

Über einige neue Derivate der Gallussäure

von

A. Max Hamburg.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. October 1898.)

Zu wiederholten Malen wurden Versuche gemacht, vom Pyrogallol, dem Apiol und der Gallussäure ausgehend, zu höher hydroxylierten Producten zu gelangen.

So hat C. Will¹ durch Behandeln des Trimethylpyrogallols mit concentrirter Salpetersäure ein Dimethoxychinon und durch Reduction derselben den 1,2,3,5-Tetraoxybenzoldimethyläther erhalten.

Ciamician und Silber² haben im Verlaufe ihrer Untersuchungen des Apiols durch Oxydation die Apiolsäure dargestellt, welche als Dimethylmethylenäther einer vicinalen Tetraoxybenzolcarbonsäure aufzufassen ist. Der Versuch, durch Entmethylierung³ zum entsprechenden Phentetrol zu gelangen, führte jedoch zu keinem befriedigenden Resultate, da der Jodwasserstoff totale Zersetzung bewirkte. Beim Erhitzen der Apiolsäure mit alkoholischem Kali im Einschmelzrohr⁴ wurde unter Kohlensäureabspaltung der 1, 2, 3, 4-Tetraoxybenzoldimethyläther erhalten.

Endlich hat Schiffer⁵ das Oxytriäthylpyrogallol dargestellt; aber auch diese Verbindung wurde beim Behandeln mit Jodwasserstoff zum grössten Theile zersetzt, und konnte

¹ Berl. Ber., 21, 608.

² Berl. Ber., 21, 1624.

³ Berl. Ber., 21, 2132.

⁴ Berl. Ber., 22, 119.

⁵ Berl. Ber., 25, 723.

daher das entsprechende Phentetrol nicht isolirt werden. Analoge Versuche, welche von ihm mit der Triäthylgallussäure angestellt wurden, hatten keinen Erfolg; ebensowenig gelang es, das Bromtriäthylpyrogallol mit Kali umzusetzen.

Angeregt durch diese Arbeiten, wollte ich, ausgehend von den Äthern der trialkylyrten Gallussäure, zu Tetra-, beziehungsweise Pentaoxybenzolen gelangen und, habe zu diesem Ende zwei Versuchsreihen durchgeführt.

Zuerst beabsichtigte ich, durch Umsetzung des Monobromtrimethylgallussäuremethyläthers mit Kaliummethylat zu einem Tetramethoxymonocarbonsäureester des Benzols zu kommen. Da aber auf diese Weise das Endziel nicht erreicht werden konnte, habe ich versucht, den leicht zu erhaltenden Nitrotrimethylgallussäuremethyläther zu amidiren und durch die bekannte Griess'sche Reaction in das Oxyproduct überzuführen. Thatsächlich bot es keine allzu grossen Schwierigkeiten, die Oxytrimethylgallussäure darzustellen, doch konnte die entsprechende Tetraoxycarbonsäure nicht gewonnen werden, da bei der Einwirkung von Jodwasserstoff Gallussäure zurückgebildet wurde.

Ich will nun über meine Versuche, bei welchen eine Reihe von neuen Derivaten der Gallussäure erhalten wurde, in den nachfolgenden Blättern berichten.

Zunächst habe ich eine grössere Menge des Gallussäuremethylesters dargestellt. Da die Ausbeuten an dieser Verbindung nach dem Verfahren von Will¹ nicht sehr günstig waren, versuchte ich, die Bereitung nach der Methode von Fischer² vorzunehmen. Zu diesem Behufe werden je 250 g der bei 100° C. getrockneten Gallussäure mit 350 g absoluten Methylalkohols, der 18—20 g trockenen Salzsäuregases enthält, am Rückflusskühler erhitzt; Zutritt von feuchter Luft muss durch Vorlage von Trockenapparaten hintangehalten werden. Beim Erwärmen im Wasserbade tritt nach circa 20—30 Minuten plötzlich Lösung ein, und man erhält eine bräunlichgelbe, klare Flüssigkeit, die noch einige Stunden (3—4) im Sieden erhalten wird. Nach dieser Zeit destillirt man den überschüssigen Methyl-

¹ Berl. Ber., 21, 2022.

² Berl. Ber., 28, 3201, 3252.

alkohol ab, versetzt den schön krystallisirten, dunkelbraunen Rückstand mit wenig Wasser und saugt ihn ab. Dabei gehen die färbenden Substanzen, sowie der grösste Theil der etwa unverändert gebliebenen Gallussäure in Lösung, so dass nach dem Waschen der Krystalle fast vollkommen farbloser Gallussäuremethylester resultirt. Das Rohproduct ist zur Weiterverarbeitung genügend rein und zeigt einen nur um 4—5° C. niedrigeren Schmelzpunkt als Will¹ für diese Verbindung angibt. Die völlige Reinigung gelingt durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Baryumcarbonat. Nach dem Filtriren und Abdunsten des Äthers erhält man den Gallussäuremethylester, der übereinstimmend mit der Angabe Will's¹ bei 192° C. (uncorr.) schmilzt. Die Reinheit desselben wurde durch die nach Zeisel vorgenommene Methoxylbestimmung erwiesen.

0·3878 g der bei 100° C. getrockneten Substanz ergaben 0·4988 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
CH ₃ O	16·94	16·85

Der Gallussäuremethylester wurde nun nach den Angaben Will's² in Trimethylgallussäuremethyläther verwandelt. Bei der Aufarbeitung des nach der Einwirkung von Jodmethyl und Kali erhaltenen Reactionsproductes empfiehlt es sich jedoch, jene Manipulation vorzunehmen, die Will³ für die Gewinnung des Triäthylgallussäureäthyläthers angegeben hat. Diese bestehen darin, dass man die ätherische Lösung des Rohproductes zunächst mit verdünnter Kalilauge so lange schüttelt, bis eine Färbung der alkalischen Flüssigkeit nicht mehr wahrgenommen wird, und hierauf durch Waschen mit Wasser die letzten Spuren von Kaliumhydroxyd aus dem Äther entfernt. Die aus der Lösung erhaltenen Krystalle sind fast farblos und bedürfen zur völligen Reinigung bloss eines einmaligen Umkrystallisirens aus absolutem Äther oder aus Essigsäureanhydrid.

¹ Berl. Ber., 21, 2022.

² Berl. Ber., 21, 2023.

³ Berl. Ber., 17, 2099.

Einwirkung von Brom auf den Trimethylgallussäuremethylester.

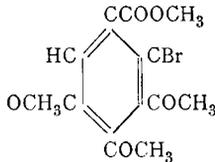
Bekanntlich verläuft die Einwirkung von Brom auf Gallussäure in ziemlich complexer Weise; denn neben der einfach bromirten Säure entsteht auch das Dibromproduct und tritt Bildung harziger Massen ein. Es war nun zu erwarten, dass Brom auf Trimethylgallussäuremethylester, in welchem die Hydroxylgruppen geschützt sind, glatter einwirkt. Thatsächlich erhält man nach dem folgenden Verfahren in sehr guter Ausbeute den

Monobromtrimethylgallussäuremethylester.

Je 10 g Brom, in 100 g sorgfältig getrocknetem Tetrachlorkohlenstoff gelöst, werden in eine Lösung von je 13 g Trimethylgallussäuremethyläther in 65 g Tetrachlorkohlenstoff allmählig eingetragen. Man nimmt diese Operation am Besten in einem Kölbchen vor, das mit einem gut schliessenden, doppelt durchbohrten Korkstoppel versehen ist; durch das eine Bohrloch führt eine Glasröhre bis nahe an den Boden des Kölbchens, durch das andere ein Gasentbindungsrohr. Beiderseits muss das Zutreten von feuchter Luft durch Vorlage entsprechender Trockensysteme verhindert werden.

Es findet sofort unter bedeutender Erwärmung ziemlich stürmische Entwicklung von Bromwasserstoff statt, und es empfiehlt sich daher, während des Eintragens der Bromlösung mit Eis zu kühlen. Sowie die Reaction sich verlangsamt, nimmt auch die anfänglich dunkelbraune Flüssigkeit einen hellen Farbenton an und entfärbt sich innerhalb 24 Stunden fast vollständig. Bei Einwirkung des directen Sonnenlichtes erfolgt die Aufhellung in viel kürzerer Zeit. Sobald dieselbe eingetreten ist, leitet man einen schwachen trockenen Luftstrom durch, um den Bromwasserstoff, wie auch das überschüssige Brom zu entfernen und destillirt hierauf den Tetrachlorkohlenstoff ab. Es hinterbleibt nun zunächst ein schwach gelblich gefärbtes, öliges Product, welches, nach dem Trocknen im Vacuum der Destillation unterworfen, reinen Monobromtrimethylgallussäuremethylester liefert. Derselbe siedet unter

16 *mm* Druck bei 202° C. (uncorr.) und stellt eine farblose, geruchlose, stark dispergirende, ölige Flüssigkeit dar, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Chloroform etc. leicht, fast unlöslich aber in Wasser ist. Die vorgenommenen Bestimmungen ergaben Zahlen, die mit den aus der Formel



gerechneten in guter Übereinstimmung stehen.

- I. 0·2165 *g* Substanz lieferten bei der Methoxybestimmung 0·671 *g* Jodsilber.
- II. 0·518 *g* Substanz ergaben 0·3155 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

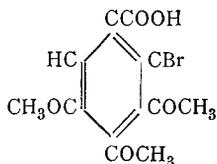
	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
OCH ₃	40·87	—	40·65
Br	—	25·87	26·23

In der Erwartung, das Brom durch Methoxyl ersetzen zu können, habe ich die

Einwirkung von Kaliummethylat

vorgenommen, dabei aber nicht die erwünschte Verbindung erhalten, sondern trotz verschiedener Variationen der Versuchsbedingungen im Wesentlichen stets nur eine Verseifung des Esters erzielt. Sowohl bei längerem Kochen der absolut methylalkoholischen Lösung des Bromtrimethylgallussäuremethyl-esters mit der berechneten Menge von Kaliummethylat, als auch beim Erhitzen dieser Substanzen im Einschmelzrohr auf 160° C. fand eine reichliche Abscheidung von Bromkalium statt; niemals gelang es aber, völlig bromfreie Producte zu erhalten. Die tiefbraunen Lösungen lieferten nach dem Verjagen des Alkohols theilweise krystallisirende Massen, welche grosse Quantitäten von verharzten, dunkel gefärbten Substanzen enthielten; neben diesen war noch unzersetzter Ester und

eine kleine Menge einer bromhaltigen Säure vorhanden. Die wässrige Lösung der Rückstände wurde nach dem Behandeln mit Kohlensäure von den ausgeschiedenen amorphen Producten filtrirt, mit Äther ausgeschüttelt,¹ hierauf schwach angesäuert und neuerdings extrahirt. Nach dem Abdunsten der ätherischen Flüssigkeit hinterbleiben braungelb gefärbte Krystalle, die nach dem Absaugen der Mutterlauge unter Anwendung von Thierkohle mehrmals umkrystallisirt wurden. Schliesslich erhielt ich durch Versetzen der concentrirten alkoholischen Lösung mit Wasser, eine Ausscheidung von völlig weissen, seidenartig glänzenden Krystallnadeln, die den constanten Schmelzpunkt von 151° C. (uncorr.) zeigten. Dieselben sind in Wasser unlöslich, werden aber leicht von Alkohol und Äther, etwas schwieriger von Benzol gelöst. Die Analysen der im Vacuum getrockneten Substanz ergaben Werthe, welche für die Formel



beweisend sind.

- I. 0·2606 g Substanz gaben 0·3942 g Kohlensäure und 0·0837 g Wasser.
 II. 0·2856 g Substanz lieferten 0·1832 g Bromsilber.
 III. Bei der Methoxybestimmung ergaben 0·1093 g Substanz 0·2642 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	41·25	—	—	41·23
H	3·56	—	—	3·78
Br.....	—	27·27	—	27·49
CH ₃ O	—	—	31·83	31·97

Da aus den vorhin erwähnten braungefärbten, amorphen Massen charakterisirebare Substanzen nicht isolirt werden

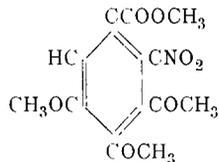
¹ Diese Lösung hinterliess nach dem Abdunsten den unveränderten Monobromtrimethylgallussäureester.

konnten, so habe ich auf ein weiteres Verfolgen dieser Reaction verzichtet und mich dem Studium des

Nitrotrimethylgallussäuremethylesters

zugewendet. Diese Verbindung lässt sich in vorzüglicher Ausbeute nach dem folgenden Verfahren leicht gewinnen.

In die gut gekühlte Lösung von je 30 g Trimethylgallussäuremethylester in 120 g Essigsäureanhydrid, werden 20 cm^3 einer vorher mit salpetriger Säure gesättigten Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1.43 allmählig eingetragen. Es tritt sofort unter bedeutender Wärmeentwicklung eine ziemlich heftige Reaction ein, und man muss daher auch, nachdem die ganze Salpetersäuremenge eingetragen ist, noch einige Zeit für gute Kühlung Sorge tragen. Nach circa 24 Stunden hat die dunkle Flüssigkeit eine hellgelbe Farbe angenommen. Sobald dies der Fall ist, destillirt man das Essigsäureanhydrid im Vacuum ab, versetzt den Rückstand mit 500 cm^3 Wasser, neutralisirt mit kohlen-saurem Natron und schüttelt mit Äther aus. Nach dem Verflüchtigen desselben bleiben gelb gefärbte Krystallkrusten zurück, die durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt werden. Das so gewonnene Nitroproduct stellt tafelförmige, schwach gelblich gefärbte Krystalle dar, welche in Alkohol und Äther leicht, in Wasser und verdünnter Kalilauge aber nahezu unlöslich sind; beim Erwärmen mit Ätzkali wird das Product unter Verseifung gelöst. Der Schmelzpunkt der reinen, im Vacuum getrockneten Substanz liegt bei 67° C. (uncorr.). Die vorgenommenen Bestimmungen ergaben Zahlen, welche zeigen, dass der Körper nach der Formel



zusammengesetzt ist und daher als Mononitrotrimethylgallussäuremethylester bezeichnet werden muss.

- I. 0.3019 g Substanz lieferten 0.5378 g Kohlensäure und 0.1319 g Wasser.
- II. 0.3076 g Substanz gaben 14.6 cm^3 feuchten Stickstoff bei 18.5° C. und 763.2 mm Barometerstand.

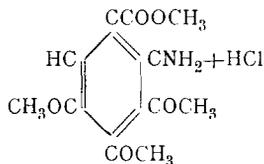
III. 0·1798 *g* Substanz lieferten bei der Methoxylbestimmung 0·6187 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	48·69	—	—	48·70
H	4·83	—	—	4·79
N	—	5·49	—	5·16
CH ₃ O	—	—	45·83	45·75

Die Ausbeute an Nitroester ist eine gute und beträgt 88 bis 90% der theoretischen.

Salzsäureverbindung des Amidotrimethylgallussäuremethylesters.



Das Nitroproduct geht durch Behandeln mit Reduktionsmitteln sehr leicht in die Amidoverbindung über. Bei längerem Erhitzen des Mononitrotrimethylgallussäuremethylesters mit Zinnchlorür (in alkoholischer Lösung) findet sehr bald die Abscheidung eines schwer löslichen Zinndoppelsalzes statt, welches aus feinen weissen Krystallnadeln besteht. Leichter noch erfolgt die Bildung dieser Doppelverbindung, wenn man die Reduction mit Zinn und Salzsäure vornimmt, wie dies Schiffer¹ bei der Darstellung der Amidotriäthylgallussäure durchgeführt hat. Zu diesem Behufe werden je 10 *g* des feingepulverten Nitrotrimethylgallussäuremethylesters mit etwas Alkohol durchfeuchtet, hierauf mit 50 *cm*³ (33%) Salzsäure übergossen und 15 *g* Zinnspäne zugesetzt. Da die Reaction meist sehr heftig verläuft, ist es angezeigt, anfänglich durch Einstellen des Kolbens in Wasser zu kühlen und erst später so lange zu erhitzen, bis alles Zinn gelöst ist. Nach dem Erkalten

¹ Berl. Ber., 25, 727.

scheidet sich bei längerem Stehen die fast unlösliche Zinn-doppelverbindung in Form eines lockeren Haufwerkes flockiger Krystallaggregate ab, die eine röthlichgelbe oder gelbliche Farbe besitzen. Die vom Zinnchlorür abgeseugte und mit etwas concentrirter Salzsäure gewaschene Ausscheidung wird nun in Wasser vertheilt (circa 500 cm^3) und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach dem Abfiltriren des Zinnsulfides erhält man eine farblose Lösung, die sammt den Waschwässern¹ durch Abdestilliren im Vacuum auf ein kleines Volum (circa 20—30 cm^3) gebracht wird. Lässt man die stark salzsaure Flüssigkeit über Schwefelsäure und Kalk verdunsten, so scheiden sich schwach bräunlichgelb gefärbte Krystallnadeln ab, die, sowie eine Vermehrung derselben nicht mehr eintritt, durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt werden. Durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren aus Methylalkohol erhält man den Monoamidotrimethylgallussäuremethylester als Salzsäureverbindung in Form schön ausgebildeter, rhombischer Krystalle, deren Messung Herr Hofrath v. Lang vorgenommen hat. Er theilt hierüber folgendes mit:

»Krystallsystem rhombisch.

$$a : b : c = 1 : 0.6486 : 0.9490.$$

Die Krystalle sind Pyramiden (111), deren Spitze durch die Endfläche (001) tief abgeschnitten und deren Basiskanten durch die Pyramide (221) zugeschärft sind. Sehr gut spaltbar parallel der Endfläche (001).«

Die Salzsäureverbindung ist in Äther und Benzol unlöslich, leicht jedoch wird sie von Wasser und Alkohol aufgenommen; die alkoholische Lösung zeigt blaue Fluorescenz. Beim Erhitzen der Substanz im Capillarröhrchen schmilzt dieselbe bei 167° C. (uncorr.) unter lebhafter Gasentwicklung. Die Analysen des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Productes ergaben Werthe, die mit den aus der Formel gerechneten gut übereinstimmen.

¹ Um Verluste zu vermeiden, ist es nothwendig, das Zinnsulfid abermals in Wasser zu vertheilen und zu filtriren, indem der Niederschlag eine beträchtliche Menge des Amidoproductes zurückhält; diese Operation ist mehrmals zu wiederholen.

- I. 0·5323 g Substanz gaben 0·2767 g Chlorsilber.
 II. 0·3523 g Substanz lieferten 16 cm^3 feuchten Stickstoff bei 14·5° C. und 754·8 mm Barometerstand.
 III. Bei der nach Zeisel vorgenommenen Methoxylbestimmung wurden aus 0·1807 g Substanz 0·6043 g Jodsilber erhalten.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
Cl	12·85	—	—	12·79
N	—	5·29	—	5·04
CH ₃ O	—	—	44·16	44·68

Die eben beschriebene salzaure Verbindung hat den Chlorwasserstoff nur sehr lose gebunden, und schon durch längeres Erhitzen der wässerigen Lösung gelingt es, einen Theil desselben zu verflüchtigen; beim Concentriren tritt die Abscheidung von Öltröpfchen ein, die nach längerem Stehen krystallinisch erstarren. Zweckmässiger kann man die Abscheidung des

Amidotrimethylgallussäuremethylesters.

mit kohlen saurem Natron vornehmen. Versetzt man die wässrige Lösung des Chlorhydrats mit Natriumcarbonat, bis dieselbe schwach alkalische Reaction angenommen hat, so kann der milchig getrübbten Flüssigkeit das Amidoprodukt durch Schütteln mit Äther entzogen werden. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels bleibt der Amidotrimethylgallussäuremethylester als ölige Masse zurück, die nach einigen Tagen krystallisirt. Löst man dieses Product in einem Gemische von gleichen Theilen Benzol und Ligroin, so erhält man nach längerem Stehen an einem kühlen Orte (über Öl) besonders schön ausgebildete, schwach gefärbte, monokline Krystalltafeln, deren Messung Herr Hofrath v. Lang so freundlich war vorzunehmen. Er theilt hierüber Folgendes mit:

»Krystallsystem monoklinisch.

$$a : b : c = 0 \cdot 3998 : 1 : 0 \cdot 2917$$

$$ac = 97^\circ 14'$$

Die Krystalle sind Combinationen der Formen (010), (110), ($\bar{1}01$), wobei meist die Flächen (010) und eine der Flächen des

Prisma (110) vorherrschen. Ganz untergeordnet wurden noch einzelne Flächen der Formen (011), (111) beobachtet. Die bräunlich gefärbten Krystalle zeigen blaue Fluorescenz.«

Die Verbindung ist in Alkohol, Äther, Benzol leicht, in Wasser hingegen nur sehr wenig löslich; auch von Ligroin wird sie beim Erwärmen aufgenommen. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt bei 41° C. (uncorr.). Die Stickstoff- und die Methoxylbestimmung, die ich mit dem im Vacuum getrockneten Producte vorgenommen habe, zeigen, dass dieses nach der Formel $C_6H_7NH_2(OCH_3)_3COOCH_3$ zusammengesetzt ist.

I. 0·3089 g Substanz lieferten 15·8 cm^3 feuchten Stickstoff bei 15° C. und 755 mm Barometerstand.

II. 0·1823 g Substanz gaben 0·7053 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
N	5·94	—	5·80
CH ₃ O	—	51·01	51·45

Oxytrimethylgallussäuremethylester

Da es nicht gelang, die Amidogruppe der soeben beschriebenen Verbindungen durch längeres Kochen mit Wasser abzuspalten, habe ich versucht, das Diazoprodukt zu gewinnen, um dieses in das Hydroxylderivat zu verwandeln. Diese Reaction hat Schiffer¹ mit Erfolg zur Darstellung des Oxytriäthylpyrogallols aus der entsprechenden Amidoverbindung angewendet.

Thatsächlich konnte ich durch Einwirkung von Natriumnitrit auf meinen Amidotrimethylgallussäuremethylester ein sehr zersetzliches Diazosalz erhalten, welches jedoch nur geringe Mengen des Oxytrimethylgallussäuremethylesters lieferte. Die Verhältnisse, die ich einhalten musste, um möglichst günstige Resultate zu erreichen, waren die folgenden:

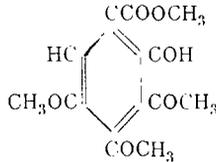
In das durch Einstellen in eine Kältemischung auf —10° C. gebrachte Gemisch von je 5 g² des Amidotrimethylgallussäure-

¹ Berl. Ber., 25, 724.

² Bei Anwendung grösserer Quantitäten werden sehr schlechte Ausbeuten erzielt.

ester-Chlorhydrats, 15 cm^3 concentrirter Salzsäure und 30 cm^3 Wasser, wird tropfenweise die ebenfalls gut gekühlte Lösung von 1.4 g Natriumnitrit (91.5%) mit der Vorsicht eingetragen, dass die Temperatur der Masse nie höher als auf $-5^\circ C.$ steigt. Sowie die gesammte Nitritmenge eingetropft ist, hat die Lösung eine gelbe Farbe angenommen. War die Temperatur niedrig genug, so fand während des Diazotirens eine Stickoxydbildung nicht statt. Sowie das Reactionsproduct sich auf Zimmertemperatur erwärmt, beobachtet man eine träg verlaufende Stickstoffentwicklung, die 5—6 Stunden andauert, und welche durch die Zersetzung des Diazoproductes bedingt ist. Da aber bei gewöhnlicher Temperatur eine vollständige Umsetzung nicht erfolgt, so muss durch rasches Aufkochen die Zerlegung vollendet werden. Dabei wird jedoch ein grosser Theil der Substanz verharzt, und dadurch einerseits die schlechte Ausbeute, anderseits die Färbung der Flüssigkeit verursacht. Dieselbe zeigt, wenn grössere Mengen der hárzigen Massen gebildet werden, eine dunkle, im gegentheiligen Falle aber eine hellgelbe Farbe. Nach beendetem Kochen wird die vorher etwas verdünnte Lösung mit kohlen-saurem Natron genau neutralisirt, von den ausgeschiedenen Harzmassen filtrirt und dann mit Äther wiederholt ausgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge, welche ich mit (*A*) bezeichnen will, werden mit Hilfe des Scheidetrichters von der wässerigen neutralen Flüssigkeit (*B*) getrennt und hinterlassen nach dem Abdunsten ein bräunlichgelb gefärbtes, öliges Product, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Behufs Reinigung wird die benzolische Lösung der durch Abpressen von der Lauge befreiten Krystalle so lange mit getrocknetem Ligroin versetzt, als die Ausscheidung harziger Bestandtheile erfolgt. Lässt man nach dem Filtriren im Vacuum abdunsten, so scheiden sich nunmehr schwach gefärbte, prismatische Krystallaggregate aus, die schliesslich aus einem Gemische von Methylalkohol und Ligroin wiederholt umkrystallisirt werden. Dabei erhielt ich die Substanz in fast farblosen Krystallen, die einen bei $85^\circ C.$ (uncorr.) liegenden Schmelzpunkt besaßen. Die Verbindung ist in Wasser nahezu unlöslich, sie wird aber leicht von Alkohol, Äther, Benzol, schwieriger von Methylalkohol und Ligroin gelöst; wässerige Lösungen von kohlen-

sauren Alkalien nehmen die Substanz nicht auf, wohl aber ist dieselbe in Kalilauge löslich. Die Analyse zeigt, dass der so erhaltene Körper nach der Formel



zusammengesetzt ist und demnach als Oxytrimethylgallussäuremethylester bezeichnet werden muss.

- I. 0·2634 *g* der im Vacuum getrockneten Substanz lieferten 0·5305 *g* Kohlensäure und 0·1449 *g* Wasser.
- II. 0·1454 *g* Substanz ergaben bei der Methoxylbestimmung 0·572 *g* Jod-silber.

In 100 Theilen:

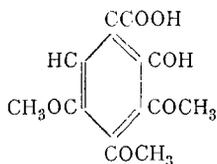
	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	54·89	—	54·54
H	6·11	—	5·78
CH ₃ O	—	51·87	51·24

Die Menge des Oxytrimethylgallussäuremethylesters, welche nach dem angegebenen Verfahren gewonnen wird, ist ausserordentlich schwankend und beträgt bestenfalls 10 bis 15% der theoretischen Ausbeute. Sehr häufig aber, besonders wenn das Kochen der Diazoverbindung mit Salzsäure zu lange andauert hat, werden nur Spuren des beschriebenen Esters erhalten, da Verseifung desselben eingetreten ist. Lässt man aber die Einwirkung des Chlorwasserstoffs bei niedriger Temperatur während längerer Zeit vor sich gehen, dann bilden sich grössere Mengen des Esters, dafür aber nur geringe Quantitäten der

Oxytrimethylgallussäure.

Zur Gewinnung dieser Verbindung wird die neutrale, mit (B) bezeichnete Flüssigkeit schwach angesäuert und neuerdings zu wiederholten Malen mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Lösungen hinterlassen nach dem Abdunsten eine

dunkelbraun gefärbte, syrupöse Masse, die jedoch schon nach kurzer Zeit krystallinisch wird. Die Reinigung dieses Rohproductes ist mit grossen Verlusten verbunden, und ich erhielt im besten Falle nur 15—20% vom angewendeten Salzsäure-amidoester. Zu diesem Zwecke wird die Rohkrystallisation in Wasser vertheilt und mit kohlensaurem Kalk bei mässiger Wärme neutralisirt. Das leicht lösliche Kalksalz wird von den abgeschiedenen Harzmassen durch Filtration getrennt. Aus der concentrirten Flüssigkeit fällt auf Zusatz von Salzsäure die Substanz in wesentlich reinerem Zustande aus. Nach einigen Stunden wird dieselbe abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen, getrocknet, zunächst aus Äther, hierauf aus Methylalkohol und schliesslich aus siedendem Ligroin umkrystallisirt. Aus dieser Lösung bilden sich beim Abkühlen feine, seidenglänzende, rein weisse Krystallnadeln, die jedoch beim Liegen an der Luft sehr bald eine gelblichrothe Farbe annehmen. Die Verbindung schmilzt bei 191° C. (uncorr.) unter lebhafter Gasentwicklung. Sie ist in Wasser, sowie in Ligroin schwer löslich; Alkohol, Äther, Benzol und die Alkalien nehmen jedoch die Substanz, namentlich in der Wärme leicht auf. Die Analysen, die ich mit dem bei 50° C. im Vacuum getrockneten Producte vorgenommen habe, beweisen, dass demselben die Formel



zukommt; es stellt daher eine Oxytrimethylgallussäure dar.

- I. 0·1933 g Substanz lieferten 0·3705 g Kohlensäure und 0·0863 g Wasser.
 II. 0·170 g Substanz ergaben bei der Methoxybestimmung 0·5180 g Jod-silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	52·25	—	52·63
H	4·96	—	5·26
CH ₃ O	—	40·19	40·78

Wie schon früher bemerkt, ist die Ausbeute an dieser Säure sehr variabel; im Allgemeinen vergrössert sie sich, wenn das Kochen der Diazoverbindung mit Salzsäure längere Zeit andauert.

Einwirkung von Jodwasserstoff.

Sowohl der Oxytrimethylgallussäuremethylester, als auch die entsprechende Säure werden durch Jodwasserstoff sehr leicht zersetzt. Lässt man auf 1 Theil dieser Verbindungen 10—15 Theile Jodwasserstoffsäure, wie sie zur Methoxylbestimmung nach Zeisel Verwendung findet, bei der Temperatur von 127—135° C. einwirken, so destillirt reichlich Jodmethyl ab. Setzt man das Erhitzen fort, bis die Bildung des Alkyljodids beendet ist, so kann man aus dem dunkelbraun, gefärbten Rückstande das Reactionsproduct leicht gewinnen. Zu diesem Behufe wird das abgeschiedene Jod durch Destillation mit Wasserdampf entfernt und die Flüssigkeit durch partielles Abdestilliren im Vacuum concentrirt. Beim Stehen der Lösung scheiden sich nadelförmige braune Krystalle ab, die mehrmals aus Wasser unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt werden. Auf diese Weise erhielt ich farblose seiden-glänzende Krystallnadeln, die sich bei 227—229° C. (uncorr.) unter Schwärzung und lebhafter Gasentwicklung verflüssigten. Dieser Schmelzpunkt, sowie die bei demselben stattfindende Zersetzung ist für die Gallussäure charakteristisch. Thatsächlich zeigt das so gewonnene Product alle Reactionen, welche jener Verbindung zukommen. Die Identität konnte schliesslich durch die Analyse, die ich mit der im Vacuum bei 100° C. getrockneten Substanz vorgenommen habe, erhärtet werden.

0·2778 g Substanz lieferten 0·502 g Kohlensäure und 0·0866 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(OH)_3COOH$
C	49·28	49·40
H	3·46	3·53

Durch die Einwirkung von Jodwasserstoff wurde also nicht nur eine Abspaltung der Methylgruppen, sondern auch

gleichzeitig die Reduction des dem Carboxylreste benachbarten Hydroxyls herbeigeführt. Dieses Verhalten der Oxytrimethylgallussäure erinnert an jenes der Chinasäure. Diese Hexahydro-tetraoxycarbonsäure wird, wie Hesse¹ und Fittig² gezeigt haben, durch Brom und Bromwasserstoff in Protocatechusäure übergeführt, bei Behandlung mit Jodwasserstoff aber sogar zu Benzoësäure reducirt.

Auch durch Einwirkung verdünnter Jodwasserstoffsäure konnte ich die Oxygallussäure aus meinem Oxytrimethylgallussäureester nicht erhalten; möglicherweise könnte man aber durch Erhitzen desselben mit Salzsäure unter Kohlensäure-
abspaltung zum vicinalen Phentetrol gelangen. Diese Versuche konnte ich aber wegen Mangel an Material nicht weiter verfolgen.

Endlich erfülle ich gerne die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. H. Weidel für die überaus grosse Liebenswürdigkeit, mit welcher er mich bei der Ausführung meiner Versuche mit Rath und That unterstützt hat, meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Ebenso sei es mir gestattet, Herrn Hofrath v. Lang für die freundliche Übernahme der krystallographischen Bestimmungen an dieser Stelle auf das Verbindlichste zu danken.

¹ Annalen der Chemie, 112, 52.

² Annalen der Chemie, 168, 111.
