

## II. Über das Oxydationsprodukt der Gallussäure mit Persulfat (Flavellagsäure)

von

Marianne v. Bronneck.

Diese Substanz wurde ganz in derselben Weise, wie in der vorstehenden Arbeit von Herzig und Polak über Ellagsäure angegeben ist, mit Diazomethan methyliert. Das Methyloderivat habe ich durch Auskochen mit Alkohol und nachheriges Umkristallisieren aus Eisessig gereinigt. Es zeigte unter vorherigem Weichwerden den Schmelzpunkt  $245^{\circ}$ . Eine gewöhnliche Methoxylbestimmung mit der bei  $100^{\circ}$  getrockneten Substanz nach Zeisel bestätigte die in der Arbeit Herzig und Tscherne<sup>1</sup> enthaltene Angabe, daß man auf diese Weise eine für die Formel  $C_{14}HO_4(OCH_3)_5$  zu niedrige Methoxylzahl bekommt.

Dagegen konnten wir in der von Herzig und Polak in der obenerwähnten Arbeit angegebenen Weise vollkommen richtige Zahlen erhalten.

- I. 1.  $15\text{ cm}^3$  HJ (spez. Gew.  $1.7$ )  $1\frac{3}{4}$  Stunden gekocht;  $0.1513\text{ g}$  Substanz gaben  $0.4408\text{ g}$  AgJ, entsprechend  $38.49\%$   $OCH_3$ .
2.  $1\text{ cm}^3$  HJ ( $1.9$ ) hinzugefügt, 4 Stunden gekocht;  $0.0106\text{ g}$  AgJ, entsprechend  $0.93\%$   $OCH_3$ .
3. Noch einige Stunden gekocht; keine Trübung selbst beim Verdünnen der Nitratlösung.

Die Substanz wurde noch einmal aus Eisessig umkristallisiert und dann wieder eine Methoxylbestimmung gemacht.

- II. 1.  $15\text{ cm}^3$  HJ ( $1.7$ ) 3 Stunden gekocht;  $0.1634\text{ g}$  Substanz gaben  $0.4769\text{ g}$  AgJ, entsprechend  $38.56\%$   $OCH_3$ .
2.  $1\text{ cm}^3$  HJ ( $1.9$ ) hinzugefügt, 2 Stunden gekocht;  $0.0105\text{ g}$  AgJ, entsprechend  $0.85\%$   $OCH_3$ .
3. Noch einige Stunden gekocht; keine Trübung selbst beim Verdünnen der Nitratlösung.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{14}HO_4(OCH_3)_5$
$OCH_3$ . . . . .	39.42	39.41	39.95

<sup>1</sup> L. c.

Nachdem so die Schwierigkeit bei der Analyse des Methyloderivates behoben worden war, konnte man vermuten, daß auch bei dem von Herzig und Tscherne beschriebenen Ätherester die Schwierigkeit in derselben Richtung gelegen sei und daß sie sich in gleicher Weise werde eliminieren lassen.

Wir stellten nun diesen Ätherester dar. Das Methyloderivat wurde mit Kali und Jodmethyl behandelt, und zwar so, daß 20 g Substanz mit 80 g KOH und 200 g  $\text{CH}_3\text{J}$  in äthylalkoholischer Lösung  $1\frac{1}{2}$  Tage zum Sieden erhitzt wurden. Nachher destillierte ich den Alkohol ab und versetzte den Rückstand mit Wasser. Ein Teil ging in Lösung (I), der größere Teil blieb ungelöst (II). Von dem ungelöst Gebliebenen wurde nun durch Absaugen getrennt. Die wässrige Lösung (I) wurde mit Äther geschüttelt. Ich erhielt nach dem Abdunsten des Äthers Kristalle, daneben aber auch ein Öl. Der Rückstand (II) wurde zur Trennung von unveränderter Substanz in Alkohol gelöst, wobei diese ungelöst zurückblieb, während das Reaktionsprodukt in Lösung ging. Die alkoholische Lösung wurde durch Abdestillieren des Alkohols und Schütteln mit Äther in eine ätherische verwandelt, aus der sich wie bei I nach dem Abdunsten des Äthers Kristalle, daneben aber wieder eine beträchtliche Menge eines amorphen öligen Produktes ausschieden.

Auch Herzig und Tscherne hatten bei der Alkylierung immer neben Kristallen einen Sirup erhalten, welcher oft in so großer Menge auftrat, daß die Ausbeute an kristallinischem Produkt dadurch eine empfindliche Einbuße erlitt.

Wir vermuteten nun, daß diese nicht kristallisierende Masse aus nicht vollständig alkylierter Substanz bestand, und versuchten daher, sie weiter zu alkylieren, indem wir sie mit  $\text{CH}_3\text{J}$  und KOH behandelten. Der Versuch gelang und so war es möglich, nahezu das Ganze in Kristalle zu verwandeln.

Da die Darstellung des Körpers mittels Jodmethyl und Kali ziemlich kostspielig und langwierig ist, versuchte ich, mit Kali und Dimethylsulfat zu alkylieren und es gelang auch, auf diese Weise zu demselben Resultat zu kommen. Auf je 3 g des Methyloderivates wurden zwei Partien Kali zu

je 6 g und zwei Partien Dimethylsulfat zu je 14 g verwendet. Ich erhielt Kristalle und daneben wieder etwas Öl.

Das Produkt, mehrere Male aus Alkohol umkristallisiert, zeigte den konstanten Schmelzpunkt 83 bis 87° (Herzig und Tscherne 84 bis 87°).

Es wurden nun Methoxylbestimmungen in derselben Weise wie beim Methyloderivat vorgenommen.

- I. 1. 15 cm<sup>3</sup> HJ (1·7), 2<sup>3</sup>/<sub>4</sub> Stunden gekocht; 0·1560 g Substanz gaben 0·6822 g AgJ, entsprechend 57·7<sup>0</sup>/<sub>10</sub> OCH<sub>3</sub>.
2. 1 cm<sup>3</sup> HJ (1·9) hinzugefügt, 4 Stunden gekocht; keine Trübung selbst beim Verdünnen der Nitratlösung.
- II. 1. 15 cm<sup>3</sup> HJ (1·7), 3<sup>1</sup>/<sub>4</sub> Stunden gekocht; 0·1065 g Substanz gaben 0·4696 g AgJ, entsprechend 58·24<sup>0</sup>/<sub>10</sub> OCH<sub>3</sub>.
2. 1 cm<sup>3</sup> HJ (1·9) hinzugefügt, 4 Stunden gekocht; keine Trübung selbst beim Verdünnen der Nitratlösung.

In 100 Teilen:

Gefunden		Berechnet für
I	II	C <sub>14</sub> HO <sub>2</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>9</sub>
57·7	58·24	58·12

Wie man sieht, stimmen nunmehr die Methoxylzahlen vollständig mit den für den Ätherester verlangten.

Außer der Hauptmenge (Schmelzpunkt 83 bis 87°) erhielten wir noch beim Umkristallisieren aus Alkohol als erste Ausscheidung in sehr geringer Menge einen schwer löslichen Körper, der einen sehr hohen Schmelzpunkt zeigte (bei 290° noch nicht geschmolzen). Er dürfte mutatis mutandis dem hochschmelzenden Ätherester der Ellagsäure<sup>1</sup> entsprechen, doch war nicht genug Substanz für eine Analyse vorhanden.

Herzig und Tscherne hatten, obwohl dies in der Arbeit nicht erwähnt ist, vergeblich versucht, den Ätherester zu verseifen. Sie hatten immer nur ein Öl erhalten können. Auch wir machten eine große Anzahl Versuche, um zur Äthersäure zu gelangen, aber trotz mannigfacher Variationen des Verfahrens erhielten wir immer wieder nur amorphe Produkte.

<sup>1</sup> Vorstehende Arbeit von J. Herzig und Julius Polak.

Es lag nun die Annahme nahe, daß hier die Schwierigkeit eine ganz analoge sei wie bei der Darstellung des Ätheresters. Wir vermuteten nämlich, daß das Öl von unvollständiger Verseifung wie dort von unvollkommener Alkylierung herühre. Daher suchten wir diesem Übelstand abzuhelpfen, indem wir uns bestrebten, erstens die Verseifung möglichst vollkommen zu gestalten und zweitens das Endprodukt von den Zwischenprodukten zu trennen. Zu diesem Zwecke verfahren wir in folgender Weise: 3 g Ätherester wurden in 25  $\text{cm}^3$  Alkohol gelöst, dazu eine Lösung von 30 g Kali in 200  $\text{cm}^3$  Wasser gefügt und 7 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nachher wurde in der Kälte Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet, dann mit Äther geschüttelt. Eine geringe Menge einer schmierigen Substanz ging in den Äther. Die ausgeätherte Flüssigkeit wurde angesäuert, worauf sofort eine kristallinische Ausscheidung erfolgte, und dann nochmals mit Äther geschüttelt. Nach dem Abdunsten des Äthers resultierte ein Residuum, welches mit Alkohol angerührt kristallisierte und die gesuchte Äthersäure  $\text{C}_{12}\text{H}(\text{OCH}_3)_7(\text{COOH})_2$  darstellte, wie die späteren Analysen unzweifelhaft bewiesen.

Der neue Körper war in Benzol und verdünntem Alkohol leicht löslich, in Petroläther unlöslich. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, zeigte er unter starkem Aufschäumen den Schmelzpunkt 95 bis 100°. Auch durch weiteres Umkristallisieren und Trocknen im Vakuum bis zur Konstanz konnte die Schmelztemperatur nicht mehr erhöht werden. Dieser Schmelzpunkt lag dem des Ätheresters viel näher als erwartet wurde. Doch bewies die Kalilöslichkeit des Produktes und der Mischschmelzpunkt mit dem Ätherester (bei 65 bis 78°), daß Verseifung stattgefunden.

Es wurde nun eine Methoxylbestimmung vorgenommen.

- A III. 1. 15  $\text{cm}^3$  HJ (1·7), 2 Stunden gekocht; 0·1559 g Substanz gaben 0·5398 g AgJ, entsprechend 45·74 %  $\text{OCH}_3$ .  
 2. 1  $\text{cm}^3$  HJ (1·9) hinzugefügt, 3½ Stunden gekocht; keine Trübung selbst beim Verdünnen der Nitratlösung.

Diese Methoxylbestimmung stimmte nicht für die Formel  $\text{C}_{12}\text{H}(\text{OCH}_3)_7(\text{COOH})_2$ , welche 48·00%  $\text{OCH}_3$  erfordert, dagegen

recht gut auf das Hydrat  $C_{12}H(OCH_3)_7(COOH)_2 + H_2O$ , für welches wir die Zahl  $46 \cdot 17\%$   $OCH_3$  berechneten.

Für die Wahrscheinlichkeit der Annahme, daß ein Hydrat vorliegt, sprach auch eine eigentümliche Beobachtung im Verhalten des Schmelzpunktes. Dieser war nämlich einmal plötzlich von  $95$  auf  $160^\circ$  gestiegen, als wir die Substanz in Benzol lösten und durch Petroläther ausfällten.

Um mich von der Richtigkeit meiner Annahme zu überzeugen, machte ich zwei indirekte Wasserbestimmungen.

- I.  $0 \cdot 2675$  g vakuumtrockener Substanz nahmen bis zur Konstanz bei  $100^\circ$  getrocknet um  $0 \cdot 0101$  g ab, entsprechend  $3 \cdot 79\%$   $H_2O$ .  
 II.  $0 \cdot 8812$  g vakuumtrockener Substanz nahmen bis zur Konstanz bei  $100^\circ$  getrocknet um  $0 \cdot 0334$  g ab, entsprechend  $3 \cdot 79\%$   $H_2O$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{12}H(OCH_3)_7(COOH)_2 + H_2O$
$H_2O$ .....	3·79	3·79	3·83

Den Schmelzpunkt der bei  $100^\circ$  zur Konstanz getrockneten Substanz beobachtete ich bei  $163$  bis  $167^\circ$  ohne jedes Aufschäumen. Das früher beobachtete Aufschäumen rührte jedenfalls nur vom Kristallwasser her.

Die Methoxylbestimmung der wasserfreien Äthersäure ergab:

- B II. 1.  $15$  cm<sup>3</sup> HJ ( $1 \cdot 7$ ), 4 Stunden gekocht;  $0 \cdot 1441$  g Substanz gaben  $0 \cdot 5229$  g AgJ, entsprechend  $47 \cdot 94\%$   $OCH_3$ .  
 2.  $1$  cm<sup>3</sup> HJ ( $1 \cdot 9$ ) hinzugefügt, 3 Stunden gekocht; keine Trübung selbst beim Verdünnen der Nitratlösung.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Daten.

Für das Hydrat der Äthersäure:

- A. I.  $0 \cdot 2137$  g Substanz gaben  $0 \cdot 4193$  g Kohlensäure und  $0 \cdot 1101$  g Wasser.  
 A. II.  $0 \cdot 1893$  g Substanz gaben  $0 \cdot 3737$  g Kohlensäure und  $0 \cdot 0980$  g Wasser.

Für die wasserfreie Äthersäure:

- B I.  $0 \cdot 2080$  g Substanz gaben  $0 \cdot 4251$  g Kohlensäure und  $0 \cdot 1011$  g Wasser.

In 100 Teilen:

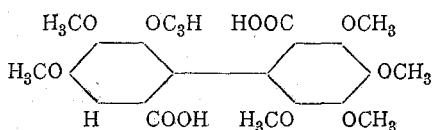
A. Des Hydrats der Äthersäure:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_{12}H(OCH_3)_7(COOH)_2 + H_2O$
C .....	53·52	53·84	—	53·62
H .....	5·72	5·75	—	5·53
OCH <sub>3</sub> .....	—	—	45·74	46·17

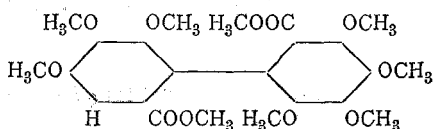
B. Der wasserfreien Äthersäure:

	Gefunden		Bechnet für
	I	II	$C_{12}H(OCH_3)_7(COOH)_2$
C .....	55·74	—	55·75
H .....	5·40	—	5·31
OCH <sub>3</sub> .....	—	47·94	48·00

Außer durch diese Analysen wurde die Richtigkeit unserer Annahme, daß wir einen Körper von der Formel



vor uns hatten, noch durch die Überführung der Äthersäure in den Ätherester



mittels Diazomethans bestätigt.

0·6 g Äthersäure wurden mit Diazomethan methyliert. Das so erhaltene Produkt zeigte den Schmelzpunkt 84 bis 88° und den Mischschmelzpunkt 83 bis 87°.