

Mol.-Gew. Ber. 338. Gef. 361.

Auch in heißem feuchten Pyridin läßt sich der gelbe Kohlenwasserstoff mit Natrium reduzieren, wobei intermediäre Blaufärbung auftritt. Aus dem Reduktionsprodukt war keine reine Substanz zu isolieren.

310. Emil Fischer und Max Rapaport: Über die Carbomethoxy-Derivate der Phenol-carbonsäuren und ihre Verwendung für Synthesen. IX.

(Eingegangen am 9. Juli 1913.)

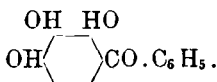
Derivate der Pyrogallol-carbonsäure¹⁾.

Während die Carbomethoxylierung der *p*-Oxybenzoesäure, Protocatechusäure und Gallussäure in wäßrig-alkalischer Lösung leicht und vollständig vonstatten geht, zeigten sich bei der Salicylsäure und auch noch anderen *o*-Phenol-carbonsäuren Schwierigkeiten. Die Carbomethoxylierung findet hier bei Anwendung molekularer Mengen nur unvollständig statt. Vermehrt man die Quantität des Chlorkohlensäuremethylesters und des Alkalis durch Wiederholung der Operation, so steigt auch die Menge des in *ortho*-Stellung carbomethoxylierten Produktes, wie insbesondere die Beobachtung bei der β -Resorcylsäure²⁾ gezeigt hat. In andren Fällen läßt sich auf diese Art die Reaktion zu Ende führen. Besonders leicht gelang dies bei der Orsellinsäure³⁾.

Ungefähr in der Mitte zwischen der β -Resorcylsäure und der Orsellinsäure steht nun die Pyrogallol-carbonsäure. Mit der berechneten Menge Chlorkohlensäuremethylester und Alkali erhält man ein Produkt, das noch starke permanganat-ähnliche Färbung mit Eisenchlorid zeigt.

Wenn dagegen die Operation mit einem Überschuß an Chlorid wiederholt wird, so entsteht in guter Ausbeute die Tricarbomethoxyverbindung. Diese läßt sich durch Phosphorpentachlorid ins Chlorid verwandeln, das aus Äther leicht krystallisiert. Wir haben es zu folgenden Synthesen benutzt.

1. Bei der Behandlung mit Benzol und Aluminiumchlorid entsteht ein Produkt, das bei der Verseifung 2.3.4-Trioxy-benzophenon liefert:



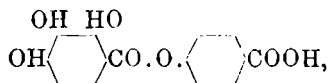
¹⁾ Der Akademie der Wissenschaften zu Berlin vorgelegt am 5. Juni 1913. Vergl. Sitzungsberichte 493.

²⁾ E. Fischer und K. Freudenberg, A. 384, 234 [1911].

³⁾ E. Fischer und K. Hoesch, A. 391, 366 [1912].

Dieses ist identisch mit dem als Farbstoff bekannten Alizarin-gelb A, wodurch dessen Struktur endgültig festgelegt wird.

2. Durch Einwirkung des Chlorids auf *p*-Oxy-benzoesäure in alkalischer Lösung und nachträgliche Abspaltung der Carbomethoxygruppen wurde das Didepsid,



erhalten. Es ist isomer mit der früher beschriebenen Galloyl-*p*-oxybenzoesäure¹⁾. Wir nennen es Pyrogallol-carboyl-*p*-oxy-benzoesäure²⁾.

3. Traubenzucker nimmt beim Schütteln mit Chinolin und dem Chlorid in Chloroformlösung fünf »Tricarbomethoxy-pyrogallol-carboyl« auf, und durch vorsichtige Verseifung dieses Produktes entsteht ein Gerbstoff der Tanninklasse, den wir für strukturisomer mit der Pentagalloyl-glucose³⁾ halten.

Tricarbomethoxy-pyrogallol-carbonsäure,
(CH₃.CO₂.O)₃C₆H₂.COOH.

In einer Woulffschen Flasche, die mit einem Tropftrichter, sowie mit Zu- und Ableitungsrohr versehen ist, werden 10 g käufliche Pyrogallol-carbonsäure mit 100 ccm Wasser übergossen, die Luft durch Wasserstoff verdrängt und durch einen Tropftrichter 57 ccm 2-n. Natronlauge (2 Mol.) zugefügt. Beim Umschütteln löst sich die Säure mit dunkelbrauner Farbe. Man kühlt nun mit Eis-Kochsalz-Gemisch unter dauerndem Durchleiten von Wasserstoff, fügt durch den Tropftrichter 5 ccm Chlorkohlensäure-methylester zu und schüttelt kräftig. Das Chlorid wird rasch verbraucht, und die dunkle Farbe der Lösung schlägt zum Schluß in Hellbraun um. Man fügt jetzt wieder 28.4 ccm 2-n. Natronlauge und 5 ccm Chlorkohlensäure-methylester zu und schüttelt abermals stark unter dauernder Kühlung. Die letzte Operation wird einmal mit 28.4 ccm 2-n. Natronlauge und 5 ccm chlorkohlensaurem Methyl, und dann noch zweimal mit je 14.2 ccm Lauge und 2 1/2 ccm Chlorkohlensäureester wiederholt. Schließlich gießt man in etwa 500 ccm kaltes Wasser und übersättigt sofort mit verdünnter Salzsäure. Das hierbei ausfallende Öl erstarrt beim Umrühren und Reiben bald. Die wenig gefärbte Masse wird abgesaugt, nochmals mit kaltem Wasser verrieben, wieder abge-

¹⁾ E. Fischer, B. 41, 2888 [1908].

²⁾ Für die den »Carbonsäuren« entsprechenden Acyle fehlt eine allgemeine Bezeichnung. Ich schlage vor, dafür das Wort »Carboyl« zu wählen, das ebenso von Carbonsäure abgeleitet ist wie Benzoyl von Benzoesäure. Das Radikal der Pyrogallol-carbonsäure, (HO)₃C₆H₂.CO, erhält also den Namen »Pyrogallolcarboyl«, der im Nachfolgenden öfters gebraucht wird.

E. Fischer.

³⁾ E. Fischer und K. Freudenberg, B. 45, 929 [1912].

saugt und im Vakuumexsiccator getrocknet. Die Ausbeute beträgt ungefähr 17 g oder 87% der Theorie.

Zur Reinigung löst man das schwach braungefärbte Pulver in etwa 125 ccm heißem trockenem Benzol und kocht mit etwas Tierkohle. Die heiß filtrierte gelbe Lösung scheidet beim langsamen Erkalten farblose, meist warzenförmig vereinigte Kryställchen (schiefe Blättchen) ab, während beim raschen Abkühlen zuerst ölige Abscheidung stattfindet. Die Menge der abgeschiedenen Krystalle beträgt nach mehrstündigem Stehen etwa 14 g. Aus der Mutterlauge läßt sich durch Einengen eine zweite, viel kleinere Krystallisation gewinnen. Die Gesamtausbeute an farblosem Präparat betrug gewöhnlich 15.3 g oder 78.3% der Theorie. Die letzten Benzol-Mutterlaugen hinterlassen beim Verdampfen ein dunkelbraun gefärbtes Öl.

Zur Analyse wurde nochmals aus Benzol umkrystallisiert und unter 15 mm Druck bei 73° über Phospherpentoxyd getrocknet, wobei die exsiccator-trockne Substanz nur wenig an Gewicht verlor.

0.1838 g Sbst.: 0.3068 g CO₂, 0.0594 g H₂O. — 0.1518 g Sbst.: 0.2518 g CO₂, 0.0489 g H₂O.

C₁₈H₁₂O₁₁ (344.1). Ber. C 45.34, H 3.52.
Gef. » 45.52, 45.24, » 3.62, 3.61.

Da die Dicarbomethoxy-Verbindung für den Wasserstoff denselben Wert hat und für den Kohlenstoff nur 0.8% mehr verlangt, so haben wir noch eine Bestimmung der Methylgruppen nach Zeisel ausgeführt, deren Resultat für die Formel der Tricarbomethoxy-Verbindung entscheidend ist.

0.3080 g Sbst.: 0.6320 g AgJ. — 0.2581 g Sbst.: 0.5362 g AgJ.

C₁₈H₁₂O₁₁ (344.1). Ber. CH₃ 13.10. Gef. CH₃ 13.13, 13.29.

Die Säure schmilzt beim raschen Erhitzen im Capillarrohr nicht ganz konstant bei 122—124° (korr.) unter Aufschäumen zu einer farblosen Flüssigkeit, und nach Beendigung der Gasentwicklung läßt sich der Rückstand größtenteils unzersetzt destillieren. Mit Wasser gekocht schmilzt die Säure, löst sich in erheblicher Menge, fällt in der Kälte wieder ölig aus und erstarrt allmählich krystallinisch. In Kaliumbicarbonat leicht löslich. Löst sich sehr leicht in Aceton, leicht in Alkohol und warmem Chloroform, schwerer in Äther.

Die alkoholische Lösung der frisch bereiteten Substanz gibt mit Eisenchlorid zunächst nur eine schwache rötliche Färbung. Beim Stehen der Lösung tritt allmählich starke Rotviolett färbung ein, wie sie die Pyrogallolcarbonsäure und die niedriger carbomethoxylierten Derivate in so hohem Maße zeigen. Wir glauben, daß die Erscheinung durch eine langsame Abspaltung von Carbomethoxy-Gruppen und zwar vorzugsweise der *ortho*-ständigen Gruppe, hervorgerufen wird. Demnach sollte die absolut reine Säure mit Eisenchlorid gar keine Rotfärbung geben.

Chlorid der Tricarbomethoxy-pyrogallol-carbonsäure,
 $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{O})_3 \text{C}_6 \text{H}_2 \cdot \text{COCl}$.

30 g reine, aus Benzol krystallisierte und im Exsiccator getrocknete Tricarbomethoxy-pyrogallol-carbonsäure werden in einem Fraktionierkolben unter Abschluß der Luftfeuchtigkeit mit etwa 50 ccm scharf getrocknetem Chloroform übergossen, dann 27 g frisches Phosphorpentachlorid zugefügt und geschüttelt. Unter starker Entwicklung von Chlorwasserstoff gehen die Säure und der größte Teil des Phosphorpentachlorids bald in Lösung. Unter stark vermindertem Druck werden nun Chloroform und Phosphoroxychlorid zunächst bei gewöhnlicher Temperatur und dann bei 35–40° möglichst vollständig verdunstet, wobei ein goldgelbes, zähes Öl zurückbleibt. Dieses wird in trockenem Äther gelöst, von dem unverbrauchten Phosphorpentachlorid rasch abfiltriert und die ätherische Lösung unter vermindertem Druck ohne Erwärmung ziemlich stark eingengt, wobei in der Regel schon Krystallisation eintritt. Zum Schluß kühlt man noch mit Eis-Kochsalzmischung und saugt nach mehreren Stunden die farblosen, lanzettförmigen Nadeln ab. Sie werden durch rasches Pressen zwischen gehärtetem Filtrierpapier von der Mutterlauge befreit und im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd und Natronkalk getrocknet. Die ätherische Mutterlauge gibt beim Einengen eine zweite, viel kleinere Krystallisation. Gesamtausbeute etwa 27 g oder 85% der Theorie. Für die Analyse diene die erste Krystallisation.

0.1614 g Sbst.: 0.2548 g CO_2 , 0.0465 g H_2O . — 0.2003 g Sbst.: 0.0785 g AgCl.

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_{10}\text{Cl}$ (362.55). Ber. C 43.03, H 3.06, Cl 9.78.

Gef. » 43.06, » 3.22, » 9.70.

Das Chlorid begann im Capillarrohr bei 63° zu sintern und schmolz bei 67–68° (korr.). Es löste sich leicht in Aceton, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Petroläther.

Tricarbomethoxy-pyrogallol-carbonsäure-methylester,
 $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{O})_3 \text{C}_6 \text{H}_2 \cdot \text{COOCH}_3$.

Das zuvor erwähnte Chlorid löst sich ziemlich leicht in Methylalkohol und setzt sich damit, zumal in der Wärme, rasch um in Chlorwasserstoff und Methylester. Letzterer wird durch Wasser ölig gefällt und läßt sich ausäthern. Zur Reinigung wurde die ätherische Lösung mit wäßriger Kaliumbicarbonat-Lösung geschüttelt, um alle Säure zu entfernen. Beim Verdunsten des Äthers schied sich der Ester zuerst ölig aus, erstarrte aber bald zu einer farblosen, krystallinischen Masse. Ausbeute fast quantitativ. Aus der Lösung in wenig warmem Methylalkohol schied sich der Ester bei vorsichtigem Zusatz von Wasser, Abkühlen und Reiben in mikroskopischen, ziemlich dicken, manchmal an Doppelpyramiden erinnernden Krystallen aus, welche bei 82–84° (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit schmolzen.

0.1514 g Sbst. (im Vakuum getr.): 0.2593 g CO_2 , 0.0516 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_{11}$ (358.11). Ber. C 46.91, H 3.94.

Gef. » 46.71, » 3.81.

Der Ester löst sich leicht in kaltem Chloroform, Essigester und heißem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol, noch schwerer in kaltem Äther, außerordentlich schwer in Petroläther. Schmilzt auf kochendem Wasser und löst sich darin in merklicher Menge.

Leichter als nach obigem Verfahren wird er durch Carbomethoxylierung des Pyrogallol-carbonsäure-methylesters erhalten, wie folgender von O. Pfeffer auf unsere Veranlassung ausgeführter Versuch zeigt:

5 g Pyrogallol-carbonsäure-methylester wurden in einer Woulffschen Flasche im Wasserstoffstrom mit 81.5 ccm eiskalter *n*-Natronlauge (3 Mol.) gelöst und unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung 6.8 ccm chlorkohlensaures Methyl unter starkem Umschütteln zugegeben. Dabei schied sich ein helles Öl ab. Zur Vervollständigung der Reaktion wurden nochmals 27 ccm eiskalte *n*-Natronlauge und 2.3 ccm chlorkohlensaures Methyl unter starkem Schütteln zugegeben und nach einstündigem Stehen der Masse im Wasserstoffstrom das abgeschiedene Öl ausgeäthert. Um etwa noch vorhandene saure Produkte zu entfernen, wurde die ätherische Lösung mit eiskalter $\frac{1}{10}$ -*n*-Natronlauge kurz durchgeschüttelt, dann rasch abgehoben, filtriert und verdunstet. Der ölig zurückbleibende Ester erstarrte beim Reiben bald zu einer farblosen, krystallinischen Masse. Ausbeute ungefähr 75 % der Theorie.

Für die Analyse wurde er, wie oben, aus Methylalkohol und Wasser umgelöst und im Vakuumexsiccator getrocknet.

0.2429 g Sbst : 0.4193 g CO₂, 0.0888 g H₂O.

C₁₄H₁₄O₁₁ (358.11). Ber. C 46.91, H 3.94.

Gef. » 47.08, » 4.09.

Den Äthylester der Tricarbomethoxy-pyrogallol-carbonsäure haben wir aus dem Chlorid mit Äthylalkohol dargestellt und aus Alkohol mit Wasser umgelöst. Er krystallisiert in kleinen, schiefen Tafeln und schmilzt bei 91–94° (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit. Er gleicht in der Löslichkeit der Methylverbindung.

0.1757 g Sbst. (im Vakuum getr.): 0.3130 g CO₂, 0.0690 g H₂O.

C₁₅H₁₆O₁₁ (372.13). Ber. C 48.37, H 4.33.

Gef. » 48.58, » 4.40.

Neue Bildung des 2.3.4-Trioxy-benzophenons.

(Alizaringelb A.)

10 g Tricarbomethoxy-pyrogallol-carboylchlorid wurden in 40 ccm trockenem, thiophen-freiem Benzol gelöst und mit 10 g frisch sublimiertem, gepulvertem Aluminiumchlorid unter starkem Umschütteln versetzt. Die Masse erwärmte sich von selbst und wurde 4 Stunden unter öfterem Schütteln bei 40° gehalten. Dabei färbte sie sich langsam braun, und es entstanden zwei Schichten, deren untere schließlich dunkelbraun und fest wurde. Gleichzeitig fand langsame Entwicklung von Salzsäure statt.

Nach dem Abkühlen wurde die gesamte Masse nebst dem Benzol in eine Reibschale gebracht, mit Eis versetzt, mit überschüssiger Salz-

säure verrieben und mit Äther durchgeschüttelt, wobei fast alles in Lösung ging. Um die abgehobene ätherische Lösung von Säuren zu befreien, wurde sie mit einer eiskalten, wäßrigen Lösung von Kaliumbicarbonat kurz geschüttelt, abgehoben, filtriert und auf dem Wasserbade verdampft. Zur Abspaltung der Carbomethoxy-Gruppen haben wir den dunkelbraunen, dickölgigen Rückstand in 30 ccm Aceton gelöst und im Wasserstoffstrom mit 70 ccm 2-n.-Natronlauge versetzt. Dabei trat schwache Erwärmung ein, und die Flüssigkeit wurde erst rot, später rotbraun. Nach vierstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde mit Salzsäure übersättigt und ausgeäthert. Beim Verdampfen des Äthers blieb ein Öl, das beim Abkühlen bald zu einer schmutziggelben Masse erstarrte. Ausbeute 3.5 g oder 55 % der Theorie, bezogen auf das angewandte Chlorid.

Zur Reinigung wurde in viel heißem Wasser gelöst, kurze Zeit mit Tierkohle gekocht und das Filtrat abgekühlt.

Für die Analyse diente ein mehrfach umkrystallisiertes Präparat. Im lufttrocknen Zustand enthielt es 1 Mol. Wasser, das durch Trocknen über Phosphorpentoxyd bei 15 mm Druck und 98° bestimmt wurde.

0.1566 g Sbst. verloren 0.0116 g H₂O.

C₁₃H₂₀O₄ + H₂O (248.1). Ber. H₂O 7.26. Gef. H₂O 7.41.

0.1573 g getr. Sbst.: 0.3907 g CO₂, 0.0625 g H₂O.

C₁₃H₁₀O₄ (230.08). Ber. C 67.80, H 4.38.

Gef. > 67.74, > 4.45.

Die bei 100° im Vakuum getrocknete Substanz schmolz bei 138—139° (korr.) zu einer gelben Flüssigkeit, während Graebe und Eichengrün für das wasserfreie Alizarin gelb A 140—141° angeben. Wir haben vergebens versucht, durch weiteres Umkrystallisieren den Schmelzpunkt unseres Präparates zu erhöhen. Trotzdem können wir diesem Unterschied keine Bedeutung beimessen, denn eine Mischprobe unseres Präparates mit Alizarin gelb A, das wir selbst durch wiederholte Reinigung des technischen Produktes der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen herstellten, zeigte keine Depression des Schmelzpunktes. Auch konnte in andren Eigenschaften, wie Farbe, Löslichkeit, Krystallform usw., kein wesentlicher Unterschied festgestellt werden. Endlich haben wir noch die Acetyl-derivate verglichen. Das Produkt aus Alizarin gelb A ist zuerst in den Patenten der Badischen Anilin- und Sodafabrik und später ausführlicher von Graebe und Eichengrün¹⁾ beschrieben worden. Es schmilzt bei 117°. Wir können diese Angabe bestätigen, denn wir fanden 117—118° (korr.). Aus warmem Alkohol krystallisiert es recht hübsch; wir beobachteten aber keine Blättchen, sondern kom-

¹⁾ A. 260, 297 [1892].

paktere Krystalle, die unter dem Mikroskop teils als schief abgeschnittene Prismen, teils als flächenreichere Formen erschienen. Ganz in der gleichen Weise haben wir nun das nach unserer Synthese dargestellte Trioxybenzophenon durch dreistündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid dargestellt. Nachdem das überschüssige Anhydrid unter stark vermindertem Druck abdestilliert war, wurde der Rückstand mehrmals aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Die farblosen Krystalle zeigten ganz die äußere Form des ersten Präparates. Der Schmelzpunkt war nicht ganz so scharf, $116-118^{\circ}$ (korr.), Mischprobe beider Präparate schmolz bei $116-117^{\circ}$ (korr.). Da auch die Analyse unseres letzten Präparates die alte Formel $C_{13}H_7O_4(CO.CH_3)_3$ bestätigt (gef. C 63.82 %, H 4.55 %; ber. C 64.02 %, H 4.53 %), so scheint uns die Identität des Alizaringelb A mit dem von uns aus Pyrogallolcarbonsäure erhaltenen 2.3.4-Trioxylbenzophenon genügend bewiesen zu sein.

Tricarbomethoxy-pyrogallol-carboyl-*p*-oxy-benzoesäure,
 $(CH_3.CO_2.O)_3C_6H_2.CO.O.C_6H_4.COOH$.

Zu einer durch Eis gekühlten Lösung von 5 g wasserhaltiger *p*-Oxybenzoesäure (1 Mol.) in 64 ccm *n*-Natronlauge (2 Mol.) und 5–10 ccm Wasser gießt man unter kräftigem Schütteln in mehreren Portionen eine Lösung von 11.6 g Tricarbomethoxy-pyrogallol-carboylchlorid in 50 ccm trockenem Aceton. Nach kurzer Zeit trübt sich die Flüssigkeit und nach 10–15 Minuten reagiert die Lösung fast neutral. Man schüttelt noch etwa eine Viertelstunde und übersättigt dann mit verdünnter Salzsäure, wobei ein starker Niederschlag entsteht. Er wird nach einstündigem Stehen der Flüssigkeit in Kältemischung abgesaugt und im Exsiccator getrocknet (14 g). Er ist ein Gemisch der Säure mit einem neutralen Körper. Zur Trennung löst man in wenig Aceton und fügt eine kalte, verdünnte Lösung von überschüssigem Kaliumbicarbonat zu. Beim kräftigen Schütteln geht die Säure in Lösung. Sie wird vom Ungelösten abfiltriert und mit Salzsäure übersättigt, wobei die Tricarbomethoxy-pyrogallolcarboyl-*p*-oxybenzoesäure als farbloser Niederschlag ausfällt. Ausbeute 7.8 g oder 53 % der Theorie.

Das Produkt wird in etwa der achtfachen Menge warmem Aceton gelöst und mit heißem Wasser bis zur bleibenden Trübung versetzt. Beim langsamen Abkühlen scheiden sich feine mikroskopische Blättchen ab (6.8 g).

Zur Analyse wurde nochmals in der gleichen Weise umkrystallisiert, wobei der Schmelzpunkt aber nicht mehr in die Höhe ging, und im Vakuum-exsiccator getrocknet.

0.1915 g Sbst.: 0.3653 g CO_2 , 0.0633 g H_2O . — 0.1601 g Sbst.: 0.3038 g CO_2 , 0.0511 g H_2O .

$C_{20}H_{16}O_{13}$ (464.13). Ber. C 51.71, H 3.48.
 Gef. » 52.03, 51.75, » 3.70, 3.57.

Die Säure schmilzt gegen 198—199° (korr.) unter Aufschäumen. Sie löst sich ziemlich leicht in Aceton, schwerer in Essigäther und Alkohol, recht schwer in Äther. Leicht löslich in sehr verdünntem kalten Ammoniak. Die Ätherlösung bleibt auf Zusatz von Kaliumbicarbonat und Wasser klar.

Pyrogallol-carboyl-*p*-oxy-benzoesäure,
 $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{COO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOH}$.

3 g reine Tricarbomethoxy-pyrogallolcarboyl-*p*-oxybenzoesäure wurden im Wasserstoffstrom in 46 ccm wäßrigem *n*-Ammoniak (7 Mol.) gelöst, bei Zimmertemperatur 2 Stunden aufbewahrt, dann mit verdünnter Salzsäure übersättigt und der amorphe, sehr voluminöse, schmutzig gelb gefärbte Niederschlag abgesaugt und im Exsiccator getrocknet (1.67 g oder 89 % der Theorie). Das Rohprodukt wurde in viel heißem Aceton gelöst und heißes Wasser bis zur dauernden Trübung zugesetzt. Beim langsamen Abkühlen schied sich das Didepsid in sehr kleinen, glänzenden Kryställchen aus, die meist zu Büscheln oder Kugeln verwachsen waren. Auch bei wiederholtem Umkrystallisieren behielten sie eine schwachgraue Färbung.

Das lufttrockne Präparat enthält Wasser, aber, wie es scheint, in wechselnder Menge. Dasselbe entweicht schon bei längerem Trocknen im Vakuum-exsiccator über Phosphorpentoxid. Eine so getrocknete Substanz verlor bei 100° unter 15 mm Druck nicht mehr an Gewicht.

0.1717 g Subst.: 0.3636 g CO₂, 0.0553 g H₂O.

C₁₄H₁₀O₇ (290.08). Ber. C 57.92, H 3.48.

Gef. > 57.75, > 3.60.

Die Säure schmilzt im Capillarrohr nicht konstant gegen 235—238° (korr.) unter Aufschäumen und Dunkelfärbung. Sie löst sich sehr schwer in kochendem Wasser, krystallisiert aber daraus in sehr feinen Nadelchen. Auch in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Am besten lösen Aceton und Eisessig in der Wärme. Aus letzterem krystallisiert sie beim Erkalten in feinen meist sternförmig vereinten Nadelchen. Die alkoholische Lösung gibt mit wenig Eisenchlorid eine blaue, schwach ins Violette spielende Farbe. Die alkalische Lösung wird bei Zutritt der Luft rasch braun.

Penta-[tricarbomethoxy-pyrogallol-carboyl]-glucose,
 $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\cdot[(\text{CH}_3\text{OOC}\cdot\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CO}]_5$.

Wir haben den Versuch nur mit der α -Glucose ausgeführt und hier ganz ähnliche Erscheinungen beobachtet, wie bei dem entsprechenden Derivat der Gallussäure¹⁾.

¹⁾ E. Fischer und K. Freudenberg, B. 45, 926 [1912].

10 g fein zerriebene, gebeutelte und nochmals scharf getrocknete α -Glucose wurden in einer starkwandigen Standflasche mit einer Lösung von 111 g Tricarbomethoxy-pyrogallol-carboylchlorid ($5\frac{1}{2}$ Mol.) in 150 ccm scharf getrocknetem Chloroform übergossen. Nachdem noch 41 g Chinolin ($5\frac{3}{4}$ Mol.), das längere Zeit über BaO bei 100° gestanden und schließlich darüber destilliert war, zugegeben waren, wurde auf der Maschine bei gewöhnlicher Temperatur 60 Stunden geschüttelt, wobei der Zucker völlig in Lösung ging. Die Flüssigkeit blieb dann noch 24 Stunden stehen und war zum Schluß goldgelb gefärbt und ziemlich zähe. Beim Eingießen in viel Methylalkohol schied sich eine farblose harzige Masse ab, die beim starken Abkühlen und besonders beim Verreiben mit frischem eiskalten Methylalkohol sich bald in ein feines amorphes Pulver verwandelte. Die Ausbeute betrug ungefähr 73 g oder 72.6% der Theorie, berechnet auf den angewandten Zucker. Der Verlust wird hauptsächlich durch die Löslichkeit in der großen Menge der Mutterlauge bedingt.

Um Spuren von Chinolin zu entfernen, haben wir das Rohprodukt in 150 ccm Chloroform gelöst, mehrmals mit 10-prozentiger kalter Schwefelsäure geschüttelt, zuletzt mit Wasser gewaschen und dann die Chloroformlösung in viel Petroläther unter Umrühren eingegossen. Das farblose amorphe Pulver wurde abgesaugt und im Vakuumexsiccator getrocknet. Die Ausbeute betrug 68 g.

Zur Analyse wurde nochmals bei 65° unter 15 mm Druck über Phosphor-pentoxyd getrocknet, wobei aber nur ein ganz geringer Gewichtsverlust eintrat
0.1436 g Sbst.: 0.2464 g CO_2 , 0.0454 g H_2O .

$\text{C}_{71}\text{H}_{62}\text{O}_{56}$ (1810.5). Ber. C 47.06, H 3.45.
Gef. » 46.80, » 3.54.

Zur optischen Bestimmung diente eine Lösung in Acetylentetrachlorid.
0.0954 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 2.8192 g. $d_{18} = 1.584$.
Drehung im 1-dm-Rohr bei 18° und Natriumlicht 1.43° nach rechts. Mithin $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +26.68^{\circ}$.

0.1034 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 2.9841 g. $d_{18} = 1.585$.
Drehung im 1-dm-Rohr bei 18° und Natriumlicht 1.49° nach rechts. Mithin $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +27.13^{\circ}$.

Das amorphe Präparat hat keinen bestimmten Schmelzpunkt. Im Capillarrohr begann es gegen 100° zu sintern und schmolz gegen 130° unter schwacher Gasentwicklung zu einem zähen Sirup.

Es ist in Wasser und Petroläther fast unlöslich, sehr schwer löslich in Äther, auch noch recht schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol, worin es in der Wärme schmilzt, dagegen leicht löslich in Aceton, Essigester, Chloroform und warmem Benzol. Die Lösung in Aceton gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Penta-pyrogallol-carboyl-glucose, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6 \cdot [(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}]_5$.

In einem Gefäß, das mit einem Tropftrichter versehen ist, und durch das ein Wasserstoffstrom hindurchgeht, löst man 15 g reine

Carbomethoxyverbindung in 75 ccm Aceton und läßt im Laufe von etwa 15 Minuten durch den Tropftrichter unter Schütteln 132 ccm 2-n. Natronlauge (32 Mol.) langsam zufließen. Gleichzeitig sorgt man durch Kühlung dafür, daß die Temperatur der Mischung 20° nicht übersteigt. Die anfangs klare, hellbraune Lösung trübt sich zum Schluß, wird aber nach Zusatz von etwa 30 ccm Wasser wieder klar. Man läßt nun noch $\frac{1}{2}$ Stunde bei 20° stehen und fügt dann 52 ccm 5-n. Schwefelsäure zu, wobei starke Kohlensäureentwicklung stattfindet. Wird endlich das Aceton unter geringem Druck bei 25–30° verdunstet und die Flüssigkeit noch mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, so fällt der Gerbstoff als bräunlich gefärbte, harzige Masse aus, die bei starkem Abkühlen bald erstarrt. Sie wird abgesaugt und im Vakuumexsiccator getrocknet. Die Ausbeute beträgt etwa 4.4 g. Durch Ausäthern der wäßrigen Mutterlauge wurden noch 0.45 g erhalten, die aber dunkler gefärbt waren. Gesamtausbeute 4.85 g oder 62% der Theorie.

Zur Reinigung haben wir das graugelbe Rohprodukt in einem Extraktionsapparat mit etwa der 100-fachen Menge Äther 2–3 Stdn. extrahiert, wobei der Farbstoff ungelöst bleibt. Beim Versetzen der ätherischen Lösung mit Petroläther fiel dann der Gerbstoff als farblose, amorphe flockige Masse aus und war nach dem Trocknen ein farbloses amorphes Pulver, das beim Reiben stark elektrisch wurde. Ausbeute 4.2 g oder 54% der Theorie.

Zur Analyse wurde bei 100° über Phosphorpentoxyd unter 15 mm Druck 5 Stunden getrocknet, wobei aber die exsiccatorrockne Substanz nur sehr wenig an Gewicht verlor.

0.1952 g Sbst.: 0.3739 g CO₂, 0.0639 g H₂O.

C₄₁H₃₂O₂₆ (940.26). Ber. C 52.33, H 3.43.

Gef. » 52.24, » 3.66.

Zwei andere Präparate, die nicht durch Äther gereinigt und etwas gefärbt waren, gaben etwas weniger gutstimmende Zahlen.

0.1410 g Sbst.: 0.2690 g CO₂, 0.0456 g H₂O. — 0.1598 g Sbst.: 0.3043 g CO₂, 0.0555 g H₂O.

C₄₁H₃₂O₂₆ (940.26). Ber. C 52.33, H 3.43.

Gef. » 52.03, 51.93, » 3.62, 3.89.

Für die optische Untersuchung diente das ganz farblose Präparat in absolut alkoholischer Lösung; da diese aber schwach gelb gefärbt war, so konnte nur eine verdünnte Lösung geprüft werden.

0.0378 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 1.5009 g. $d_{18} = 0.7997$. Drehung in 1-dm-Rohr bei 18° und Natriumlicht 1.39° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{18} = +69.01^\circ$.

0.0420 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 1.7597 g. $d_{18} = 0.7986$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 18° und Natriumlicht 1.32° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{18} = +69.25^\circ$.

Das farblose Präparat fängt gegen 160° an zu sintern und schmolz gegen 200° unter Gasentwicklung und geringer Braunfärbung.

Die Substanz wird von kaltem Wasser so schwer aufgenommen, daß das Filtrat mit Leimlösung keine Reaktion und mit Eisenchlorid nur eine äußerst schwache Färbung gibt. In heißem Wasser schmilzt sie zunächst und löst sich dann zwar nicht leicht, aber doch sehr viel mehr als in der Kälte. Die heiße wäßrige Lösung trübt sich beim Erkalten milchig und scheidet nach einiger Zeit auch Flocken ab. Versetzt man die warme Lösung mit Eisenchlorid, so entsteht sofort ein dunkler Niederschlag, und die Fällung ist so vollständig, daß das Filtrat farblos erscheint. Die warme wäßrige Lösung gibt ferner mit Leimlösung sofort eine milchige Trübung, die auch beim Kochen nicht verschwindet. Der Geschmack der festen Substanz ist sehr schwach. Nimmt man aber die rasch abgekühlte wäßrige Lösung samt dem Niederschlag in den Mund, so bemerkt man deutlich die adstringierende Wirkung, nur ist sie im Vergleich zur Pentagalloyl-glucose und zum Tannin schwach. In überschüssigem Alkali löst sich der Körper leicht, zunächst mit gelber Farbe, die aber beim Schütteln mit Luft rasch dunkel wird.

Durch das Verhalten gegen Wasser unterscheidet sich unser Präparat von der Pentagalloyl-glucose und dem Tannin. Nun ist die Pyrogallol-carbonsäure selbst schwerer löslich in Wasser als die Gallussäure, und dasselbe kann man von manchem ihrer Derivate sagen, z. B. dem vorher beschriebenen Didepsid, der Kombination mit *p*-Oxybenzoesäure. Trotzdem glauben wir, daß der auffallende Unterschied bei den Glucosederivaten weniger in der wahren Löslichkeit liegt, als vielmehr in der Fähigkeit, mit Wasser kolloidale Lösungen zu bilden. Dasselbe dürfte wohl zutreffen für die Ferriverbindungen, von denen das Derivat der Penta-pyrogallolcarboyl-glucose in Wasser ganz unlöslich ist, während die Gallussäurederivate Tinten bilden. In den sonstigen Löslichkeitsverhältnissen ist aber unser Präparat den Gallussäurederivaten wieder sehr ähnlich, z. B. löst es sich recht schwer in Äther, dagegen sehr leicht in kaltem Alkohol und Aceton, woraus es allerdings durch Wasser wieder gefällt wird. Die alkoholische Lösung gibt auch mit Eisenchlorid eine intensive dunkelblaue, etwas ins Violette spielende Färbung. Ferner gibt die alkoholische Lösung mit Kaliumacetat sofort einen starken, recht hübsch aussehenden, pulverigen, aber amorphen Niederschlag. Die heiße wäßrige Lösung des Gerbstoffs gibt mit einer heißen wäßrigen Lösung von freiem Brucin oder essigsauerm Chinin trotz der großen Verdünnung sofort amorphe Niederschläge. Endlich gesteht die alkoholische 20-prozentige Lösung des Gerbstoffs auf Zusatz des gleichen Volumens einer 5- oder 10-prozentigen alkoholischen

Lösung von Arsensäure sofort oder nach einigen Sekunden zu einer Gallerte, die sich in mehr Alkohol nicht löst.

Was die Zusammensetzung des Gerbstoffs betrifft, so gilt dasselbe, was früher für die Penta-galloyl-glucose¹⁾ gesagt wurde. Bei der amorphen Beschaffenheit des Präparates ist keine Garantie für seine Einheitlichkeit gegeben, besonders da auch die Analysen keine sichere Unterscheidung der Penta-acylverbindung vom Tetra-acylderivat gestatten. Mit Rücksicht auf die Erfahrungen bei den Benzoylkörpern und dem Derivat der *p*-Oxybenzoesäure²⁾ halten wir es aber für sehr wahrscheinlich, daß unser Präparat auch im wesentlichen die Penta-verbindung ist. Zweifelhafter erscheint uns die Einheitlichkeit in stereochemischer Beziehung. Obschon wir von reiner α -Glucose ausgegangen sind, ist es doch wahrscheinlich, daß bei der Einführung der Acylgruppen eine teilweise Umlagerung in die β -Verbindung stattfindet, und man darf kaum hoffen, daß letztere durch die wiederholte Abscheidung der amorphen Präparate aus ihren Lösungen ganz entfernt wurde. Solange es nicht gelingt, krystallisierte Präparate herzustellen, wird man sich in diesem Punkte bescheiden müssen. Wir betrachten deshalb auch die oben angegebene spezifische Drehung keineswegs als eine Konstante. Im Gegenteil, wir halten es für wahrscheinlich, daß schon bei kleiner Abänderung der Darstellungsweise Präparate von anderem Drehungsvermögen erhalten werden. Aus diesem Grunde haben wir auch darauf verzichtet, die Synthese mit der β -Glucose zu wiederholen. Es bleibt der Zukunft, die voraussichtlich über feinere experimentelle Hilfsmittel verfügen wird, vorbehalten, solche schwierigen Fragen der Gerbstoffchemie zu lösen.

Schwieriger als bei der Gallussäure und Pyrogallolcarbonsäure ist die völlige Carbomethoxylierung bei der Phloroglucin-carbonsäure. Zwar gelingt die Einführung einer Carbomethoxy-Gruppe leicht in wäßrig-alkalischer Lösung³⁾. Aber für die erschöpfende Acylierung reicht das Verfahren nicht aus. In Gemeinschaft mit Dr. H. Strauß habe ich nun gefunden, daß sich dieses Ziel durch Behandlung mit Chlorkohlensäure-methylester bei Gegenwart von Dimethylanilin erreichen läßt. Die Tricarbomethoxy-phloroglucin-carbonsäure bildet farblose kleine Prismen, schmilzt unter Gasentwicklung gegen 122° und gibt mit Eisenchlorid nicht mehr die blau-

¹⁾ B. 45, 927 [1912].

²⁾ B. 45, 933 [1912].

³⁾ E. Fischer, A. 371, 306 [1910].

violette Färbung des Ausgangsmaterials. Durch Chlorphosphor wird sie in ein Chlorid verwandelt, mit dem wir hoffen, dieselben Synthesen wie mit den entsprechenden Derivaten der Gallussäure und Pyrogallol-carbonsäure ausführen zu können. E. Fischer.

311. Richard Willstätter und László Zechmeister: Zur Kenntnis der Hydrolyse von Cellulose. I.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 14. Juli 1913.)

Konzentrierte Salzsäure wirkt, wie A. Béchamp¹⁾ im Jahre 1856 gefunden hat, auf Cellulose lösend, sie ist aber für diesen Zweck noch nicht nützlich geworden, weil die rauchende Säure des Handels nur langsam und schwierig einwirkt. Nach Béchamp verwandeln die konzentrierten Säuren, wie Chlorwasserstoffsäure, die Baumwolle zunächst in breiartige Massen und lösen sie dann. Meistens hat Béchamp, namentlich in seinen späteren Untersuchungen über die optische Aktivität der Cellulose, zum Lösen in Salzsäure die Fällung verwendet, die man aus der Lösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak mit Essigsäure erhält.

Zum Verzuckern der Cellulose sind Reagenzien gesucht worden, z. B. von E. Flechsig²⁾, die Lösungs- und Invertierungsmittel zu gleicher Zeit sind; Flechsig nennt die Salzsäure ein schlechtes Lösungsmittel. Unsere heutige Kenntnis hierüber wird von C. G. Schwalbe in der »Chemie der Cellulose« folgendermaßen wiedergegeben³⁾:

»Es ist aus der Laboratoriumspraxis zur Genüge bekannt, daß Filtrierpapier, also Cellulose, der Wirkung rauchender Salzsäure nicht lange widersteht, sondern allmählich durch Zerfall der Fasern in Breiform übergeht und sich teilweise löst.« Und ferner: »Bei starker Salzsäure ist der Angriff wohl noch viel beträchtlicher. Enthält die Salzsäure Chlorzink, so findet reichliche Lösung der Cellulose statt.«

Die Beobachtung von Béchamp ist also ohne Einfluß geblieben, wahrscheinlich infolge des Fehlens genauer Angaben⁴⁾.

¹⁾ A. ch. [3] 48, 458 [1856]; C. r. 42, 1210 [1856]; 51, 255 [1860].

²⁾ H. 7, 523 [1883].

³⁾ S. 69.

⁴⁾ Wir haben den Abhandlungen von Béchamp nicht entnehmen können, wie er die Cellulose mit Salzsäure in Lösung gebracht hat. Nur an einer viel späteren Stelle (C. r. 100, 370 [1885]) findet sich bei ihm Salzsäure vom spez. Gewicht 1.2 erwähnt. Wenn mit dieser Angabe die Dichte 1.200 ge-