

# Über Kondensationsprodukte der Di- und Trimethyläthergallussäure

(VII. Mitteilung über Laktonfarbstoffe)

von

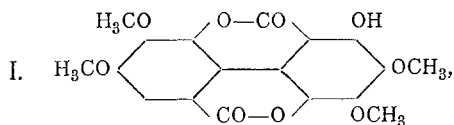
J. Herzig, k. M. k. Akad., und F. Schmidinger.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Juni 1910.)

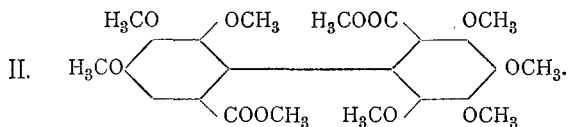
Beim Studium der Kondensations- und Oxydationsprodukte des Pyrogallols und der Gallussäure hat es sich gezeigt, daß neben der Natur der Kondensations- oder Oxydationsmittel noch andere sehr geringfügige Umstände für den Verlauf der Reaktion maßgebend sind.

Es war daher von Interesse, auch das Verhalten der Methyläthergallussäure in dieser Richtung zu studieren. Als relativ am leichtesten darstellbar haben wir die 3, 4-Dimethyläthergallussäure und als Kondensations-, beziehungsweise Oxydationsmittel Kaliumpersulfat gewählt. Wir konnten beobachten, daß in der Tat ein gelber Farbstoff entsteht. Allein die Darstellung der 3, 4-Dimethyläthergallussäure in etwas größerer Menge ist umständlich und langwierig. Sehr bald aber haben wir gefunden, daß der Farbstoff aus dieser Diäthersäure identisch ist mit dem Produkte aus der Trimethyläthergallussäure und unsere Versuche sind dann selbstverständlich mit dieser Säure als Ausgangsmaterial weiter verfolgt worden. In beiden Fällen entsteht die Tetramethyloflavellagsäure



so daß aus 2 Molekülen Triäthersäure 2 Moleküle Methylalkohol (bei der Diäthersäure 2 Moleküle Wasser) abgespalten werden, Diphenylbildung vor sich geht und außerdem eine Hydroxylgruppe eintritt.

Die Aufklärung dieser Verbindung wurde dadurch erschwert, daß scheinbar eine hartnäckig anhaftende Verunreinigung den Methoxylgehalt etwas drückt. Die Reinigung kann aber durch das Acetylprodukt hindurch bewerkstelligt werden und außerdem ist die Konstitution vollkommen erwiesen durch die Aufspaltung der Laktonebindungen und Herstellung des Ätheresters



Letztere Substanz ist mit dem seinerzeit aus der Flavellagsäure<sup>1</sup> dargestellten Ätherester identifiziert worden.

Wenn nun auch die Konstitution dieser Verbindung vollkommen klar ist, so ergab sich doch eine sehr bemerkenswerte Schwierigkeit, die besprochen werden muß. Nachdem die Flavellagsäure glatt mit Diazomethan das Pentamethylderivat liefert, mußte man dasselbe Resultat bei der Tetramethylflavellagsäure (I) erwarten. Wiederholte Versuche haben aber ergeben, daß die Substanz I gegen Diazomethan sich sehr resistent verhält. Es erinnert dies an eine Beobachtung von Hoffmann<sup>2</sup> beim Morin. Morin selbst gibt mit Diazomethan viel Tetra- neben wenig Pentaäther, während der Tetraäther gar keinen Pentaäther liefert. Der Fall liegt aber hier noch viel klarer und frappierender insofern, als die Flavellagsäure selbst quantitativ Pentaäther liefert, während der Tetraäther nur schwierig weiter methyliert werden kann. Es bleibt wohl zur Erklärung dieser Tatsache keine andere Möglichkeit als die Annahme, daß bei der Methylierung der Flavellagsäure selbst

<sup>1</sup> Herzig und Tscherne, Monatshefte für Chemie, 29, 281 (1908).

<sup>2</sup> Herzig und Klimosch, Monatshefte für Chemie, 30, 527 (1909).

der Tetramethyläther von der Konstitution I gar nicht als Zwischenprodukt auftritt und daß vielmehr die im Tetraäther so resistente Hydroxylgruppe in der Flavellagsäure sehr leicht reagiert und schon in den ersten Stadien der Reaktion methyliert wird. Die Behinderung dieser Gruppe tritt also erst mit der Häufung der Methoxygruppen im Molekül auf.

Wir konnten uns übrigens überzeugen, daß die Tetramethylflavellagsäure (I) entmethyliert wieder sehr glatt mit Diazomethan unter Bildung des Pentaäthers reagiert. Der ein wenig zu niedere Methoxylgehalt des Pentaäthers entspricht fast genau der größeren Differenz beim Tetraäther.

### Darstellung des Kondensationsproduktes.

Zur Herstellung des Kondensationsproduktes wurden je 20 g 3, 4-Di-, beziehungsweise Trimethyläthergallussäure in 100 g konzentrierter Schwefelsäure kalt gelöst, dann nach und nach unter Umrühren mit 40 g gepulvertem Kaliumpersulfat versetzt. Der Zusatz wurde so geregelt, daß die Temperatur 45° nicht überstieg. Das Reaktionsgemisch wurde über zerkleinertes Eis gegossen. Nach dem freiwilligen Schmelzen desselben wurde das Reaktionsprodukt abgesaugt und dann aus Eisessig umkrystallisiert. Es wurden so grünlichgelb gefärbte Nadelchen erhalten.

Ein aus 3, 4-Dimethyläthergallussäure auf diese Weise erhaltenes, viermal aus Eisessig umkrystallisiertes und bei 100° getrocknetes Produkt lieferte bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel folgendes Resultat:

0·1554 g Substanz gaben 0·3791 g AgJ.

$C_{14}H_{20}O_5(OCH_3)_4$ : Ber. für  $OCH_3$  33·17 g. Gef. 32·23 g.

Die weiteren Versuche wurden mit Kondensationsprodukten der weit einfacher darstellbaren Trimethyläthergallussäure ausgeführt.

In einem so erhaltenen, zweimal umkrystallisierten Produkte wurden 30·78%  $OCH_3$  gefunden, bei einem anderen, welches nach dreimaligem Umkrystallisieren 30·62%  $OCH_3$  ergeben hatte, wurden nach viermaligem Umkrystallisieren 30·94%,

nach fünfmaligem  $31\cdot52\%$  und nach sechsmaligem Umkrystallisieren  $31\cdot56\%$   $\text{OCH}_3$  gefunden.

Nach diesen Ergebnissen erschienen weitere Versuche, die Substanz durch fortgesetztes Umkrystallisieren zu reinigen, aussichtslos. Es wurde daher dieser Weg verlassen und der Versuch gemacht, ein Acetylprodukt herzustellen, um aus diesem, falls es leichter rein darzustellen wäre, das reine Kondensationsprodukt zu gewinnen.

#### Acetylierung des Kondensationsproduktes.

Zu diesem Zwecke wurden 12 g des Kondensationsproduktes durch einstündiges Kochen mit der gleichen Menge Natriumacetat und der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid acetyliert. Nach dem Eingießen in Wasser resultierte ein weißes Produkt, welches viermal aus Essigäther umkrystallisiert wurde. Es schied sich aus dem erkaltenden Lösungsmittel in Form feiner, weißer Flocken aus, die unter dem Einflusse des Tageslichtes einen schwach rötlichen Farbenton annahmen. Beim Erhitzen im Kapillarröhrchen wurde die Substanz schwach gelb und schmolz zwischen  $236$  und  $238^\circ$ . Als Methoxylzahl wurde  $29\cdot15$  gefunden.

Dasselbe Produkt, noch zweimal umkrystallisiert, schmolz zwischen  $237$  und  $238^\circ$ . Die Analyse der bei  $100^\circ$  getrockneten Substanz lieferte folgendes Ergebnis:

- I.  $0\cdot3067$  g Substanz gaben  $0\cdot6466$  g  $\text{CO}_2$ ,  $0\cdot1061$  g  $\text{H}_2\text{O}$ .
- II.  $0\cdot1613$  g Substanz gaben (nach Zeisel): 1. mit  $10$   $\text{cm}^3$  HJ (spezifisches Gewicht  $1\cdot7$ ) 2 Stunden lang gekocht  $0\cdot3535$  g AgJ, entsprechend  $28\cdot95\%$   $\text{OCH}_3$ ; 2. nach weiterem Zusatz von  $2$   $\text{cm}^3$  HJ ( $1\cdot9$ ) 2 Stunden gekocht noch  $0\cdot0043$  g AgJ, entsprechend  $0\cdot35\%$   $\text{OCH}_3$ .
- III.  $0\cdot2875$  g Substanz brauchten (nach Wenzel)  $6\cdot85$   $\text{cm}^3$  Kalilauge ( $1$   $\text{cm}^3 = 0\cdot00566$  g KOH).<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Da die Substanz bei einem Vorversuche sich als sehr widerstandsfähig gegenüber Schwefelsäure erwies, wurde, um der völligen Verseifung gewiß zu sein, zuerst mit  $5$   $\text{cm}^3$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $2:1$ ) eine halbe Stunde, dann weiter mit  $4$   $\text{cm}^3$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $2:1$ ) eine Viertelstunde, endlich nach weiterem Zusatz von  $3$   $\text{cm}^3$  konzentrierter Schwefelsäure noch eine Viertelstunde im Wasserbad gekocht. Nach dieser Behandlung war die Substanz größtenteils, wenn auch nicht völlig, gelöst. Zum Abtreiben der freigewordenen Essigsäure wurden zweimal je  $20$   $\text{cm}^3$  der Phosphatlösung und einmal  $20$   $\text{cm}^3$  Wasser verwendet. Schweflige Säure war im Destillat nicht vorhanden.

$C_{14}H_{21}O_5(OCH_3)_4COCH_3$ : Ber. C 57·67, H 3·88,  $OCH_3$  29·82,  $COCH_3$  10·34. Gef. C 57·50, H 3·87,  $OCH_3$  29·30,  $COCH_3$  10·34.

### Verseifung des Acetylproduktes.

Ungefähr 4 g des Acetylproduktes wurden, nach Durchfeuchtung mit etwas Alkohol, mit 100  $cm^3$   $H_2SO_4$  (7 : 3) versetzt und am Wasserbad erwärmt, wobei noch nach und nach ungefähr 10  $cm^3$  konzentrierter  $H_2SO_4$  zugesetzt wurden. Die erhaltene klare, hellgelbe Lösung wurde dann mit  $H_2O$  bis zum Eintreten einer schwachen, bleibenden Trübung versetzt, noch eine halbe Stunde weiter erwärmt und schließlich mit  $H_2O$  auf ungefähr 500  $cm^3$  ergänzt. Das nach dem Erkalten abgesaugte Verseifungsprodukt stellte nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig schwefelgelbe, feine Nadelchen dar, welche zwischen 270 und 271° schmolzen.

Nach dem Trocknen bei 100° lieferten

- I. 0·2465 g Substanz 0·5171 g  $CO_2$ , 0·0850  $H_2O$ .
- II. 0·1269 g Substanz (nach Zeisel): 1. mit 10  $cm^3$  HJ (spezifisches Gewicht 1·7) 2 Stunden gekocht 0·3058 g Ag J, entsprechend 31·84%  $OCH_3$ ; 2. nach weiterem Zusatz von 2  $cm^3$  HJ (spezifisches Gewicht 1·9) 2 Stunden gekocht noch 0·0028 g Ag J, entsprechend 0·29%  $OCH_3$ .

$C_{14}H_{21}O_5(OCH_3)_4$ : Ber. C 57·74, H 3·77,  $OCH_3$  33·17. Gef. C 57·21, H 3·86,  $OCH_3$  32·13.

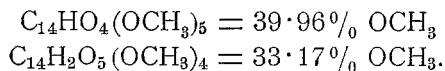
Es ist somit gelungen, mit Hilfe des Acetylproduktes ein reineres Kondensationsprodukt herzustellen als durch bloßes Umkrystallisieren der aus Trimethyläthergallussäure gewonnenen Produkte zu erhalten war. Freilich ist die Differenz zwischen den gefundenen und berechneten Werten noch immer etwas größer als gewöhnlich, so daß man an eine spurenweise Entmethylierung bei der Verseifung mittels Schwefelsäure denken könnte.

### Behandlung des Kondensationsproduktes mit Diazomethan.

1 g des so aus dem Acetylprodukt wiedererhaltenen Kondensationsproduktes wurde mit einer ätherischen Diazomethan-

lösung (aus  $5 \text{ cm}^3$  Nitrosomethylurethan) 48 Stunden lang stehen gelassen. Der Eintritt einer Reaktion machte sich in keiner Weise bemerkbar. Nach Abdestillieren des Äthers und des überschüssigen Diazomethans wurde der Rückstand aus Eisessig umkrystallisiert. Der so erhaltene Körper besaß blaßgelbe Farbe und zeigte bei der Methoxylbestimmung einen Gehalt von  $34 \cdot 27\%$   $\text{OCH}_3$ . Ein ursprüngliches (nicht über das Acetylprodukt gereinigtes), einmal umkrystallisiertes Produkt mit der Methoxylzahl  $29 \cdot 93$  ergab nach 24stündiger Behandlung mit Diazomethan  $30 \cdot 33\%$   $\text{OCH}_3$ , ein anderes, zweimal umkrystallisiertes mit der Methoxylzahl  $31 \cdot 71$  nach 48stündiger Behandlung mit Diazomethan aus  $10 \text{ cm}^3$  Nitrosomethylurethan  $32 \cdot 23\%$   $\text{OCH}_3$ .

Zum Vergleiche und zur Veranschaulichung der Widerstandsfähigkeit des Kondensationsproduktes gegen Methylierung durch Diazomethan seien die für Penta- und Tetramethyloflavellagsäure berechneten Methoxylzahlen auch hier angeführt:



### Behandlung des Kondensationsproduktes mit Kali und Dimethylsulfat.

Da sich der Körper einer Methylierung durch Diazomethan so wenig zugänglich erwiesen hatte, wurde nun sein Verhalten gegenüber Kalilauge und Dimethylsulfat untersucht.

9 g ursprünglichen Kondensationsproduktes (mit einem Methoxylwerte von  $29 \cdot 93$ ) wurden dreimal hintereinander mit je 18 g Kali in wässriger Lösung und je 42 g Dimethylsulfat bei Wasserbadtemperatur behandelt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch, in dem sich eine zähe, rote Masse abgeschieden hatte, wurde in einen Scheidetrichter gebracht, die rote Masse in Äther gelöst und sodann diese ätherische Lösung wiederholt zuerst mit kalihaltigem, dann mit reinem Wasser ausgeschüttelt. Der nach dem Abdestillieren des Äthers nur teilweise erstarrende Rückstand wurde nach Verreiben mit wenig Alkohol völlig fest.

Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurden  $2.44\text{ g}^1$  eines rein weißen, krystallinischen Produktes erhalten, das um  $81^\circ$  zu erweichen begann und bei  $84^\circ$  völlig geschmolzen war. Der Mischschmelzpunkt mit Methylätherester der Flavellagsäure (II) wurde bei  $82$  bis  $85^\circ$  gefunden. Nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure gaben

$0.1378\text{ g}$  Substanz (nach Zeisel): 1. mit  $10\text{ cm}^3$  HJ (spezifisches Gewicht  $1.7$ ) 2 Stunden gekocht  $0.6002\text{ g}$  AgJ, entsprechend  $57.54\%$   $\text{OCH}_3$ ; 2. nach weiterem Zusatz von  $2\text{ cm}^3$  HJ (spezifisches Gewicht  $1.9$ ) 2 Stunden weiter gekocht noch  $0.0022\text{ g}$  AgJ, entsprechend  $0.21\%$   $\text{OCH}_3$ .  
 $\text{C}_{12}\text{H}(\text{OCH}_3)_7(\text{COOCH}_3)_2$ : Ber.  $\text{OCH}_3$   $58.14$ . Gef.  $\text{OCH}_3$   $57.75$ .

Bei der Einwirkung von Kali und Dimethylsulfat fand somit völlige Methylierung unter Aufspaltung der Laktonebindungen statt.

Dieser Versuch gibt außerdem einen sichereren Beweis für die Konstitution des Kondensationsproduktes als er durch die Analyse des Kondensationsproduktes selbst erbracht werden konnte. Die sehr gute Ausbeute an diesem Ätherester scheint darauf hinzudeuten, daß die Verunreinigungen des ursprünglichen Kondensationsproduktes jedenfalls nur in geringer Menge vorhanden sein können.

### Entmethylierungsversuch und Behandlung des entmethylierten Produktes mit Diazomethan.

Zum Schlusse wurden noch, um die Widerstandsfähigkeit der Tetramethylflavellagsäure gegenüber Diazomethan im Verhältnis zur Flavellagsäure recht anschaulich zu machen, ungefähr  $1\text{ g}$  Kondensationsprodukt und  $2\text{ g}$  Acetylprodukt durch mehrstündiges Kochen mit HJ entmethyliert (beziehungsweise gleichzeitig verseift). Auf vollständige Entmethylierung wurde durch Anschalten des Kochkölchens an den Methoxylbestimmungsapparat unter Vorlage von Silberlösung geprüft. Die mit  $\text{SO}_2$ -haltigem und reinem Wasser gewaschene, entmethylierte Verbindung wurde trocken mit ätherischer Diazomethan-

---

<sup>1</sup> Aus den Laugen wurden noch  $3.85\text{ g}$  zweites Produkt erhalten, welches dem Schmelzpunkt nach ( $78.5$  bis  $82^\circ$ ) ebenfalls schon ziemlich rein zu sein schien.

lösung (aus  $10\text{ cm}^3$  Nitrosomethylurethan) übergossen, wobei unter lebhaftem Aufschäumen Reaktion eintrat. Nach 24 Stunden wurden Äther und Diazomethanüberschuß abdestilliert. Der aus Eisessig zweimal umkrystallisierte Rückstand war weiß, mit schwachem Stich ins Gelbliche und schmolz unter vorausgehender Erweichung bei  $242^\circ$ .

- I.  $0\cdot1278\text{ g}$  Substanz (getrocknet bei  $100^\circ$ ) gaben nach Zeisel: 1. mit  $10\text{ cm}^3$  HJ (spezifisches Gewicht  $1\cdot7$ ) 2 Stunden lang gekocht  $0\cdot3701\text{ g}$  AgJ, entsprechend  $38\cdot26\%$   $\text{OCH}_3$ ; 2. nach weiterem Zusatz von  $2\text{ cm}^3$  HJ (spezifisches Gewicht  $1\cdot9$ ) 2 Stunden gekocht noch  $0\cdot0031\text{ g}$  AgJ, entsprechend  $0\cdot32\%$   $\text{OCH}_3$ .

Die Substanz wurde dann nochmals mit Diazomethan (aus  $5\text{ cm}^3$  Nitrosomethylurethan) durch 24 Stunden behandelt und es gaben hernach nach zweimaligem Umkrystallisieren

- II.  $0\cdot1324\text{ g}$  Substanz (getrocknet bei  $100^\circ$ ): 1. mit  $10\text{ cm}^3$  HJ (spezifisches Gewicht  $1\cdot7$ ) 2 Stunden gekocht  $0\cdot3855\text{ g}$  AgJ, entsprechend  $38\cdot47\%$   $\text{OCH}_3$ ; 2. nach weiterem Zusatz von  $2\text{ cm}^3$  HJ (spezifisches Gewicht  $1\cdot9$ ) noch 5 Stunden gekocht noch  $0\cdot0046\text{ g}$  AgJ, entsprechend  $0\cdot46\%$   $\text{OCH}_3$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$\text{C}_{14}\text{HO}_4(\text{OCH}_3)_5$	$\text{C}_{14}\text{H}_2\text{O}_5(\text{OCH}_3)_4$
$\text{OCH}_3$ .....	38·58	38·93	39·96	33·17

Der Unterschied zwischen den bei diesem Versuche gewonnenen Ergebnissen und den bei Einwirkung von Diazomethan auf das Kondensationsprodukt selbst erhaltenen ist somit sehr augenfällig.