Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Budapest.

Die Synthese des Pentamethyldigallussäuremethylesters;

von

F. Mauthner.

In Fortsetzung meiner synthetischen Arbeiten über die aromatischen Oxycarbonsäuren¹⁾ versuchte ich auch die Synthese der vollständig alkylierten Digallussäuren durchzuführen. Die Theorie läßt bei einer esterartigen Verkettung zwischen Hydroxyl und Carboxylgruppe aus 2 Mol. Gallussäure die Existenz der folgenden Stellungsisomeren, zwei vollständig alkylierten Digallussäuren zu:

Der von Nierenstein²⁾ aus dem Tanningemenge isolierten Digallussäure kommt nach diesem Forscher die der Formel II entsprechende Digallussäure zu. Da nach früheren Untersuchungen von Herzig und seinen Mitarbeitern³⁾ auch die polyhydroxylhaltigen Derivate der Oxycarbonsäuren und

¹⁾ Ber. 41, 920 (1908); Ber. 41, 2530 (1908); Ber. 41, 3662 (1908); Ber. 42, 188 (1909); Ann. Chem. 370, 368 (1909); dies. Journ. [2] 82, 271; das. 82, 275 und 83, 556.

²⁾ Ber. 43, 628 (1910).

³⁾ Herzig u. Tscherne, Ber. 38, 989 (1905); Herzig, Ber. 41, 33 (1908); Herzig u. Renner, Mon. Chem. 30, 543 (1909).

der Gallussäure durch überschüssiges Diazomethan vollständig alkyliert werden, so wird man bei der synthetischen Darstellung der vollständig alkylierten Digallussäuren einerseits und der aus einem Naturstoffe isolierten Digallussäure anderseits durch Alkylierung der letzteren mittels Diazomethan die beiden mit Sicherheit identifizieren können. Diese Überlegungen führten mich dazu, die Synthese der vollständig alkylierten Digallussäuren zu versuchen und den Gegenstand dieser Untersuchung bildet die Synthese der der Formel I entsprechenden alkylierten Digallussäure. Die Synthese dieser Verbindung gelang mir, indem ich nach früheren Erfahrungen¹⁾, der Synthese der Glucosyringasäure entsprechend, auf eine alkalische Lösung des Syringasäuremethylesters eine alkalische Lösung des Trimethylgallussäurechlorides einwirken ließ. Diese Kondensation erfolgt glatt beim mehrstündigen Schütteln der Lösungen der beiden Komponenten bei gewöhnlicher Temperatur. Die Konstitution der Verbindung ist mit Sicherheit durch diese eindeutige Synthese gegeben. Bei der Hydrolyse zerfällt diese alkylierte Digallussäure in gleiche Teile Trimethylgallussäure und in Syringasäure. Ich beabsichtige, auf dem gleichen Wege die Synthese auch der isomeren Digallussäure (Formel II) durchzuführen. Da die hierzu nötige 3,4-Dimethylgallussäure von Herzig und Pollak²⁾ nicht leicht in größeren Mengen zugänglich ist, so wird zur Ausführung obiger Synthese noch einige Zeit nötig sein.

Experimenteller Teil.

Pentamethyldigallussäuremethylester.

Die als Ausgangsmaterial dienende Trimethylgallussäure stellte ich durch Alkylierung der Gallussäure mittels Dimethylsulfat³⁾ dar. Die Trimethylgallussäure wurde zur weiteren Reinigung mehrmals aus siedendem Wasser umkrystallisiert. Die so erhaltene Trimethylgallussäure wurde nach W. H. Perkin jun.

---

¹⁾ A. a. O.

²⁾ Mon. Chem. 23, 700 (1902).

³⁾ C. Graebe u. E. Martz, Ann. Chem. 340, 219.

und C. Weizmann¹⁾ mittels Phosphorpentachlorid in das Trimethylgallussäurechlorid übergeführt, welches durch fraktionierte Destillation im Vakuum gereinigt wurde. Die Syringasäure gewann ich durch partielle Entalkylierung der Trimethylgallussäure mittels Bromwasserstoffsäure nach Graebe und Martz²⁾ und krystallisierte sie mehrmals aus heißem Wasser um. Die Syringasäure wurde mit Methylalkohol und Salzsäuregas in ihren Methylester verwandelt und dieser aus siedendem Ligroin umkrystallisiert.

Zur Ausführung der Kondensation wurden 4 g ganz reinen Syringasäuremethylesters in einer Lösung von 1,5 g Natriumhydroxyd in 60 ccm Wasser aufgelöst und mit einer Lösung von 4,4 g Trimethylgallussäurechlorid in 60 ccm Äther auf der Schüttelmaschine 6 Stunden lang in kräftiger Bewegung gehalten. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung des Kondensationsproduktes, welches nach beendigter Reaktion von der Flüssigkeit durch Filtration getrennt wird. Die abgesaugten Krystalle werden zunächst mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Zur weiteren Reinigung krystallisiert man die Verbindung aus Benzol und Petroläther um. Ausbeute 4,1 g.

0,1620 g Substanz gaben 0,3509 g CO₂ und 0,0786 g H₂O.

	Berechnet für C ₂₀ H ₂₂ O ₉ :	Gefunden:
C	59,11	59,06 %
H	5,42	5,39 „

Der Pentamethyldigallussäuremethylester krystallisiert in farblosen Nadelchen, die bei 169°—170° schmelzen. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und Benzol. In Äther ist die Substanz schwer löslich. Der Körper ist unlöslich in Ligroin und Petroläther.

Zur Hydrolyse des Pentamethyldigallussäuremethylesters wurde 1 g desselben in 30 ccm Alkohol am Rückflußkühler warm gelöst und zu der siedenden Flüssigkeit nach und nach eine Lösung von 10 g Kaliumhydroxyd in 100 ccm Wasser hinzufießen gelassen. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Stunden lang im Kochen gelassen. Dann wurde der Alkohol ab-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 89, 1655 (1906).

²⁾ A. a. O.

destilliert, die erkaltete Flüssigkeit angesäuert und öfter mit Äther ausgezogen. Das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Säuregemisch wurde durch die Calciumsalze getrennt und daraus die freien Säuren wieder regeneriert. Es resultierte so eine Verbindung, die bei 167° schmolz und in allen Eigenschaften mit der Trimethylgallussäure sich identisch erwies.

0,1723 g Substanz gaben 0,3566 g CO₂ und 0,0877 g H₂O.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₂ O ₅ :	Gefunden:
C	56,60	56,44 %
H	5,66	5,64 „

Als anderes Spaltungsprodukt wurde die bei 202° schmelzende Syringasäure erhalten.

0,1577 g Substanz gaben 0,3143 g CO₂ und 0,0738 g H₂O.

	Berechnet für C ₉ H ₁₀ O ₅ :	Gefunden:
C	54,54	54,35 %
H	5,05	5,19 „

Das Spaltungsverhältnis der beiden Säuren betrug 1:1.

Die Arbeit wird fortgesetzt und zunächst dieselbe Synthese mit der isomeren 3,4-Dimethylgallussäure ausgeführt.

Budapest, den 3. April 1911.

Über die sterische Hinderung;

von

P. Petrenko-Kritschenko.

Mit Vergnügen bemerke ich, daß Stewart, der früher die Anwendbarkeit der Hypothese der sterischen Hinderung in der Ketongruppe nicht zulassen wollte, in der letzten Zeit seine Ansichten hierüber geändert hat.

Im Jahre 1908 schrieb er in seinem Lehrbuche der Stereochemie (Berlin): „Stewart und Baly haben daher die Hypothese von der sterischen Hinderung, insofern sie Reaktionen wie diejenigen einer Carbonylgruppe betrifft, verworfen und führen die hindernde Wirkung der Substituenten