

hier ein neuer Körper vorliege. Ich gebe nach den Ausführungen von Forster und Withers zu, daß vieles für ihre Auffassung spricht; doch werde ich die Angelegenheit nochmals prüfen. Die Bildung von Diazobenzol-imid bei der Reduktion des Diazoamidobenzols war damals nicht bekannt; sie war auch nicht ohne weiteres vorauszusehen, so daß ein derartiges Gemisch von 1 Mol. Diazobenzolimid und 1 Mol. Anilin mit dem niedrigen Siedepunkt und den besonderen Eigenschaften sehr wohl als einheitliche, leicht zersetzbare Substanz angesehen werden konnte.

Da ich mir sehr wohl bewußt war, daß die von mir als Phenyl-diimid angesprochene Substanz noch besser charakterisiert werden müßte und da die von mir gefundene Herstellungsweise infolge der Zersetzung und der so oft zu wiederholenden Reinigung durch Destillation usw. nur sehr geringe Ausbeute an anscheinend reinem Material lieferte, habe ich versucht, auch auf anderem Wege zum Phenyl-diimid zu gelangen. Die diesbezüglichen Versuche sind noch nicht abgeschlossen. Jedoch kann ich jetzt schon sagen, daß die auf diese Weise erhaltenen Körper andere Eigenschaften besitzen, als ich sie für das Phenyl-diimid angegeben habe. Ich werde, sobald ich Gelegenheit zur Beendigung der Arbeit finde, über diese Versuche berichten.

Darmstadt, 26. März 1913.

188. Emil Fischer und Karl Freudenberg: Über das Tannin und die Synthese ähnlicher Stoffe. III. Hochmolekulare Verbindungen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 22. März 1913.)

In der zweiten Mitteilung¹⁾ wurden Versuche zur Synthese des Methyo-tannins beschrieben. Aus Pentamethyl-m-digalloylchlorid und Glucose bei Gegenwart von Chinolin entsteht ein Produkt, das wir für Penta-[pentamethyl-m-digalloyl]-glucose halten und das große Ähnlichkeit mit dem von Herzog entdeckten Methylotannin zeigt. Da aber diese Körper nicht krystallisieren und auch nicht als ganz einheitliche Individuen gelten können, so war eine sichere Identifizierung unmöglich. Unsere Bemühungen mußten deshalb auf

¹⁾ B. 45, 2709 [1912].

die Synthese des Tannins selbst, oder besser gesagt seines wesentlichen Bestandteils, gerichtet bleiben. Dafür scheint in erster Linie der Besitz von größeren Mengen *m*-Digallussäure nötig zu sein, und wir haben zunächst eine Methode für deren Gewinnung ausgearbeitet. Nach verschiedenen vergeblichen Anläufen sind wir auf folgendem Weg zum Ziel gelangt. Bekanntlich lassen sich die mehrwertigen Phenole mit benachbarten OH-Gruppen, z. B. Brenzcatechin und Pyrogallol, durch Phosgen bei Gegenwart von Alkali oder Pyridin in intramolekulare Carbonate verwandeln¹⁾). Diese Reaktion haben wir auf die Gallussäure übertragen und dabei eine krystallisierte Verbindung C₈H₄O₆ gewonnen, die wir »Carbonylo-gallussäure« (Oxy-3-[oxo-methylendioxy]-4,5-benzoësäure) nennen und die zweifellos die Struktur CO$\begin{array}{c} O \\ \swarrow \quad \searrow \\ O \quad H_2(OH) \end{array}$.COOH hat, denn sie zeigt folgende Umwandlungen: Durch Kochen mit Methylalkohol entsteht *m*-Carbo-methoxy-gallussäure, ferner wird sie durch Diazomethan in den Methylester einer Carbonylo-methyläther-gallussäure (Methoxy-3-[oxo-methylendioxy]-4,5-benzoësäure-methylester) verwandelt, der bei der Verseifung *m*-Methyläther-gallussäure liefert. Die Carbonylo-gallussäure, welche offenbar der von G. Barger durch Oxydation von Piperonylsäure erhaltenen 3,4-Carbonylo-dioxybenzoësäure²⁾ entspricht, ist nun für die Synthese der *m*-Digallussäure ein bequemes Material. Sie lässt sich nämlich mit dem Tricarbomethoxy-gallyloylchlorid direkt in alkalischer Lösung kuppeln, und durch nachträgliche Abspaltung der Kohlensäure-Gruppen entsteht in befriedigender Ausbeute *m*-Digallussäure, die hübsch krystallisiert und verhältnismäßig leicht zu reinigen ist. Ihre Struktur haben wir noch geprüft durch die Behandlung mit Diazomethan, wobei der schon bekannte Methylester der Pentamethyl-*m*-digallussäure entsteht.

Unsere Versuche, die Säure zu carbomethoxylieren, dann das Chlorid zu bereiten und daraus mit Traubenzucker eine Penta-*m*-di-gallyloylglucose herzustellen, die vielleicht mit dem Hauptbestandteil des Tannins identisch ist, werden wegen der heiklen Eigenschaften dieser Stoffe noch längere Zeit in Anspruch nehmen.

Die früher beschriebene krystallisierte Digallussäure³⁾ schien nach der Synthese aus der 3,5-Dicarbomethoxy-gallussäure und

¹⁾ Vergl. A. Einhorn, A. 300, 141 [1898] und A. Einhorn, B. 37, 106 [1904].

²⁾ C. 1908. I, 1689.

³⁾ E. Fischer, B. 41, 2890 [1908]. E. Fischer und K. Freudenberg, A. 384, 225 [1911].

dem Tricarbomethoxy-galloylchlorid die *para*-Verbindung zu sein. Wir haben aber ausdrücklich bei ihrer Beschreibung betont, daß der Beweis für ihre Struktur noch nicht erbracht sei. Unser neues Präparat ist nun der alten Substanz so ähnlich, daß wir die Verschiedenheit nicht für wahrscheinlich halten. Wir werden auf diese Frage zurückkommen, wenn die vollständige Methylierung des alten Präparats mit größeren Mengen durchgeführt ist, denn im Gegensatz zur Synthese halten wir die Methylierung für die entscheidende Probe auf die Struktur.

Unter dem Namen *m*-Digallussäure hat M. Nierenstein ein Produkt beschrieben, das er aus dem Carbäthoxy-tannin durch Verseifen mit Pyridin erhielt¹⁾. Die Eigenschaften unserer Säure weichen in mancher Beziehung so sehr von Nierensteins Beschreibung ab, daß wir die beiden Präparate für verschieden halten müssen. Da die Struktur unseres Produktes durch die Methylierung festgestellt ist, so können wir also der Ansicht von Nierenstein über die Struktur seiner Säure nicht beipflichten.

Bei der Herstellung der Pentamethyl-*m*-digallussäure aus Trimethylgalloylchlorid und *m,p*-Dimethylgallussäure sind wir früher²⁾ einem Nebenprodukt begegnet, das in die Klasse der Säureanhydride zu gehören schien. Um seine Struktur aufzuklären, haben wir das Anhydrid der Trimethyl-gallussäure und das gemischte Anhydrid der Trimethyl-gallussäure mit der Pentamethyl-*m*-digallussäure nach dem allgemeinen Verfahren des D. R.-P. 117267 (Knoll & Co. 1899) dargestellt. Dabei hat sich ergeben, daß das früher beobachtete Produkt identisch mit dem zweiten, gemischten Anhydrid ist. Die Bildung solcher Anhydride findet bei der üblichen Darstellung der Didepside in wäßrig-alkalischer Lösung meist nur in untergeordnetem Maße statt, und sie lassen sich von den einfachen Kupplungsprodukten, welche sauer sind, leicht durch Alkalicarbonat trennen. Viel unbequemer kann die Entstehung der Anhydride bei der Kupplung von Zucker mit Säurechloriden in Gegenwart von Chinolin werden, man muß deshalb bei dieser Operation besondere Aufmerksamkeit auf völlige Trockenheit der Materialien verwenden, denn bei Abwesenheit von Wasser können die Säureanhydride nicht entstehen.

Schon in der ersten Mitteilung³⁾ haben wir darauf aufmerksam gemacht, daß die von uns zum Aufbau tannin-ähnlicher Körper benützten Methoden für die Synthese hochmolekularer Stoffe dienen können, und später haben wir erwähnt, daß die Tribenzoyl-gallussäure für diesen Zweck besonders geeignet erscheine. Die

¹⁾ B. 43, 628 [1910]. ²⁾ B. 45, 2718 [1912]. ³⁾ B. 45, 918 [1912].

Versuche sind inzwischen mit recht befriedigendem Erfolge ausgeführt worden. Das Chlorid der Tribenzoyl-gallussäure reagiert bei Gegenwart von Chinolin leicht auf Mannit und liefert ein Produkt, das wir für den neutralen Ester, d. h. Hexa-[tribenzoyl-galloyl]-mannit mit dem Molekulargewicht 2967 halten. Bei der Analyse dieser und ähnlicher Substanzen haben wir es als großen Übelstand empfunden, daß die Differenzen für Koblenstoff und Wasserstoff nicht mehr groß genug sind, um mit Sicherheit die Anzahl der Acylgruppen, d. h. die wirkliche Zusammensetzung der Verbindung, festzustellen. Es schien deshalb ratsam, dem Molekül eine halogenhaltige Gruppe einzuführen, um in dem Prozentgehalt an Halogen einen Maßstab für die Anzahl der eintretenden Acyle und zugleich für die Molekulargröße des Endproduktes zu erhalten.

Diese Bedingungen schienen erfüllt zu sein in dem Glucosid des Tribrom-phenols¹⁾). In der Tat nimmt dasselbe leicht viermal das Radikal der Tribenzoylgallussäure auf, und es entsteht das Tetra-(tribenzoyl-galloyl)-tribromphenol-glucosid, dessen Zusammensetzung und Molekulargröße 2349 durch die Bestimmung des Broms kontrolliert werden konnte. Um noch höher zu kommen, haben wir dann das Maltosid des Tribromphenols aus Acetochlormaltose und Tribromphenol dargestellt; aber leider ist es bisher nicht geeglückt das Präparat rein zu erhalten, weil es nicht krystallisierte. Da es aber für die weiteren Synthesen notwendig erschien, von ganz reinen Materialien auszugehen, so haben wir einen anderen Weg gesucht und das Ziel erreicht bei den Osazonen. Nachdem Versuche gezeigt hatten, daß das gewöhnliche Phenylglucosazon vier Benzoyle aufnimmt, haben wir das *p*-Jodphenyl-maltosazon aus Maltoson und *p*-Jodphenylhydrazin dargestellt. Es ist ein hübsch krystallisierender Stoff, der sich leicht in reinem Zustand gewinnen läßt. Seine Kupplung mit Tribenzoylgalloylchlorid bei Gegenwart von Chinolin geht nun recht glatt von statthen, und es resultiert ein Hepta-(tribenzoyl-galloyl)-*p*-jodphenyl-maltosazon.

Dieses ist zwar wie alle diese hochmolekularen Stoffe amorph; aber es besitzt doch sonst so schöne Eigenschaften und hat bei der Analyse besonders auch in Bezug auf den Halogengehalt so gutstimmende Werte gegeben, daß wir kein Bedenken tragen, es als einen reinen oder nahezu reinen Stoff anzusehen. Die Struktur ergibt sich aus der Synthese und als Molekulargewicht berechnet sich für **C₂₂₀H₁₄₂O₅₈N₄J₂** der Wert 4021. Es übertrifft also erheblich an Molekulargröße alle bisher synthetisch gewonnenen Produkte von

¹⁾ E. Fischer und H. Strauß, B. 45, 2472 [1912].

wohldefinierter Individualität und bekannter Struktur. Um dieses Urteil zu rechtfertigen, verweisen wir auf Richters Lexikon der Kohlenstoffverbindungen (3. Aufl.), wo am Ende des 4. Bandes die hochmolekularen Substanzen zusammengestellt sind. Wir glauben aber bei dieser Gelegenheit der klassischen Versuche von M. Berthelot gedenken zu müssen, der schon um die Mitte des vorigen Jahrhunderts in der Esterbildung eine bequeme Reaktion zur Bereitung hochmolekularer Stoffe aus mehrwertigen Alkoholen und hohen Fettsäuren, z. B. aus Mannit und Stearinsäure, erkannte. Allerdings war bei dem von ihm angewandten Verfahren, das hohe Temperatur erfordert, die Gewinnung einheitlicher Produkte gewiß sehr viel schwerer, und die kompliziertesten der von ihm beschriebenen Stoffe, z. B. das Hexastearat des Mannitans, sind deshalb später nicht als einheitliche Individuen anerkannt worden. Diese Mängel werden durch die verfeinerten Methoden der Jetzzeit beseitigt, und dadurch ist die Esterbildung als brauchbarste Reaktion für den Aufbau von Riesenmolekülen rehabilitiert.

Die von uns dargestellten neuen Stoffe dürften ein geeignetes Material für die Bearbeitung mancher Fragen der Molekularphysik sein¹⁾, und wir haben selbst die kryoskopische Methode der Molekulargewichtsbestimmung bei ihnen geprüft. Als Lösungsmittel wurde Bromoform gewählt, welches eine so hohe Konstante und einen so bequemen Schmelzpunkt hat, daß die Versuche mit dem gewöhnlichen Beckmannschen Apparat ausgeführt werden konnten. Die Resultate sind über Erwarten befriedigend ausgefallen. Denn bei drei Versuchen ergaben sich für den höchstmolekularen Stoff mit Molgew. 4021 die Werte 3737, 3278, 3493, im Mittel also 3503. Die Abweichung von dem auf chemischem Wege abgeleiteten Molekulargewicht ist also prozentisch nicht größer, als man sie auch bei viel einfacheren krystallisierten Stoffen öfters beobachtet.

Carbonylo-gallussäure (Oxy-3-[oxo-methylendioxy]-4,5-benzoësäure), OC^O>C₆H₃(OH).COOH.

Ähnlich der von Einhorn beschriebenen Bereitung des Brenzcatechincarbonats läßt sich die Gallussäure mit Phosgen in alkalischer Lösung kuppeln. Wir haben es dabei vorteilhaft gefunden, als Lösungsmittel noch Aceton zuzusetzen, ferner ist es nötig, während der Operation die Lüft auszuschließen. Wir bedienen uns des bestehenden Apparates (Fig. 1):

¹⁾ Vergl. H. Crompton, P. Ch. S. 28, 193 [1912].

a ist ein zylindrisches Glasgefäß (sogen. Filterstutzen) von 3 l Inhalt, bedeckt mit einer Bleiplatte *b*, die ziemlich locker aufgelegt und deren Rand mit Glaserkitt gedichtet ist. Durch die Bleiplatte gehen 2 Gummistopfen *c* und *d*; der erste trägt den Tropftrichter *e*, das Thermometer *f* und das Gaszuleitungsrohr *g*, das für die Zuführung von Wasserstoff dient.

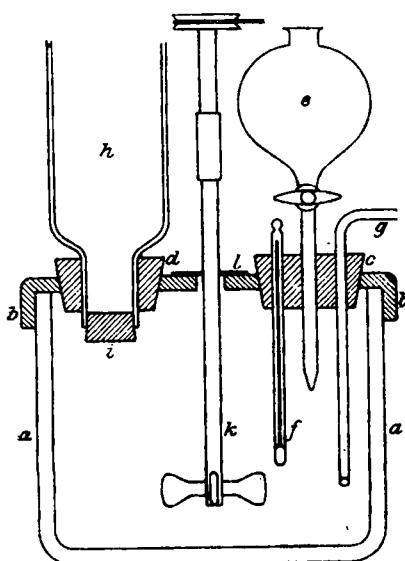


Fig. 1.

Durch den zweiten Kautschukstopfen reicht das Glasgefäß *h* das unten durch einen Korkstopfen *i* verschlossen ist. *k* ist ein Rührer, der durch eine kleine Turbine bewegt wird; *l* besteht aus einigen Schichten angefeuchten Filterpapiers, die einen genügenden Abschluß der Luft bilden. Der zugeführte Wasserstoff, beziehungsweise die verdrängte Luft können durch die am Rührer befindliche Öffnung leicht entweichen.

Man bringt nun in das Gefäß *a* eine Lösung von 100 g krystall-

wasserhaltiger Gallussäure in 500 ccm Aceton, verdrängt die Luft durch Wasserstoff und fügt durch den Tropftrichter 800 ccm 2-n. Natronlauge (3 Mol.) zu, wodurch in der Flüssigkeit 2 Schichten entstehen. Nachdem diese durch Einstellen des Gefäßes in eine Kältemischung auf -5° abgekühlt ist, bringt man in das Gefäß *h* 360 ccm der käuflichen 20-prozentigen Lösung von Phosgen in Toluol, aus der man vorher durch mehrstündigem Schütteln mit Quecksilber Spuren von freiem Chlor entfernt hat. Nachdem nun die Flüssigkeit durch den Rührer in starke Bewegung gesetzt ist, stößt man mit einem Glasstab den Stopfen *i* hinab. Die Phosgenlösung mischt sich mit der unteren Flüssigkeit rasch zu einer Emulsion, in der der chemische Vorgang schnell stattfindet. Man erkennt das an dem Umschlag der Farbe von Rotbraun in Hellbraun und dem Übergang der Reaktion von alkalisch in schwach sauer. Die gesamte Flüssigkeit, die jetzt nicht mehr gegen Luft empfindlich ist, wird sofort 3-mal mit je 500 ccm Petroläther, dem etwas Äther zugesetzt ist, im Scheidetrichter ausgeschüttelt, um das Toluol und einen Teil des Acetons zu entfernen. Dann versetzt man die abgelassene trübe wässrige Lösung mit 45 ccm 12-n. Salzsäure und kühlt in einer Kältemischung. Nach kurzer Zeit beginnt die Krystallisation des Gallussäure-carbonats, das bei gut gelungener Operation völlig farblos ist. Es wird nach etwa 1 Stunde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, hydraulisch stark abgepreßt und sofort im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Die zuvor beschriebenen Operationen sollen möglichst rasch ausgeführt werden, da die Substanz schon bei längerer Berührung mit Wasser kleine Mengen Gallussäure zurückbildet. Die Ausbeute schwankte zwischen 50 und 60 g und stieg im besten Falle auf 62 g oder 60% der Theorie, berechnet auf wasserhaltige Gallussäure. Das Rohprodukt gibt bei gut verlaufener Operation in verdünnter alkoholischer Lösung mit wenig Eisenchlorid eine äußerst schwache Grünfärbung. 1 g des Rohprodukts soll nach dem Anreiben mit 0.2 ccm Wasser sich in 4 ccm Aceton völlig lösen; dann ist es für die später beschriebenen Operationen direkt brauchbar; findet sich aber bei dieser Probe ein schwerlöslicher Körper, was zuweilen der Fall ist, so muß das Rohprodukt mit Aceton unter Zusatz von wenig Wasser ausgezogen, das Filtrat unter geringem Druck bei gewöhnlicher Temperatur eingeengt und mit Eiswasser gefüllt werden.

Zur Analyse wurde in etwa der 6-fachen Menge kaltem Aceton gelöst, diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur unter verminderterem Druck bis zur beginnenden Krystallisation eingeeengt und unter Zusatz von Essigäther der Krystallisation überlassen. Schließlich wurde nochmals in Aceton gelöst, mit Wasser ausgeschieden und im Vakuumexsiccator über Phosphorpeatoxyd getrocknet. Das Präparat verlor dann bei 78° und 15 mm nicht mehr an Gewicht.

0.1682 g Sbst.: 0.3016 g CO₂, 0.0328 g H₂O.

C₈H₁O₆ (196.03). Ber. C 48.97, H 2.06.

Gef. » 48.90, » 2.18.

Die Substanz schmilzt im Capillarrohr unter starker Gasentwicklung gegen 255° (korrig.). Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in heißen Wasser löst sie sich unter Gasentwicklung und Rückverwandlung in Gallussäure. Diese Umwandlung findet auch statt, wenn man die Säure mit Wasser übergossen mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt. In Äther und Essigäther löst sie sich sehr schwer, in Chloroform, Benzol und Petroläther ist sie fast unlöslich; in Methyl- und Äthylalkohol löst sie sich in der Kälte ziemlich langsam und, wie schon erwähnt, gibt diese Lösung mit Eisenchlorid nur eine ganz schwache Färbung; aber schon nach 1/2-stündigem Stehen wird die Färbung durch Eisenchlorid stärker. Viel rascher geht diese Veränderung durch Alkohole in der Wärme vor sich und dabei bildet sich Carboalkyloxy-gallussäure. Wir haben die Reaktion genauer beim Methylalkohol untersucht.

2 g des Carbonats wurden mit 10 ccm Methylalkohol 5 Minuten gekocht, dann in 20 ccm Eiswasser gegossen, mit einer Spur Monocarbomethoxy-gallussäure geimpft und 24 Stunden im Eisschrank aufbewahrt. Erhalten 1.2 g farblose Nadeln. Zur Analyse wurde bei 100° 2 Stunden getrocknet.

0.1492 g Sbst.: 0.2586 g CO₂, 0.0476 g H₂O.

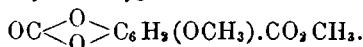
C₉H₃O₇ (228.06). Ber. C 47.36, H 3.54.

Gef. » 47.27, » 3.57.

Das Präparat zeigt in Bezug auf Zersetzungspunkt, Löslichkeit, Krystallform und Färbung durch Eisenchlorid so große Ähnlichkeit mit der früher von uns beschriebenen 3-Monocarbomethoxy-gallussäure¹⁾), daß wir sie für identisch halten. Seine Bildung aus der Carbonylo-gallussäure entspricht der Umwandlung von Brenzcatechin-carbonat in Brenzcatechin-kohlensäureäthylester²⁾.

Methylierung der Carbonylo-gallussäure.

Methylester der 3.4-Carbonylo-5-methyläther-gallussäure (Methoxy-3-[oxo-methylendioxy]-4.5-benzoësäure-methylester),



3 g feingepulverte Carbonylo-gallussäure werden in 100 ccm Chloroform suspendiert und Diazomethan (aus 7 ccm käfflicher Nitroso-methylurethan-Lösung) in die Flüssigkeit hineindestilliert. Dabei entsteht bald eine klare gelbe Lösung, die noch 15 Minuten stehen bleibt und dann unter verminderter Druck bei gewöhnlicher Temperatur auf wenige ccm eingeengt wird, wobei die gelbe Farbe fast verschwindet. Auf Zusatz von 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff krystallisieren farblose, mit bloßem Auge erkennbare, lange Nadeln; man engt bei 20° auf etwa 15 ccm ein und läßt in einer Kältemischung krystallisieren. Ausbeute 2.82 g; die Mutterlauge gab beim Einengen noch 0.44 g (zusammen 95% der Theorie). Zur Analyse wurde 1 g aus 30 ccm warmem Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert. Lange Nadeln, die bei 133° (corr. 134°) zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen.

0.1514 g Sbst. (bei 78° und 15 mm getr.): 0.2982 g CO₂, 0.0526 g H₂O.

C₁₀H₈O₆ (224.06). Ber. C 53.56, H 3.60.

Gef. » 53.72, » 3.89.

Der Ester löst sich leicht in Alkohol und Chloroform, ziemlich schwer in Äther, sehr wenig in kaltem Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther. In siedendem Wasser löst er sich in einigen Minuten unter starker Gasentwicklung; beim Erkalten bilden sich langsam rhombenähnliche Krystalle, die in alkoholischer Lösung eine starke blaugrüne Eisenchloridreaktion geben. Wahrscheinlich handelt es sich um 3-Methyläther-gallussäure-methylester.

Neue Darstellung der 3-Methyläther-gallussäure.

Der zuvor beschriebene Methylester der Carbonylo-methyläther-gallussäure wird in der 15-fachen Menge kochendem Wasser gelöst, wobei er unter Kohlensäure-Entwicklung die eben erwähnte Umwandlung erleidet. Man verdampft dann etwa auf ein Drittel, überschichtet die abgekühlte Flüssigkeit zur Absperrung der Luft mit Petroläther und fügt 2-n. Natronlauge (5 ccm auf 1 g ursprünglich angewandten Esters) hinzu. Wird die mit Petroläther

¹⁾ B. 45, 2716 [1912].

²⁾ Einhorn, A. 300, 141 [1898].

ausgefüllte und verkorkte Flasche 1—2 Tage bei 25° aufbewahrt, so ist die Verseifung beendet. Nach Abgießen des Petroläthers übersättigt man sofort mit 5-n. Salzsäure, wobei die Methyläther-gallussäure alsbald in feinen farblosen Nadelchen krystallisiert, die nach 1-stündigem Stehen in der Kälte abgesaugt werden. Ausbeute 90—95% der Theorie. Durch Umkrystallisieren aus etwa der 13-fachen Menge heißem Wasser unter Anwendung von Tierkohle erhält man schöne, farblose, mikroskopische Nadeln, die bei 100° zur Analyse getrocknet wurden.

0.1491 g Sbst.: 0.2844 g CO₂, 0.0590 H₂O.

C₈H₈O₅ (184.06). Ber. C 52.16, H 4.38.

Gef. » 52.02, » 4.43.

Das Präparat gab gerade so wie die von W. Vogl¹⁾ beschriebene Verbindung mit Eisenchlorid in wäßriger Lösung eine tief bläulich-schwarze Färbung, während in alkoholischer Lösung die Färbung grünlichblau ist. Dagegen haben wir auch einige Abweichungen gefunden. So war unser Präparat ganz farblos, während Vogl eine schwach gelblichweiße Färbung beobachtete. Ferner gibt Vogl an, daß mit Barytwasser im Gegensatz zu Gallussäure keine Färbung entstehe. Wir fanden, daß die wäßrige Lösung der Säure mit viel Barytwasser im ersten Moment eine bläuliche Färbung gibt, die aber so rasch verschwindet, daß sie übersehen werden kann. Am meisten weichen unsere Beobachtungen ab in Bezug auf den Schmelzpunkt. Vogl gibt 199—200° (unkorr.) an. Wir fanden, daß der Schmelzpunkt nicht konstant ist, weil gleichzeitig Zersetzung stattfindet. Unser Präparat schmolz beim raschen Erhitzen im Capillarrohr unter Gasentwicklung gegen 220° (korrig.), aber in allen solchen Fällen schwankt der Zersetzungspunkt mit der Art des Erhitzens. Trotz dieser Abweichungen halten wir die Verbindung von Vogl mit der unsrigen für identisch. Als Unterschied von der Gallussäure führen wir noch an das Verhalten gegen Cyankalium, welches in wäßriger Lösung mit unserem Präparat keine Färbung gab. Ebenso groß ist die Verschiedenheit von der 4-Methyläther-gallussäure, die mit Eisenchlorid eine rein braune Färbung gibt und bei 245° (korrig.) ohne Gasentwicklung schmilzt, nachdem vorher allerdings schon Sinterung stattgefunden hat²⁾. Unsere neue Darstellung der *m*-Methyläther-gallussäure ist sicherlich viel einfacher als die von Vogl beschriebene und liefert offenbar auch ein reineres Produkt.

m-Digallussäure.

Die Kupplung des Tricarbomethoxy-galloylchlorids mit der Carbonylo-gallussäure und die nachträgliche Abspaltung der Kohlensäure-

¹⁾ M. 20, 397 [1899].

²⁾ Vergl. E. Fischer und K. Freudenberg, B. 45, 2715 [1912].

gruppen haben wir unmittelbar hinter einander ohne Isolierung der Zwischenprodukte ausgeführt. Da zur Erzielung einer befriedigenden Ausbeute mancherlei Vorsichtsmaßregeln erforderlich sind, so scheint uns eine ausführliche Beschreibung des Versuches nötig.

37.8 g Tricarbomethoxy-galloylchlorid werden in 150 ccm trocknem reinem Aceton aus Bisulfit gelöst und die Flüssigkeit in 6 gleiche Teile geteilt, ferner stellt man bereit 1 l *n*.-Natronlauge, die in einem 2 l-Kolben mit Wasserstoff gesättigt und auf 10° abgekühlt ist. Jetzt werden 10 g feingesiebte Carbynylo-gallussäure in einem Erlenmeyer-Kolben von $\frac{1}{2}$ l Inhalt mit 20 ccm reinem Aceton übergossen, das Gefäß durch eine Kältemischung gekühlt und die Säure durch rasches Zutropfen von 48 ccm *n*.-Kalilauge unter gleichzeitigem Turbinieren fast vollständig in Lösung gebracht. Wenn die Temperatur der Flüssigkeit auf —5° gesunken ist, fügt man sofort, ehe Krystallisation einsetzt, 20 ccm kalte *n*.-Kalilauge und unmittelbar hinterher 1 Portion Chloridlösung (6.3 g Tricarbomethoxygalloylchlorid in 25 ccm Aceton) zu. Unter starkem Rühren lässt man die durch die Reaktion erhöhte Temperatur wieder unter 0° herabgehen und gießt jetzt 17 ccm *n*.-Kalilauge und sofort die zweite Chloridlösung zu. Nach einigen Minuten werden nochmals 17 ccm Kalilauge und die dritte Portion Chlorid eingegossen.

Es resultiert eine hellgelbe, neutrale Lösung, die durch eine geringe Abscheidung von harziger Materie getrübt ist. Während sie filtriert wird, wiederholt man die ganze Kupplung mit neuen 10 g Carbynylo-gallussäure in der gleichen Weise. Die vereinigten Filtrate lässt man nun in die zuvor bereitgestellte *n*.-Natronlauge (1 l), durch die dauernd ein Wasserstoffstrom geht, einfließen. Die zuerst entstehende Trübung löst sich sofort wieder und die Temperatur steigt auf 20°, bei welcher die Flüssigkeit 40 Minuten gehalten wird. Man versetzt dann, immer noch unter Ausschluß von Luft, mit 95 ccm 12-*n*. Salzsäure. Unter starker Kohlensäureentwicklung färbt sich die zuvor rotbraune Lösung hellgelb; sie ist jetzt unempfindlich gegen Luft und wird in einen 3 l-Scheidetrichter gegossen, der 400 g reines Chlornatrium enthält. Nun wird drei Mal mit je 250 ccm Essigäther gründlich ausgeschüttelt, der abgehobene Extrakt mit konzentrierter Kochsalzlösung gewaschen und filtriert. Die extrahierte wäßrige Lösung muß Kongopapier noch bläuen.

Die Essigätherlösung wird unter verminderter Druck zum dicken Sirup eingedampft, dieser mit 250 ccm Wasser versetzt und von neuem im Vakuum eingeengt, bis aller Essigäther verjagt ist. Nun kocht man die honiggelbe wäßrige Lösung kurze Zeit mit etwas Tierkohle, filtriert, ergänzt das Filtrat wieder auf 250 ccm und kühl rasch auf Zimmertemperatur. Zumal beim Impfen beginnt die Krystallisation sehr bald und in einigen Stunden bilden die farblosen, winzigen Nadelchen einen dicken Brei. Man stellt noch eine Stunde in Eis, saugt ab und bringt in den Vakuumexsiccator. Die Operation lässt sich bis zu diesem Punkt in einem Tag gut ausführen. Ausbeute 16.4 g; die auf ein Drittel eingeengte Mutterlauge lieferte noch 6.5 g.

Das Rohprodukt wird in der 15-fachen Menge kochendem Wasser gelöst, mit Tierkohle geklärt und nach der Filtration mit

weiteren 25 Tln. Wasser versetzt. Bei Zimmertemperatur krystallisieren farblose, mikroskopische, ziemlich dicke Nadeln, die vielfach zu Aggregaten vereinigt sind. Die Mutterlauge gibt beim Einengen unter verminderter Druck eine zweite, aber ziemlich kleine Krystallisation. Da diese etwas Gallussäure enthalten kann, so wird sie mit der 40-fachen Menge kaltem Wasser ausgezogen und der Rückstand aus 40 Tln. Wasser unter Benutzung von Tierkoble umkrystallisiert. Diese Verarbeitung der Mutterlaugen wird fortgesetzt, solange sie lohnend ist. Die Gesamtausbeute an reinem Produkt beträgt etwa 17 g oder 45 % der Theorie bei Berücksichtigung des Krystallwassers; bei kleineren Versuchen stieg die Ausbeute über 50 %. Die lufttrockne Digallussäure verlor bei 15 mm Druck und 100° über Phosphorpentoxyd 15—16 % an Gewicht; für 3 Mol. Wasser berechnen sich 14,4 %, für 4 Mol. 18,3 %.

0.1528 g trockne Sbst.: 0.2932 g CO₂, 0.0422 g H₂O. — 0.1669 g trockne Sbst.: 0.3187 g CO₂, 0.0474 g H₂O.

C₁₃H₁₀O₉ (322.08). Ber. C 52.16, H 3.13.
Gef. » 52.33, 52.08, » 3.09, 3.18.

Die trockne Säure sintert von 260° (korrig.) an und schmilzt gegen 271° (280° korrig.) unter Zersetzung. Sie löst sich ziemlich leicht in Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton, verhältnismäßig schwer in Äther und Eisessig selbst in der Wärme. In kaltem Wasser ist sie recht schwer löslich. Wir haben die Löslichkeit durch 15-stündiges Schütteln mit einer ungenügenden Menge Wasser in einem Porzellangefäß im Thermostaten bei 25° bestimmt und 1 : 860 gefunden. Zum praktischen Auflösen haben wir gewöhnlich 12—15 Teile kochendes Wasser gebraucht. Die wäßrige Lösung fällt Leimlösung und Chinin-acetat. Mit Eisenchlorid gibt sie eine starke schwarzblaue Färbung. Versetzt man die 1—2-proz. wäßrige Lösung der Digallussäure mit dem gleichen Volumen 3-proz. wäßriger Cyankalium-Lösung, so zeigt sich nach etwa 10 Sekunden eine schöne, helle Rosafärbung, die zwar schwächer ist als die entsprechende der Gallussäure, aber wie diese beim Stehen verschwindet und beim Schütteln wiederkehrt.

Beim 6-stündigen Kochen mit der 40-fachen Menge einer etwa 1-proz. Wasserstoffsuperoxyd-Lösung trat eine dunkelbraune Färbung ein, aber kein Niederschlag. Bei gleicher Verwendung von 10-proz. Wasserstoffsuperoxyd-Lösung wurde eine klare, farblose Flüssigkeit erhalten.

Über ihr Verhältnis zum alten Präparat von krystallisierter Digallussäure haben wir uns oben schon geäußert.

Methylierung der *m*-Digallussäure mit Diazomethan.

0.5 g entwässerte und fein gepulverte *m*-Digallussäure wurde in 20 ccm reinem Chloroform suspendiert und unter Eiskühlung Diazomethan (aus 2.5 ccm käuflicher Nitroso-methyl-urethan-Lösung) zu destilliert. Dabei findet Lösung statt mit gelber Farbe wegen des überschüssigen Diazomethans. Man läßt bei gewöhnlicher Temperatur 10—15 Minuten stehen, verdunstet dann unter geringem Druck zum Sirup, versetzt diesen mit 5 ccm reinem Methylalkohol und impft mit einem Kräckelchen von Pentamethyl-*m*-digallussäure-methyl-ester. Sofort beginnt die Krystallisation und der Niederschlag wird nach etwa einer Stunde abgesaugt. Ausbeute 0.4 g; die Mutterlauge gibt nur noch geringe Krystallisation; Gesamtausbeute etwa 65% der Theorie. Einmaliges Umkristallisieren aus Methylalkohol genügt zur völligen Reinigung.

0.1613 g Sbst.: 0.3491 g CO₂, 0.0783 g H₂O.

C₂₀H₂₂O₉ (406.18). Ber. C 59.09, H 5.46.

Gef. » 59.03, » 5.43.

Das Präparat zeigte keinen Unterschied von dem früher beschriebenen, aus dem Chlorid der Pentamethyl-*m*-digallussäure dargestellten Produkt¹⁾; es zeigte wie jenes den von Mauthner angegebenen Schmp. 127—128°, und auch die Mischprobe mit unserem alten Präparat gab keine Depression. Wir erblicken in dem Versuch den Beweis, daß unsere Digallussäure wirklich die Meta-Verbindung ist.

Pentacetyl-*m*-digallussäure.

Beim Erhitzen von 1 g entwässerter *m*-Digallussäure mit 20 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid auf 100° trat beim häufigen Schütteln in 1/2 Stunde Lösung ein. Die Flüssigkeit wurde noch weitere 15 Minuten auf 100° erhitzt und dann unter stark verminderter Druck aus dem Wasserbad abdestilliert. Der zurückbleibende Sirup enthielt außer etwas Essigsäureanhydrid noch andere in Alkali unlösliche Produkte, wahrscheinlich das gemischte Anhydrid von Acetyl-digallussäure und Essigsäure. Um diese zu zerstören, wurde der Sirup in 6 ccm Aceton gelöst, mit 6 ccm einer kaltgesättigten Lösung von Kaliumbicarbonat versetzt und etwa 10 Minuten geschüttelt, bis eine klare Mischung entstanden war. Nach dem Verdünnen mit Wasser fiel auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure ein Öl aus, das nach einigen Stunden krystallinisch erstarrte. Ausbeute 1.58 g oder 95% der Theorie. Das Produkt wurde in 160 ccm heißem Toluol gelöst und schied sich beim Erkalten größtenteils in feinen, meist sternförmigen Nadelchen aus. Diese wurden nochmals aus 2 ccm warmem Eisessig umkristallisiert, der dicke Brei von feinen, biegsamen Nadeln mit einigen ccm Äther angerührt, abge-

¹⁾ B. 45, 2720 [1912].

saugt und für die Analyse bei 100° und 15—20 mm über Phosphorpentoxid mehrere Stunden getrocknet.

0.1496 g Sbst.: 0.2963 g CO₂, 0.0490 g H₂O.

C₂₄H₂₀O₁₄ (382.16). Ber. C 54.12, H 3.79.

Gef. » 54.02, » 3.67.

Die Säure sintert von etwa 184° an und schmilzt bei 191—192° (korrigiert 193—194°) zu einer klaren Flüssigkeit, während Triacetyl-gallussäure nach den Angaben der Literatur bei 169—170° schmilzt und 1.4% weniger Kohlenstoff enthält. Sie löst sich in kaltem Methyl- und Äthylalkohol in der Wärme leicht, in der Kälte schwerer; von Chloroform, Essigäther und Aceton wird sie leicht, von kaltem Eisessig und Äther recht schwer gelöst. In Wasser und Petroläther ist sie nahezu unlöslich; leicht wird sie von Natriumbicarbonat-Lösung aufgenommen. Der Versuch, die entsprechende Pentabenzoyl-Verbindung durch Behandlung von *m*-Digallussäure mit Pyridin und Benzoylchlorid zu gewinnen, ist uns bisher nicht gelungen; denn das Hauptprodukt der Reaktion war in kaltem Alkali unlöslich.

Vergleich unserer *m*-Digallussäure mit Nierensteins gleichnamiger Substanz.

Wir stellen die Verschiedenheiten in folgender Tabelle zusammen:

	Unsere Beobachtungen	Nierensteins Angaben
Sinterung	von 260° (korrig.) an	von 214° an
Schmelzpunkt unter Zersetzung	gegen 271° (unkorrig.)	268—270°
Pentaacetyl-derivat	191—192° (unkorrig.)	211—214°
Schmelzpunkt		
Kochen mit Wasserstoff-superoxyd	kein Niederschlag	Niederschlag von Ellagsäure
Färbung mit Cyankalium-Lösung	Eintritt innerhalb 10 Sekunden	erst nach einem Stehen, wobei Hydrolyse zu Gallussäure angenommen wird

Um unsere durch diese Abweichungen hervorgerufenen Zweifel an der Struktur der Nierensteinschen Verbindung zu prüfen, haben wir noch versucht, diese nach seiner allerdings sehr knapp gehaltenen Vorschrift aus Tannin darzustellen. Das ist uns leider bisher nicht gelungen.

Anhydrid der Trimethyl-gallussäure.

5 g Trimethyl-gallyloylchlorid, 4.6 g Trimethyl-gallussäure und 3 g reines trocknes Chinolin wurden in 25 ccm trockenem Chloroform gelöst, die Mi-

schung 3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt und dann in 500 ccm Alkohol eingegossen. Sofort schied sich das Anhydrid in mikroskopischen farblosen Nadeln ab, die nach $\frac{1}{2}$ Stunde abgesaugt wurden. Ausbeute 7.45 g oder 85% der Theorie. Sie wurden aus heißem Benzol umkristallisiert und zur Analyse bei 100° und 15 mm über Phosphorperoxyd getrocknet.

0.1574 g Sbst.: 0.3406 g CO₂, 0.0776 g H₂O.

C₂₀H₂₂O₉ (406.18). Ber. C 59.09, H 5.46.

Gef. • 59.02, • 5.52.

• Das Anhydrid, welches isomer ist mit dem Methylester der beiden Pentamethyl-digallussäuren, schmilzt bei 160—161° (korrig.). Es kristallisiert aus heißem Eisessig in zentimeterlangen Nadeln, es ist unlöslich in Wasser und Alkalibicarbonat-Lösung. Auch gegen Alkalien ist es wegen seiner geringen Löslichkeit verhältnismäßig beständig.

Gemischtes Anhydrid der Trimethyl-gallussäure und der Pentamethyl-m-digallussäure.

0.5 g Pentamethyl-m-digallussäure wurden in 5 ccm trockenem Chloroform gelöst, 0.29 g Trimethyl-galloylchlorid und 0.18 g Chinolin zugefügt, die klare Mischung 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt, und dann in 180 ccm Alkohol eingegossen, wobei das Anhydrid in feinen Nadelchen ausfiel. Ausbeute 90% der Theorie. Zur Reinigung wurde nochmals in heißem Benzol gelöst, mit viel Äther gefällt und für die Analyse bei 100° und 15 mm über Phosphorperoxyd getrocknet.

0.1361 g Sbst.: 0.2963 g CO₂, 0.0618 g H₂O.

C₂₉H₃₉O₁₃ (586.24). Ber. C 59.36, H 5.16.

Gef. » 59.37, » 5.08.

Die Substanz schmilzt bei 165—166° (korrig.), also nur einige Grade höher als das Anhydrid der Trimethyl-gallussäure, mit dem sie auch in der prozentischen Zusammensetzung und der Löslichkeit große Ähnlichkeit hat. Dagegen zeigte die Mischprobe beider Substanzen eine erhebliche Depression des Schmelzpunktes. Wie schon erwähnt, konnte dies gemischte Anhydrid identifiziert werden mit einem Körper, den wir früher bei der Synthese der Pentamethyl-m-digallussäure¹⁾ in kleiner Menge als Nebenprodukt erhielten. Der damals beobachtete Schmelzpunkt von 159—160° ließ sich durch Umkristallisieren noch um 3° erhöhen und die Mischprobe mit dem jetzigen Präparat ergab keine Depression. Auch die Analyse des alten Präparates, die wir früher nicht ausgeführt hatten, bestätigt die Annahme der Identität.

0.1413 g Sbst.: 0.3068 g CO₂, 0.0657 g H₂O.

C₂₉H₃₉O₁₃ (586.24). Ber. C 59.36, H 5.16.

Gef. » 59.22, » 5.20.

¹⁾ B. 45, 2718 [1912].

Die Entstehung des Körpers bei der Synthese der Pentamethyl-*m*-digallussäure ist auch leicht erklärlich durch die Annahme, daß die Pentamethyl-digallussäure in der alkalischen Lösung in weitere Wechselwirkung mit Trimethyl-galloylchlorid tritt. Daß solche Anhydride überhaupt in wäßriger alkalischer Lösung entstehen können, ist bedingt durch ihre verhältnismäßig große Beständigkeit gegen wäßrige Alkalien.

Pentamethyl-*p*-digallussäure¹⁾.

Sie entsteht aus dem Chlorid der Trimethyl-gallussäure und der Syringasäure ganz auf die gleiche Art, wie es für die isomere Pentamethyl-*m*-digallussäure beschrieben wurde²⁾. Ausbeute 75% der Theorie. Als Nebenprodukt wurde hier ein ähnlicher anhydridartiger Körper beobachtet, wie bei der Pentamethyl-*m*-digallussäure; wir haben aber seine Zusammensetzung nicht festgestellt. Zum Umlösen empfiehlt sich Aceton und Wasser oder Chloroform. Die Säure bildet dann mikroskopische, meist viereckige, rhomboederähnliche Blättchen.

0.1332 g Sbst. (bei 15 mm und 100° getrocknet): 0.2850 g CO₂, 0.0633 g H₂O.

C₁₉H₂₀O₉ (392.16). Ber. C 58.14, H 5.15.

Gef. » 58.35, » 5.32.

Die Säure schmolz bei 218—219° (korrig. 221—222°).

Methylester. Er wurde mit Diazomethan bereitet, um jede tiefergreifende Zersetzung zu vermeiden. Zu dem Zweck haben wir 1 g Säure in 20 ccm Chloroform gelöst und eine ätherische Diazomethanlösung zugefügt. Die stark gelbe Flüssigkeit blieb nach Beendigung der Gasentwicklung noch 15 Minuten stehen, dann wurde sie unter geringem Druck verdunstet und der zurückbleibende Sirup mit 10 ccm Methylalkohol übergossen. Dabei verwandelt sich der Ester in dünne lange Prismen. Sie wurden nochmals aus heißem Methylalkohol umkristallisiert, wobei gewöhnlich dickere, rhomboederähnliche Krystalle entstehen.

0.1504 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.3244 g CO₂, 0.0752 g H₂O.

C₂₀H₂₂O₉ (406.18). Ber. C 59.09, H 5.46.

Gef. » 58.82, » 5.60.

Der Ester schmolz bei 170—171° (korrig. 172—173°) während Mauthner³⁾ 169—170° gefunden hat.

¹⁾ Ich habe die Verbindung zuerst durch Hrn. Richard Lepsius darstellen lassen, und sie ist auch in dessen Inaugural-Dissertation, Berlin 1911, S. 44 beschrieben.
E. Fischer.

²⁾ B. 45, 2718 [1912].

³⁾ J. pr. [2] 84, 142 [1911].

Tribenzoyl-gallussäurechlorid, $(C_6H_5CO_2)_3C_6H_2.COCl$.

Die Chlorierung der Tribenzoyl-gallussäure muß mit einiger Vorsicht geschehen; denn sowohl bei Anwendung von Phosphorpentachlorid wie von Thionylchlorid entsteht beim Erwärmen auf dem Wasserbade ein Produkt, das 1—2% Chlor zu viel enthält und durch Krystallisation schwer zu reinigen ist. Wie es scheint, handelt es sich um Beimengung einer Substanz, die Chlor am Benzolkern enthält. Diese Schwierigkeit wird durch folgende Vorschrift beseitigt:

20 g fein gepulverte reine Tribenzoyl-gallussäure vom Schmp. 191—192° (korr.)¹⁾ und 8.8 g Phosphorpentachlorid werden in einer Stöpselflasche bei Zimmertemperatur mit 120 ccm trockenem Chloroform übergossen und unter zeitweiligeem Öffnen des Gefäßes eine halbe Stunde geschüttelt, bis alles oder doch fast alles in Lösung gegangen ist. Die wenn nötig rasch filtrierte Flüssigkeit wird sofort unter verminderter Druck bei Zimmertemperatur eingedampft. Der zurückbleibende farblose Sirup erstarrt nach kurzer Zeit zu schönen breiten weißen Nadeln. Sie werden scharf abgepreßt, mit wenig Tetrachlorkohlenstoff kalt angerährt, wieder abgepreßt und schließlich aus 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert. Luftfeuchtigkeit ist bei allen diesen Operationen möglichst fern zu halten. Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt etwa 15 g.

Zur Analyse wurde bei 15—20 mm Druck und 100° über Phosphor-pentoxyd getrocknet.

0.1772 g Sbst.: 0.4330 g CO_2 , 0.0566 g H_2O . — 0.1630 g Sbst.: 0.3995 g CO_2 , 0.0512 g H_2O . — 0.2515 g Sbst.: 0.0732 g AgCl (mit Kalk). — 0.2327 g Sbst.: 0.0683 g AgCl (mit Kalk).

$C_{28}H_{17}O_7Cl$ (500.60). Ber. C 67.12, H 3.42, Cl 7.08.
Gef. » 66.64, 66.84, » 3.57, 3.51, » 7.20, 7.26.

Die Substanz schmilzt bei 124—126° (korr.). Sie löst sich leicht in Chloroform, Aceton, Benzol und Essigester, ziemlich schwer in Alkohol und recht schwer in Äther und Petroläther.

Tribenzoyl-gallussäure-äthylester.

Er entsteht durch Einwirkung von Alkohol auf das Chlorid. Löst man 2 g des letzteren in 10 ccm heißem absolutem Alkohol, so fällt nach einiger Zeit aus der erkalteten Flüssigkeit ein farbloser Sirup. Er wurde nach einigen Stunden durch Erwärmen wieder gelöst, und aus dieser Flüssigkeit sehdet sich beim Abkühlen und Reiben der Ester krystallinisch ab. Ausbeute 1.7 g. Zur Reinigung wurde aus der 20-fachen Menge heißem Alkohol und nochmals aus der gleichen Menge heißem Ligroin (Sdp. 90—100°) umkrystallisiert und die feinen, büschelförmig vereinigten Nadeln im Vakuumexsiccator getrocknet.

¹⁾ Vergl. Einhorn und Hollandt. A. 301, 110 [1898].

0.1507 g Sbst.: 0.3891 g CO₂, 0.0592 g H₂O.

C₂₀H₂₂O₈ (510.18). Ber. C 70.56, H 4.35.

Gef. » 70.42, » 4.40.

Der Ester schmilzt bei 126—128° (korrig.). Er ist in Aceton, Benzol, Chloroform und Essigester sehr leicht löslich, etwas schwerer in Tetrachlorkohlenstoff, ziemlich schwer in Alkohol und Äther, sehr schwer in Petroläther.

[Tribenzoyl-gallussäure]-anhydrid, [(C₆H₅CO₂)₃C₆H₂.CO]₂.O.

1.8 g Tribenzoyl-gallussäure wurden mit einer Lösung von 2 g Tribenzoyl-galloylchlorid und 0.55 g trockenem Chinolin in 10 ccm trockenem Chloroform geschüttelt. Nach 5 Stunden war völlige Lösung eingetreten. Die Flüssigkeit wurde noch 24 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt, dann unter Umschütteln langsam mit 50 ccm absolutem Alkohol versetzt. Das Anhydrid fiel dabei in breiten, manchmal sternförmig verwachsenen Nadelchen aus. Die Ausbeute war nahezu quantitativ. Zur Reinigung wurde aus Chloroform und Alkohol, dann noch einmal aus Benzollösung mit Alkohol gefällt, dabei krystallisiert es langsam in geraden Nadelchen. Zur Analyse war bei 15—20 mm Druck und 78° über Phosphorpentooxyd getrocknet.

0.1644 g Sbst.: 0.4280 g CO₂, 0.0549 g H₂O.

C₅₆H₅₄O₁₅ (946.27). Ber. C 71.02, H 3.62.

Gef. » 71.00, » 3.74.

Der Körper schmilzt bei 195—196° (korrig.) nach geringem Sintern. Mit der freien Säure gemischt, schmilzt er schon unter 180°. Mit Eisenchlorid gibt er in Acetolösung keine Färbung. Er löst sich leicht in Benzol, Aceton, Chloroform, schwer in Alkohol und Äther und sehr schwer in Petroläther.

Gegen Alkohol ist das Anhydrid beständiger als einfache Körper dieser Klasse, denn es lässt sich aus heißem Alkohol umkrystallisieren. Dagegen wird es durch mehrständiges Kochen mit Alkohol zersetzt.

Tetra-(tribenzoyl-galloyl)-tribromphenol-glucosid,
(C₂₈H₁₇O₇)₄C₆H₇O₆.C₆H₂Br₃.

Es wurden 5.08 g Tribenzoyl-galloylchlorid (5 Mol.) und 1.32 g sorgfältig getrocknetes Chinolin (5 Mol.) in 15 ccm trockenem, alkoholfreiem Chloroform gelöst, dann 1 g (1 Mol.) Tribromphenol-glucosid¹⁾ zugefügt und geschüttelt, bis nach etwa 30 Stunden das Glucosid klar gelöst war. Die Flüssigkeit blieb noch 4 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Durch Eingießen in 200 ccm absoluten Alkohol wurde nun das Kupplungsprodukt isoliert und zur Reinigung 6-mal aus der Lösung in etwa 15 ccm Aceton durch Eingießen in etwa 120 ccm absoluten Alkohol gefällt. Die Ausbeute betrug 3 g. Zur Analyse und optischen Bestimmung wurde bei 15—20 mm

¹⁾ E. Fischer und H. Strauß, B. 45, 2472 [1912].

Druck über Phosphorpentoxyd zunächst bei Zimmertemperatur, dann bei 78° mehrere Stunden getrocknet. Die Substanz verlor jetzt bei 100° unter gleichen Bedingungen nicht mehr an Gewicht.

0.1499 g Sbst.: 0.3485 g CO₂, 0.0466 g H₂O. — 0.1812 g Sbst.: 0.0446 g AgBr (nach Carius). — 0.2124 g Sbst.: 0.0497 g AgBr (mit Kalk).

C₁₂H₇O₃Br₃ (2349.4). Ber. C 63.34, H 3.30, Br 10.21.

Gef. » 63.41, » 3.48, » 10.47, 9.96.

I. 0.2094 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung in Acetylentetrachlorid 2.0299 g. d₄²⁰ = 1.588. Drehung im 1/2-dm-Rohr bei 20° für Natriumlicht 2.54° nach links. Mithin [α]_D²⁰ = -31.01°.

Ein Präparat anderer Darstellung, das 12-mal umgefällt war, zeigte annähernd das gleiche Drehungsvermögen:

II. 0.2361 g Sbst. 2.5054 g Gesamtgewicht. d₄²⁰ = 1.574. Drehung für Natriumlicht bei 20° im 1-dm-Rohr 4.54° nach links. Mithin [α]_D²⁰ = -30.61°.

Die Substanz ist ein amorphes weißes Pulver, in Wasser unlöslich, in Äther, Alkohol und Ligroin sehr schwer, in Benzol, Aceton, Essigester, Chloroform und Acetylentetrachlorid leicht löslich. Beim Erhitzen im Capillarrohr beginnt sie gegen 130° zu sintern und ist gegen 155° zu einem durchsichtigen Sirup geschmolzen.

Hexa-(tribenzoyl-galloyl)-mannit, (C₂₈H₁₇O₇)₆C₆H₆O₆.

0.26 g gebundelter und sorgfältig getrockneter Mannit (1 Mol.) wurden bei 36–37° mit einer Lösung von 5 g Tribenzoyl-galloylchlorid (7 Mol.) und 2.6 g trockenem Chinolin in 15 ccm trockenem reinem Chloroform geschüttelt, bis nach 24 Stunden klare Lösung eingetreten war, und die Flüssigkeit danach noch 3 Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Beim Eingießen in 120 ccm Alkohol fiel der Hexa-(tribenzoyl-galloyl)-mannit als farblose Masse aus. Er wurde durch zwölfmaliges Fällen aus Acetonlösung mit Alkohol gereinigt und bei 15–20 mm Druck über Phosphorpentoxyd erst bei Zimmertemperatur, dann bei 78° getrocknet.

0.1229 g Sbst.: 0.3180 g CO₂, 0.0404 g H₂O.

C₁₇H₁₁O₁₈ (2967). Ber. C 70.38, H 3.73.

Gef. » 70.57, » 3.68.

I. 0.2396 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung in Acetylentetrachlorid 2.4770 g. d₄²⁰ = 1.562. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° für Natriumlicht 2.88° nach rechts. Mithin [α]_D²⁰ = +19.06°.

II. 0.2417 g Sbst. (nur 10-mal umgefällt). 2.6330 g Gesamtgewicht. d₄²⁰ = 1.565. Drehung für Natriumlicht bei 20° im 1-dm-Rohr 2.82° nach rechts. Mithin [α]_D²⁰ = +19.63°.

Die Substanz ist ein in Wasser, Alkohol, Äther und Ligroin sehr schwer, in Benzol, Essigester, Aceton, Chloroform und Acetylentetrachlorid leicht lösliches amorphes Pulver. Beim Erhitzen im

Capillarrohr beginnt es gegen 125° zu sintern und ist gegen 150° zu durchsichtigen Tröpfchen geschmolzen.

Tetrabenzoyl-phenylglucosazon, $(C_6H_5CO)_4C_6H_6O_4(N_2H.C_6H_5)_2$.

1 g fein zerriebenes und sorgfältig getrocknetes reines Phenylglucosazon wurde mit einer Lösung von 3.15 g Benzoylchlorid (8 Mol.) und 6.3 g trocknen Chinolin in 15 ccm trockenem Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur 48 Stunden geschüttelt, bis klare Lösung eingetreten war. Die rote Flüssigkeit blieb noch 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Dann wurde zur Entfernung des Chinolins zweimal mit 5-n. Salzsäure ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium kurz getrocknet und mit 220 ccm Petroläther versetzt. Das Benzoyl-glucosazon fiel dabei als fester gelber amorpher Niederschlag. Zur Reinigung wurde in Äther gelöst, von einem geringen Rückstand abfiltriert, mit Petroläther wieder gefällt, dies noch einmal wiederholt und das Produkt bei 15—20 mm Druck über Phosphorpentoxyd erst bei Zimmertemperatur, dann 2 Stunden bei 78° getrocknet.

0.1505 g Sbst.: 0.3950 g CO₂, 0.0680 g H₂O. — 0.1698 g Sbst.: 11.0 ccm N (18°, 764 mm) (33 % KOH).

C₄₆H₃₈O₈N₄ (774.34). Ber. C 71.29, H 4.95, N 7.24.

Gef. » 71.58, » 5.06, » 7.54.

I. 0.2742 g Sbst., Gesamtgewicht der Lösung in Acetylentetrachlorid 2.9546 g, d₄²⁰ = 1.550, Drehung im 1/2-dm-Rohr bei 20° für Auerlicht 0.83° nach links. Mithin [α]²⁰ = -11.54.

II. 0.1268 g Sbst. (noch 2-mal aus Äther mit Petroläther gefällt), 1.3578 g Gesamtgewicht, d₄²⁰ = 1.550, Drehung wie oben 0.88° nach links. Mithin [α]²⁰ = -12.16°.

Die Substanz ist ein gelbes amorphes Pulver, leicht löslich in Aceton, Benzol, Chloroform und Äther, etwas schwerer in Alkohol, unlöslich in Wasser. Im Capillarrohr erhitzt, beginnt sie gegen 100° zu sintern, ist gegen 130° geschmolzen und beginnt gegen 140° sich unter Gasentwicklung zu zersetzen.

p-Jodphenyl-maltosazon, C₁₂H₂₀O₉.(N₂H.C₆H₄J)₂.

Zu einer Lösung von 6 g Maltoson¹⁾ in 15 ccm Wasser gibt man eine noch warme Lösung von 9 g p-Jod-phenylhydrazin²⁾ in 50 ccm Alkohol. Die Flüssigkeit färbt sich rasch gelb und nach 3-stündigem Aufbewahren im Brutt Raum beginnt beim Reiben die Krystallisation des Osazons in gelben Nadelchen. Man läßt noch 15 Stunden bei 35—40° stehen, saugt den Niederschlag ab, wäscht mit Alkohol nach und bringt ihn durch Aufkochen mit 80 ccm verdünntem Alkohol (von ca. 60 %) und Zusatz von 600 ccm heißen abso-

¹⁾ E. Fischer und E. F. Armstrong, B. 35, 3141 [1902] und E. Fischer, B. 44, 1903 [1911].

²⁾ A. Neufeld, A. 218, 98 [1888].

lutem Alkohol in Lösung. Beim Erkalten krystallisiert das Osazon in gelben Nadelchen. Es wurde noch einmal auf die gleiche Weise umkrystallisiert und unter verminderter Druck erst im Exsiccator bei Zimmertemperatur, dann bei 78° bis zur Konstanz getrocknet. Ausbeute 4 g.

0.1731 g Sbst.: 0.2348 g CO₂, 0.0650 g H₂O. — 0.1464 g Sbst.: 0.0886 g AgJ. — 0.1499 g Sbst.: 9.8 ccm N (17°, 762 mm über 33% KOH).

C₂₄H₃₀O₉N₄J₂ (772.12). Ber. C 37.30, H 3.92, N 7.26, J 32.87.
Gef. » 36.99, » 4.20, » 7.24, » 32.71.

Bei ziemlich raschem Erhitzen im Capillarrohr schmilzt das Osazon nach geringem Sintern bei 208° (korrig.) unter Zersetzung. Doch ist, wie bei allen Osazonen, der Schmelzpunkt sehr von der Art des Erhitzens abhängig. In Wasser und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist es schwer löslich, ziemlich leicht in warmem 60-prozentigem Alkohol, sehr leicht in Pyridin.

Zur optischen Bestimmung diente eine etwa 5-prozentige Lösung in Pyridin, die hellgelb und für Natriumlicht gut durchlässig war. Die Drehung bleibt beim Aufbewahren der Lösung nicht konstant, sondern nimmt erst rasch, dann allmählich langsamer ab und die Farbe der Lösung geht langsam in hellrot über. Nach 3 Tagen schien die Drehung einen Endwert erreicht zu haben, doch war dann die Lösung für Natriumlicht undurchsichtig geworden und konnte nicht weiter beobachtet werden.

I. 0.1159 g Sbst., Gesamtgewicht der Lösung 2.3533 g, d₄²⁰ = 1.004, Drehung im 1-dm-Rohr für Natriumlicht bei 20° 15 Minuten nach dem Auflösen 4.10° nach rechts, nach 24 Stdn. 3.39° nach rechts, nach 48 Stdn. 3.40° nach rechts. Mithin [α]_D²⁰ = + 82.92° nach 15 Minuten, = + 68.56° nach 24 Stdn., = + 68.76° nach 48 Stdn.

II. 0.0916 g Sbst., Gesamtgewicht der Lösung 1.8535 g, d₄²⁰ = 1.004, Drehung im 1-dm-Rohr für Natriumlicht bei 20° 8 Minuten nach dem Auflösen 4.14° nach rechts, nach 32 Stdn. 3.30° nach rechts, nach 48 Stdn. 3.28° nach rechts. Mithin [α]_D²⁰ = + 83.44° nach 8 Minuten, = + 66.51° nach 32 Stdn., = + 66.11° nach 48 Stdn.

Hepta-(tribenzoyl-galloyl)-p-jodphenyl-maltosazon, [C₃₈H₁₇O₇]₇C₁₃H₁₂O₉(N₂H₄H₄J)₂.

0.857 g p-Jodphenyl-maltosazon (1 Mol.) wurden mit einer Lösung von 5 g Tribenzoyl-galloylchlorid (9 Mol.) und 2.6 g trocknem Chinolin (18 Mol.) in 10 ccm trocknem Chloroform bei Zimmertemperatur etwa 1 Stunde geschüttelt, bis das Osazon klar gelöst war, und die Lösung 3 Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Der weitere Verlauf

der Synthese ließ sich optisch verfolgen. Nach 2 Stunden betrug für weißes Licht im $\frac{1}{2}$ -dm-Rohr die Drehung $+2.06^\circ$, nach 25 Stunden -0.23° , nach 42 Stunden -0.42° ; nach 65 Stunden -0.39° . Die Konstanz der Drehung war ein Zeichen für die Beendigung der Reaktion. Durch Eingießen in 120 ccm Alkohol wurde das Produkt isoliert, durch 5-maliges Fällen der Acetonlösung mit Alkohol gereinigt und bei 15—20 mm Druck über Phosphorpentoxyd erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 78° getrocknet.

0.1715 g Sbst.: 0.4125 g CO_2 , 0.0564 g H_2O . — 0.2300 g Sbst.: 0.0270 g JAg. — 0.2300 g Sbst.: 2.8 ccm N (18° , 760 mm) (33 % KOH). — 0.1486 g Sbst. (dreimal umgefällt, von einer anderen Portion): 0.3586 g CO_2 , 0.0491 g H_2O .

$\text{C}_{220}\text{H}_{142}\text{O}_{58}\text{N}_4\text{J}_2$ (4021). Ber. C 65.66, H 3.56, N 1.39, J 6.31.
Gef. » 65.60, 65.81, » 3.68, 3.70, » 1.41, » 6.35.

I. 0.2268 g Sbst. (fünf Mal umgefällt), 2.4320 g Gesamtgewicht der Lösung in Acetylentetrachlorid, $d_4^{20} = 1.569$, Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° für Auerlicht, das durch eine Bichromatlösung filtriert war, 1.25° nach links. Mithin $[\alpha]^{20} = -8.54^\circ$.

II. 0.3045 g Sbst. (drei Mal umgefällt), Gesamtgewicht der Lösung 3.2724 g, $d_4^{20} = 1.569$, Drehung wie oben, 1.23° nach links. Mithin $[\alpha]^{20} = -8.43^\circ$.

III. 0.2274 g Sbst. (von einer anderen Portion, drei Mal umgefällt), 2.4573 g Gesamtgewicht, $d_4^{20} = 1.569$, Drehung wie oben 1.27° nach links. Mithin $[\alpha]^{20} = -8.75^\circ$.

Die Substanz ist ein amorphes hellgelbes Pulver, sehr schwer löslich in Alkohol und Ligroin, leicht in Aceton, Chloroform und Benzol. Im Capillarrohr beginnt sie gegen 145° zu sintern und ist gegen 160° zu einer roten Flüssigkeit geschmolzen.

Kryoskopie der hochmolekularen Stoffe.

Das Bromoform ist als kryoskopisches Lösungsmittel von G. Ampolla und C. Mannelli¹⁾ eingeführt worden. Für normal wirkende Substanzen leiten sie als Konstante der molekularen Erniedrigung den mittleren Wert 144 ab. Wir haben das Bromoform der Firma Kahlbaum nach sorgfältiger Reinigung benutzt und aus fünf Bestimmungen mit Naphthalin den Mittelwert 143 gefunden, der für die nachstehenden Berechnungen benutzt wurde.

Da die meisten unserer Substanzen amorph waren und solche bekanntlich häufig Lösungsmittel hartäckig zurückhalten, so wurde auf die Trocknung der Präparate besondere Sorgfalt verwandt.

¹⁾ G. 25, II, 91 [1895].

Denn selbst ein sehr geringer Gehalt an Lösungsmittel, z. B. Alkohol oder Aceton, würde gerade hier einen verhältnismäßig sehr großen Fehler hervorrufen. Es wurde deshalb stets unter einem Druck von 15—20 mm über Phosphorpentoxyd bei 78° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Durch besondere Versuche überzeugten wir uns noch bei allen Substanzen, daß auch bei 100° und 15 mm keine Gewichtsabnahme eintrat. Bei der höchstmolekularen, dem Hepta-(tribenzoyl-galloyl)-*p*-jodphenyl-maltosazon wurde die Temperatur sogar auf 130° bei 15 mm gesteigert, wobei es im Laufe von 2 Stunden zu einem braunen Harz zusammensinterte, ohne aber an Gewicht zu verlieren. Eine vollkommene Garantie für die Austreibung des Lösungsmittels ist natürlich auch durch diese Beobachtungen nicht gegeben, und wir halten es für möglich, daß der stets zu klein gefundene Wert für das Molekulargewicht durch einen sehr kleinen Rest des Lösungsmittels bedingt ist. Wir glauben aber nicht, daß der Fehler groß genug sein könnte, um unsere Beobachtungen wertlos zu machen. Vielmehr scheinen uns die Resultate dafür zu sprechen, daß die Raoultischen Gesetze einen größeren Geltungsbereich haben, als man bisher anzunehmen geneigt war. Um so mehr aber halten wir es für wünschenswert, daß sie durch andere Methoden der Molekulargewichtsbestimmung kontrolliert werden.

Anhydrid der Tribenzoyl-gallussäure (krystallisiert).

Gewicht des Lösungsmittels: 48.78 g.

Angewandte Substanz	0.4135	0.7888	1.2728
Depression	0.131	0.242	0.380
Molekulargewicht	925.4	955.6	982.0
Mittelwert 954. Ber. 946.			

Tetra-(tribenzoylgalloyl)-tribromphenol-glucosid.

Gewicht des Lösungsmittels: 49.51 g.

Angewandte Substanz	0.2567	0.5731	0.8570
Depression	0.038	0.079	0.120
Molekulargewicht	1951	2095	2063
Mittelwert: 2036. Ber. 2349.			

Hexa-(tribenzoylgalloyl)-mannit.

Gewicht des Lösungsmittels: 47.79 g.

Angewandte Substanz	0.4596	0.8656	1.2004
Depression	0.049	0.092	0.132
Molekulargewicht	2806	2815	2721
Mittelwert: 2781. Ber. 2967.			

Hepta-(tribenzoylgalloyl)-p-jodphenyl-maltosazon.

Gewicht des Lösungsmittels: 47.72 g.

Angewandte Substanz	0.6236	1.3894	2.1800
Depression	0.050	0.127	0.187
Molekulargewicht	3737	3278	3493
Mittelwert: 3503. Ber. 4021.			

Schließlich ist es uns eine angenehme Pflicht, Hrn. Dr. Burkhard Helferich, der die hochmolekularen Stoffe bearbeitet hat, für seine vortreffliche Hilfe besten Dank zu sagen.

189. Emil Fischer und Hermann O. L. Fischer:**Über die Carbomethoxy-Derivate der Phenol-carbonsäuren und ihre Verwendung für Synthesen. VIII. Derivate der Orsellinsäure und α -Resorcylsäure.**

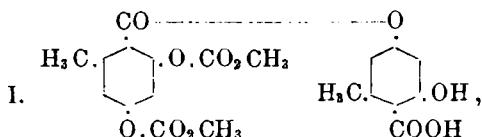
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 25. März 1913.)

Die Orsellinsäure lässt sich leicht vollständig carbomethoxylieren, aber der Versuch, aus der Dicarbomethoxy-Verbindung ein krystallisiertes Säurechlorid herzustellen, ist früher resultatlos geblieben¹⁾. Bei seiner Wiederholung ist es uns nun mit einiger Mühe gelungen, dieses Ziel zu erreichen, und dadurch wurde es auch möglich, Depside der Orsellinsäure zu gewinnen.

Wir haben das Chlorid zunächst mit *p*-Oxy-benzoësäure gekuppelt und durch nachträgliche Verseifung das Didepsid erhalten, dessen Struktur durch die Synthese eindeutig bestimmt ist, und das wir Orsellinoyl-*p*-oxybenzoësäure nennen.

Bei der Kupplung des Chlorids mit der Orsellinsäure selbst können zwei esterartige Produkte entstehen, je nachdem das *para*- oder das *ortho*-ständige Hydroxyl der Orsellinsäure in Reaktion tritt. Wir haben bisher nur einen Körper in reinem Zustande isoliert und auch diesen nur in einer Ausbeute von etwa 30 % der Theorie. Wir halten ihn für die Paraester-Verbindung von folgender Struktur:



¹⁾ E. Fischer und K. Hoesch, A. 391, 366 [1912].