	8·53	8·66

Das Salz krystallisirt wie aus nachstehender Bestimmung hervorgeht mit  $1\frac{1}{2}$  Molekülen Krystallwasser.

0·5548 g lufttrockene Substanz verloren bei 110° 0·0297 g an Gewicht.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $[(\text{CH}_3\text{O})_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{COO}]_2 \text{Ca} + 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$
H <sub>2</sub> O . . . . .	5·35	5·52

Das Kalksalz wurde scharf getrocknet und aus einer ter Meer'schen Retorte destillirt, solange noch etwas überging. Das Destillat bestand aus einem dunkelbraunen Öle, welches nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrte. Es wurde in Äther gelöst und die Lösung mit verdünnter Natronlauge geschüttelt; die alkalische Lösung musste demnach die sauren, die davon getrennte ätherische, die indifferenten Zersetzungsproducte enthalten. Der Rückstand der ätherischen Lösung wurde aus

einem Retörtchen destillirt; das Destillat war gelblich gefärbt und erstarrte zu einer krystallinischen von einem röthlichgelben Öle durchtränkten Masse, welches auf dem Saugfilter und schliesslich durch scharfes Pressen entfernt werden konnte; der krystallinische Presskuchen wurde durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol völlig farblos erhalten; die Substanz hatte den Schmelzpunkt ( $81^{\circ}$ ) und die Zusammensetzung des Trimethylgallussäuremethylesters.

0 2263 g Substanz lieferten 0·4890 g Kohlensäure und 0·1283 g Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$
C . . . . .	58·84	58·41
H . . . . .	6·30	6·19

Bei der Verseifung des Esters wurde, nach dem Ansäuern der Flüssigkeit, durch Äther eine Säure entzogen, die sich bei  $164^{\circ}$  verflüssigte, nach nochmaligem Umkrystallisiren aber den Schmelzpunkt  $167^{\circ}$ , welcher der reinen Trimethylgallussäure eigen ist, zeigte. Das von dem Ester abgesaugte Öl, welches nach einiger Zeit ebenfalls zum grossen Theile erstarrte, wurde, um es von darin aufgelöstem Ester zu befreien, mit Kalilauge gekocht, die alkalische Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand vom Äther erstarrte und schmolz bei  $43^{\circ}$ , nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist bei  $46^{\circ}$ . Will<sup>1</sup> gibt als Schmelzpunkt des Trimethylpyrogallols  $47^{\circ}$  an. Aus der alkalischen Lösung des Rohdestillates wurde nach dem Ansäuern, durch Äther eine geringe Menge eines braunen Öles extrahirt, das deutlichen Kreosotgeruch hatte und welches bei der Destillation neben flüssigen eine geringe Menge bei  $50^{\circ}$  schmelzender und um  $250^{\circ}$  siedender Substanz lieferte, die wohl Dimethylpyrogallol gewesen sein dürfte. Leider ging die kleine verfügbare Quantität durch einen Unfall verloren, so dass diese auf der Übereinstimmung des Siede- und Schmelz-

<sup>1</sup> Ber. der Deutschen chem. Ges., XXI, 607.

punktes sich stützende Vermuthung nicht auch durch die Cörlignonreaction controlirt werden konnte.

Aus dem Destillationsrückstand, der im wesentlichen aus Calciumcarbonat und Kohle bestand, konnte nichts isolirt werden.

Wie in den ähnlichen untersuchten Fällen ist auch bei der trockenen Destillation des trimethylgallussauren Kalkes der Methylester der Trimethylgallussäure das in vorwiegender Menge gebildete Zersetzungsproduct.

---