

## 128. C. Graebe: Ueber Methylgallussäure.

(Eingegangen am 7. Februar 1903.)

Hr. Professor Herzig war so freundlich, mich darauf aufmerksam zu machen, dass die von Martz und mir beim Methyliren der Gallussäure mit Dimethylsulfat erhaltene Methylgallussäure und deren Methylester schon früher von ihm und Pollak<sup>1)</sup> aus Gallussäuremethylester und Diazomethan dargestellt worden waren. Beim Niederschreiben unserer Arbeit hatte ich dies leider übersehen. Da die Schmelzpunkte gut übereinstimmen, so hat sich also ergeben, dass die von Herzig und Pollak entdeckte 4-Methyläther-gallussäure sowohl beim Methyliren des Gallussäureesters wie der Gallussäure selbst entsteht.

## 129. J. Herzig und J. Pollak: Zur Kenntniss der Alkylderivate der Gallussäure, der Pyrogallolcarbonsäure und des Pyrogallols.

(Eingegangen am 7. Februar 1903.)

Aus der Publication von Graebe und Martz<sup>2)</sup> ersehen wir, dass Professor Körner einen Methylester der mit der Syringasäure isomeren Dimethylgallussäure, in welcher die beiden Methoxylgruppen die Stellung 3 und 4 einnehmen, dargestellt, aber noch nicht beschrieben hat. Mit Rücksicht darauf möchten wir bemerken, dass die diesem Ester entsprechende Dimethylgallussäure (3.4.5-Trioxylbenzol-3.4-Dimethyläther-1-Carbonsäure) von uns bereits im vorigen Jahr<sup>3)</sup> beschrieben worden ist. Seither hat Hr. Breyer auch den Methylester dieser Substanz dargestellt und dessen Schmelzpunkt bei 81–83° gefunden (Körner 84°).

0.2061 g Sbst. nach Zeisel: 0.6975 g AgJ.

 $C_{10}H_{12}O_5$ . Ber.  $OCH_3$  43.86. Gef.  $OCH_3$  44.68.

Im weiteren Verfolgen unserer angekündigten Versuche hat ausserdem Hr. Breyer durch Einwirkung von Diazomethan auf den Ester der Pyrogallolcarbonsäure sehr leicht und in guter Ausbeute den Diätherester, d. h. den 2.3.4-Trioxylbenzol-3.4-Dimethyl-

<sup>1)</sup> Monath. für Chem. 23, 700 [1902].<sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 215 [1903].<sup>3)</sup> Monatsh. für Chem. 23, 700. Centr.-Bl. 1902, II 1106.

äther-1-carbonsäuremethylester,  $C_6H_2(OH)^2(OCH_3)_2^{3,4}$ .  $(COOCH_3)^1$  erhalten können.

Dieser Körper entsteht, wenn man einen kleinen Ueberschuss von Diazomethan auf den Ester der Pyrogallolcarbonsäure einwirken lässt. Er ist in Alkohol schwer löslich und lässt sich aus diesem Lösungsmittel ganz gut umkrystallisiren. Schöne weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 75—78°.

0.2051 g Sbst.: 0.4248 g  $CO_2$ , 0.0956 g  $H_2O$ . — 0.2125 g Sbst. nach Zeisel: 0.7051 g AgJ.

$C_{10}H_{12}O_5$ . Ber. C 56.60, H 5.66,  $OCH_3$  43.86.

Gef. » 56.48, » 5.17, » 43.76.

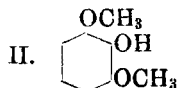
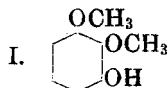
Da nach den Versuchen von Graebe die Einwirkung des Dimethylsulfats auf Gallussäure ganz ähnlich verläuft wie wir es bei der Reaction des Diazomethans beobachten konnten, so steht zu erwarten, dass die Darstellung der Dimethyläthersäure bei der Pyrogallolcarbonsäure mittels Dimethylsulfats sich ebenso einfach gestalten wird.

Mit wässriger Lauge verseift, liefert der oben erwähnte Ester die Säure  $C_9H_{10}O_5$ , welche als 2.3.4-Trioxybenzol-3.4-Dimethyläther-1-carbonsäure zu bezeichnen wäre. Aus Wasser umkrystallisirt Nadeln, welche bei 169—172° schmelzen.

0.2116 g Sbst. nach Zeisel: 0.5063 g AgJ.

$C_9H_{10}O_5$ . Ber.  $OCH_3$  31.31. Gef.  $OCH_3$  31.55.

Diese Säure müsste unter Abspaltung von Kohlensäure einen Pyrogalloldimethyläther (I) entstehen lassen, welcher mit dem bekannten, von A. W. Hofmann aus dem Buchenholztheer isolirten Dimethyläther nur isomer sein könnte, da für den Letzteren durch die Versuche von Will<sup>1)</sup>, sowie Ciamician und Silber<sup>2)</sup> die Formel II sicher festgestellt wurde.



Erhitzt man die oben beschriebene Säure über ihren Schmelzpunkt bis etwa 200°, so kann man eine lebhafte Gasentwicklung beobachten, während sich die Flüssigkeit ein wenig schwärzt. Nachdem die Gasentwicklung aufgehört hat, destillirt im Vacuum eine klare wasserhelle Flüssigkeit über, deren Siedepunkt bei 122—123° (17 mm) liegt. Bei gewöhnlichem Druck destillirt die Substanz bei 232—234°, während Hofmann für seinen Diäther den Sdp. 253°

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 608 [1888].

<sup>2)</sup> ibid 26, 786 [1893].

angiebt. Der Diäther von Breyer konnte bisher nicht zum Erstarren gebracht werden, Hofmann hingegen hat Krystalle beobachtet, deren Schmelzpunkt bei  $52^{\circ}$  lag. Ausserdem zeigt der neue Diäther nicht die für die isomere Verbindung so charakteristische Coerulignon-Reaction mit Oxydationsmitteln.

0.1595 g Sbst.: 0.3635 g  $\text{CO}_2$ , 0.0925 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1926 g Sbst. nach Zeisel: 0.5830 g AgJ.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$ . Ber. C 62.33, H 6.49,  $\text{OCH}_3$  40.25.

Gef. » 62.15, » 6.43, » 39.95.

Ueber diese, sowie über weitere Versuche wird seiner Zeit Hr. Breyer ausführlich berichten.

Wien, I. chemisches Universitäts-Laboratorium.

### 130. Eug. Bamberger und Mich. Tichvinsky: Bemerkung zu einer Mittheilung von C. Harries.

(Eingegangen am 31. Januar 1903.)

Nach Harries<sup>1)</sup> ist die von uns durch Reduction des Phenyl-diäthylhydrazinnitrosamins erhaltene Base<sup>2)</sup>, für welche wir die *von uns selbst als zweifelhaft hingestellte* Constitution eines Phenyl-diäthyltriazans als möglich in Betracht gezogen haben, Aethylanilin. Aus der Harries'schen Notiz ist nicht hinreichend ersichtlich, dass unsere ganz kurzen Mittheilungen über die in Frage stehende, nur in Form des Oxalats rein isolirte Substanz einen vorläufigen Charakter tragen und durchaus unverbindlich sind. Zu unserer Rechtfertigung citiren wir folgende Stellen unserer Abhandlung:

*S. 4181, Zeile 5—7 von oben: »doch verfügten wir über so geringe Mengen, dass unsere Vermuthung mit Vorbehalt ausgesprochen wird und unsere experimentellen Angaben nur provisorischen Charakter haben«.*

*S. 4187, Zeile 2—1 von unten: Unter der Ueberschrift: »Phenyl-diäthyltriazan (?)<sup>3)</sup>«: »Wir betonen ausdrücklich den provisorischen Charakter dieser das »Phenyl-diäthyltriazan«<sup>3)</sup> betreffenden Angaben«.*

Aus diesen Stellen geht deutlich hervor, dass der von Harries kritisirte Versuch von uns selbst als vorläufig, wiederholungs- und eventuell sogar verbesserungs-bedürftig hingestellt ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 202 [1903].    <sup>2)</sup> ibid 35, 4187 [1902].

<sup>3)</sup> Das Fragezeichen und die Gänsefüsschen sind unserer Abhandlung (S. 4187) entnommen.