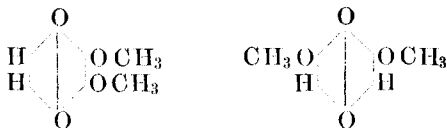


371. W. Will: Zur Constitution der aus Trimethylpyrogallol durch concentrirte Salpetersäure entstehenden Verbindungen.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCCXVI.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. Mai 1888 vom Verfasser.)

Vor einigen Wochen habe ich bei Vergleichung der neutralen Methyläther der Trioxybenzole die Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf Trimethylpyrogallol etwas näher studirt und gezeigt, dass dabei zwei Körper neben einander gebildet werden, ein Mononitroproduct der Trimethylpyrogallussäure und ein Dimethoxychinon $C_8H_6O_4$. Letzteres und sein Reductionsproduct, der Dimethyläther eines Tetroxybenzols wurde durch Ueberführung in eine Reihe von Derivaten eingehender charakterisirt, auch erwähnt, dass nach unseren Theorien von einem derartigen Chinon zwei Isomere möglich sind, deren Zusammensetzung sich durch die beiden folgenden Schemata anschaulich machen lässt:



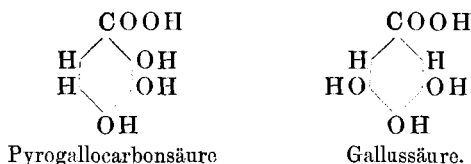
Es wurde auch eine Methode angedeutet, nach welcher versucht werden sollte, die Frage nach der Constitution des Körpers endgültig zu lösen.

Inzwischen habe ich nun gefunden, dass dieses Chinon und eine Reihe seiner Derivate schon vor vielen Jahren dargestellt worden sind. Hofmann¹⁾ hat gezeigt, dass der Propylpyrogallussäuredimethyläther, welcher den wesentlichen Bestandtheil der bei 285° siedenden Fraction des Buchenholztheeröls ausmacht, durch Kochen mit Salpetersäure in der Weise zersetzt wird, dass an Stelle der Propylgruppe und der freien Hydroxylgruppe die Chinongruppe tritt, und so dasselbe bei 249° schmelzende Dimethoxychinon entsteht, welches ich kürzlich aus dem Trimethyläther des Pyrogallols erhalten habe.

Die Kenntniss dieser Thatsache erschliesst nun einen Weg, auf welchem sich rasch Aufklärung über die Constitution dieser Verbindung erhalten liess. Durch Einführung einer Carboxylgruppe an Stelle eines Wasserstoffatoms des Benzolrestes der Pyrogallussäure können je nach der Stelle, an welche die Carboxylgruppe tritt, zwei verschiedene trihydroxyirte Carbonsäuren erhalten werden, welche beide ihrer Constitution nach bekannt sind: nämlich die Gallussäure

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 67; XI, 332.

und die Pyrogallicarbonsäure. In letzterer nimmt die Carboxylgruppe die α -Stellung gegenüber den Hydroxylgruppen, in ersterer die β -Stellung ein.



In beiden lassen sich die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen leicht durch Methyl ersetzen, und es entstehen so die beiden allein möglichen, von der Pyrogallussäure sich ableitenden, trimethoxylirten Benzoësäuren.

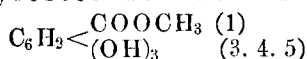
Eine dieser Säuren musste nun aber auch entstehen, wenn der Propylpyrogalldimethyläther $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{OCH}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_7)$ mit Hilfe von Jodmethyl und Alkali in den Trimethyläther übergeführt wurde und dann die Propylgruppe durch geeignete Oxydationsmittel zu einer Carboxylgruppe oxydirt wurde. Die auf diesem Wege dargestellte Säure war nur mit einer der vorgenannten Trimethoxybenzoësäuren zu identificiren, um somit über die Stellung der Propylgruppe gegenüber den Hydroxylgruppen in dem bekannten Propylpyrogallussäureäther Aufschluss zu erhalten.

In dem von Hofmann studirten Propylpyrogallussäuredimethyläther steht die Propylgruppe gegenüber der nicht substituirten Hydroxylgruppe in Parastellung, denn wenn derselbe mit Salpetersäure erwärmt wird, resultirt das dimethoxylirte Parachinon d. h., während die Methoxylgruppen unverändert bleiben, tritt an Stelle der freien Hydroxylgruppe sowohl, wie der Propylgruppe je ein Sauerstoffatom und diese beiden Sauerstoffatome stehen zu einander als Chinonsauerstoffatome in der Parastellung. Hat man aber durch Ueberführung des Propyldimethylpyrogallols in die trimethoxylirte Gallussäure resp. Pyrogallicarbonsäure Kenntniss erlangt von der Stellung, welche die Propylgruppe gegenüber den Hydroxylgruppen in dem Propylpyrogallol einnimmt, so ist damit auch die Natur des vorliegenden Dimethoxychinons und diejenige des ihm zu Grunde liegenden Tetraoxybenzols aufgeklärt, denn die Stellung der substituirenden Gruppen ist in diesen dieselbe, wie in dem Propyldimethylpyrogallol.

Ich beschreibe im Folgenden kurz die Versuche, welche zur Lösung dieses Problems ausgeführt wurden.

Während die Aethylverbindungen der Gallussäure schon genauer studirt sind, findet sich über die Methyläther dieser Säure keine Angabe in der Literatur. Ich habe daher zunächst diese Derivate dargestellt.

Methylester der Gallussäure,



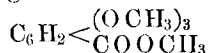
Löst man Gallussäure in Methylalkohol und leitet Salzsäure bis zur Sättigung ein, so scheidet sich eine Krystallmasse aus, die zum grössten Theil aus dem gewünschten Ester besteht. Nach dem Abdunsten des Alkohols wird Wasser zugesetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird zur Entfernung etwa noch nicht veränderter Säure mit Baryumcarbonat geschüttelt und hinterlässt dann nach dem Abdunsten den schön krystallisirten Methylester, welcher zur völligen Reinigung nochmals aus Aether unkrystallisirt wurde. Er stellt farblose noch wasserhaltige Krystalle dar, welche bei 192° unter Gasentwicklung schmelzen.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:

| | Ber. für C ₈ H ₈ O ₅ | Gefunden |
|---|---|------------|
| C | 52.17 | 52.10 pCt. |
| H | 4.34 | 4.47 » |

Die Substanz ist leicht in Wasser und Alkohol löslich. Zur Ueberführung in den

Trimethylgallussäuremethylester,

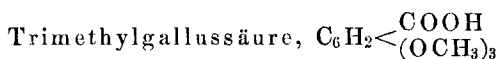


wurden die Krystalle in methylalkoholischer Lösung mit dem gleichen Gewicht Kalihydrat und dem 3fachen Gewicht Jodmethyl am Rückflusskühler bis zum Eintritt der neutralen Reaction erhitzt.

Aus der Lösung erhält man nach Zusatz von Wasser und etwas Alkali durch Ausschütteln des gebildeten neutralen Körpers mit Aether und Absieden des letzteren als Rückstand farblose Krystalle, welche, wie die Analyse zeigt, aus dem Methylester der Trimethylgallussäure bestehen.

| | Ber. für C ₁₁ H ₁₄ O ₅ | Gefunden |
|---|---|------------|
| C | 58.40 | 58.65 pCt. |
| H | 6.19 | 6.46 » |

Die Krystalle schmelzen glatt bei 81°, sieden unzersetzt bei 274—275° und sind in kalter verdünnter Natronlauge völlig unlöslich. Kocht man die Verbindung einige Minuten mit alkoholischer Kalilösung, so wird sie leicht verseift und aus der Lösung scheidet dann nach Verjagen des Alkohols unter Wasserzusatz Schwefelsäure, die



als weisser Niederschlag ab. Man reinigt durch Aufnehmen in Natriumbicarbonatlösung, Ausschütteln der Lösung mit Aether, Fällen

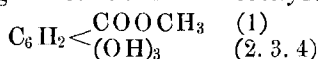
der Salzlösung mit Schwefelsäure und abermaliges Ausschütteln mit Aether. Beim Verdunsten des letzteren hinterbleibt die Säure in feinen Krystallnadeln, welche sich schön aus Wasser umkrystallisiren lassen und im reinen Zustand bei 167° schmelzen.

Analyse:

| | Ber. für $C_{10}H_{12}O_5$ | Gefunden |
|---|----------------------------|------------|
| C | 56.60 | 56.30 pCt. |
| H | 5.66 | 5.80 » |

Derselbe Weg, auf welchem die Methylverbindungen der Gallussäure gewonnen wurden, diente zur Darstellung der entsprechenden Aether der Pyrogallocarbonsäure. Diese Säure ist zuerst durch Senhofer und Brunner¹⁾ erhalten worden durch Erhitzen von Pyrogallol mit Ammoniumcarbonat im geschlossenen Rohr auf 130° . Ich habe dann in Gemeinschaft mit Hrn. Albrecht²⁾ zuerst beim Phloroglucin gezeigt, dass sich die Carboxylgruppe hier sehr einfach durch Kochen mit Kaliumhydrocarbonat in wässriger Lösung im offenen Gefäss einführen lässt und dass dabei die Phloroglucincarbonsäure ganz rein und in der von der Theorie angezeigten Menge erhalten wird. v. Kostaniecki³⁾ hat diese Methode dann für andere Phenole geprüft und gefunden, dass sie nur bei denjenigen anwendbar ist, welche zwei Hydroxylgruppen in der Metastellung enthalten. Die Pyrogallocarbonsäure lässt sich auf diese Weise ohne Mühe ganz rein erhalten.

Pyrogallocarbonsäuremethylester,



Dieser Ester lässt sich, wenn auch nicht ganz so glatt, wie die entsprechende Verbindung der Gallussäure, durch Einleiten von Salzsäure in die methylalkoholische Lösung darstellen. Es bleibt ein viel grösserer Procentsatz von Säure bei diesem Verfahren unverändert, als dies bei der Methylierung der Gallussäure der Fall ist. Man trennt den Ester von der Säure mittelst Baryumcarbonat. Er lässt sich leicht aus Wasser umkrystallisiren und wird so in langen, glänzenden, farblosen Nadeln erhalten, welche noch Krystallwasser besitzen, das sie schon unter 100° rasch abgeben.

| | Berechnet | Gefunden |
|--------|------------------------------------|------------|
| | für $C_8H_8O_5 + 2\frac{1}{2}H_2O$ | |
| H_2O | 19.65 | 19.76 pCt. |

¹⁾ Monatshefte für Chemie 1880, 460.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 1323.

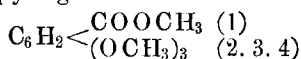
³⁾ Diese Berichte XVIII, 3202.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:

| | Ber. für C ₈ H ₈ O ₅ | Gefunden |
|---|---|------------|
| C | 52.17 | 52.23 pCt. |
| H | 4.34 | 4.27 » |

Der Ester schmilzt bei 151—152° und zeigt noch die Farbenreactionen, welche die Säure auf Zusatz von Eisenchlorid und Barytwasser giebt.

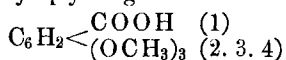
Trimethylpyrogallocarbonsäuremethylester,



Wird die vorbeschriebene Substanz mit den berechneten Mengen Jodmethyl und Kalihydrat bis zum Eintritt der neutralen Reaction gekocht, so entsteht neben theilweise methylirten, in Alkalien noch löslichen Derivaten der Pyrogallocarbonsäure in geringer Menge die neutrale, in Wasser und Alkali unlösliche vierfach methylirte Verbindung. Sie wird isolirt durch Ausschütteln des Reactionsproductes mit Aether und Behandeln des letzteren mit verdünntem, wässrigem Alkali, so lange als noch etwas dadurch aus der ätherischen Lösung ausgezogen wird.

Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein farbloses Oel, das auch bei 0° noch nicht erstarrt, bei 281° siedet, in Wasser und verdünnten Alkalien völlig unlöslich ist und die oben erwähnten Farbenreactionen nicht mehr zeigt. Der folgende Versuch zeigt, dass diess in der That die 4fach methylirte Pyrogallocarbonsäure darstellt.

Trimethylpyrogallocarbonsäure,



Das Oel lässt sich leicht verseifen. Man kocht einige Minuten mit einer concentrirten, frisch bereiteten, alkoholischen Kalilösung, verdampft den Alkohol unter Wasserzusatz und setzt die Säure durch Salzsäurezusatz in Freiheit. Die in Wasser ziemlich leicht lösliche Verbindung wird mit Aether ausgeschüttelt und zweckmässig aus wenig wasserhaltigem Aether umkrystallisirt. Man erhält schöne glänzende Kryställchen, welche bei 99° schmelzen.

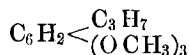
Analyse:

| | Ber. für C ₁₀ H ₁₂ O ₅ | Gefunden |
|---|---|------------|
| C | 56.60 | 56.59 pCt. |
| H | 5.66 | 6.12 » |

Der Trimethyläther der Pyrogallocarbonsäure unterscheidet sich also sehr wesentlich schon im Schmelzpunkt von dem der Gallussäure. Mit dem einen derselben musste die durch Oxydation des Trimethylpropylpyrogallols entstehende Säure zu identificiren sein.

Der

Trimethyläther des Propylpyrogallols,



entsteht aus dem im Buchenholztheeröl sich findenden Dimethylpropylpyrogallol durch Behandlung mit Jodmethyl und Kalihydrat in methylalkoholischer Lösung. Er stellt ein farbloses, bei 164° siedendes Oel dar, welches unlöslich ist in Wasser, aber leicht von Alkohol und Aether gelöst wird.

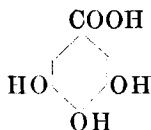
Die Analyse ergab:

| | Ber. für $C_{12}H_{18}O_3$ | Gefunden |
|---|----------------------------|------------|
| C | 68.57 | 68.73 pCt. |
| H | 8.57 | 8.86 » |

Mit concentrirter Salpetersäure erwärmt liefert die Verbindung glatt das bei 149° schmelzende Dimethoxychinon.

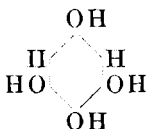
Ganz anders verläuft die Reaction, wenn man den Aether (2 g) in Wasser suspendirt und mit Kaliumpermanganat (9 g) kocht. Dabei bleiben die Methoxylgruppen intact und die Propylgruppe wird durch Carboxyl ersetzt. Die Oxydation geht ziemlich langsam von statten und liefert keine guten Ausbeuten der gewünschten Säure. Man isolirt, nachdem das Oel verschwunden ist, die Säure durch Ausschütteln mit Aether nach vorherigem Ansäuern mit Schwefelsäure und reinigt das Product durch Lösen in kalter Kaliumbicarbonatlösung, Filtriren und abermaliges Ausschütteln der wieder angesäuerten Lösung. Man erhält glänzende, spießige Krystalle, welche genau bei 167° schmelzen und in jeder Beziehung mit der aus Gallussäure erhaltenen trimethylirten Verbindung identisch sind.

Hiermit ist also nun die Constitution des Propylpyrogalloldimethyläthers, wie auch der aus dem Trimethylpyrogallol durch Salpetersäure entstehenden stickstofffreien Verbindungen aufgeklärt. Die Constitution der Gallussäure wird wiedergegeben durch die Formel

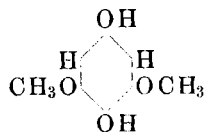


Im Propylpyrogalloldimethyläther steht hiernach die Propylgruppe in der Parastelle zur freien Hydroxylgruppe, in der Metastellung zu den beiden Methoxylgruppen $C_6H_2(C_3H_7)(OCH_3)(OH)(OCH_3)$. Das beschriebene Dimethoxychinon und das entsprechende Hydrochinon

leiten sich ab von einem Tetraoxybenzol, das man als β -Oxypropyrogallol bezeichnen kann. Es kommt ihm die Constitution



und darnach dem
Dimethoxyhydrochinon
die Constitution



zu. Ich will versuchen, das β -Oxypropyrogallol selbst aus diesen Verbindungen darzustellen und näher zu charakterisiren.

372. B. Tollens und F. Mayer: Zusatz zu der Mittheilung auf Seite 1566 dieser Berichte.

(Eingegangen am 28. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Wir bitten, in unsere Abhandlung auf S. 1566 und 1571 das Citat: Paternò und Nasini, diese Berichte XIX, S. 2527 einzufügen.

Paternò und Nasini haben verschiedene, u. A. polymere Stoffe mittelst Raoult's Methode geprüft und z. B. für Paraldehyd, welcher in der Kälte in Wasser gelöst war, die dreifache Moleculargrösse des Acetaldehyds gefunden.

Berichtigung:

Jahrg. XX, No. 16, S. 3136, Anmerkung²) lies: »Diese Berichte XX, 1607«
statt »1617«.

Nächste Sitzung: Montag, 25. Juni 1888, Abends 7¹/₂ Uhr,
im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.