

338. Hermann Schultes: Zur Kenntnis der Pyrogallol-Verbindungen des Holzteers.

[Aus d. Laborat. d. Hiag-Verein, Holzverkohlungs-Industrie, Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 6. Juli 1936.)

Seit den Untersuchungen von A. W. Hofmann¹⁾ über die Bestandteile des hochsiedenden Holzteeröls sind in diesem Rohstoff außer dem damals aufgefundenen Pyrogallol-dimethyläther und seinen Methyl- und Propyl-Homologen keine neuen Derivate des Pyrogallols entdeckt worden. Es wurde zwar ein Monomethyläther des Propyl-pyrogallols beschrieben, dessen Konstitution und Reinheit aber zweifelhaft sind²⁾. Doch auch die Reinheit des Methyl-pyrogallol-dimethyläthers, dessen Schmelzpunkt von Hofmann mit 36° angegeben ist³⁾, ließ noch zu wünschen übrig, bis es kürzlich gelang, diesen Stoff in reiner, bei 40.5° schmelzender Form herzustellen.

Die Vermutung, daß im Holzteer außer den genannten Verbindungen ähnlich konstituierte Substanzen vorhanden sein müssen, kann durch die vorliegende Untersuchung⁴⁾ bestätigt werden. Es gelang zunächst, die Lücke in der Reihe der Homologen durch Auffinden des Äthyl-pyrogallol-dimethyläthers (I) auszufüllen. Bei der außerordentlichen Ähnlichkeit der Homologen war von einer chemischen Trennungsmethode nicht viel zu erwarten, doch auch die physikalischen Eigenschaften lagen ungünstig. Die Substanz muß eine Flüssigkeit sein von einem etwa 5—8° über dem des Methyl-Homologen liegenden Siedepunkt. Für ihre Darstellung und Abtrennung aus der Vielzahl anderer im Holzteer vorkommender Stoffe kam deshalb nur eine sehr langwierige fraktionierte Destillation in Frage, durch die ein in sehr engen Grenzen siedendes Ausgangsmaterial gewonnen werden konnte, das acetyliert wurde. Bei erneuter, fraktionierter Destillation fielen geringe Mengen krystallisierter Acetate an, die nach mehrfachem Umkrystallisieren rein erhalten werden konnten. Die vollkommene Entmethylierung mit Jodwasserstoffsäure, der eine Verseifung des Acetats vorausging, lieferte das bekannte⁵⁾ 5-Äthyl-pyrogallol.

Die Oxydation des öligen Äthyl-pyrogallol-dimethyläthers mit Bichromat und Schwefelsäure führte zum ebenfalls bekannten 2,6-Dimethoxy-chinon; die Äthylgruppe ist also *para*-ständig, da sonst ein coerulignon-artiger Körper entstanden sein müßte. Im übrigen beweist das Eintreten von 2 Bromatomen in den Kern, daß es sich nicht um ein 2-fach kernmethyliertes Produkt handeln kann. Der Konstitutionsbeweis dürfte damit erbracht sein.



In gleicher Weise wie die Isolierung des Äthyl-pyrogallol-dimethyläthers erfolgte, lassen sich Pyrogallol-1-methyläther und Methyl-pyrogallolmonomethyläther (II) im Holzteeröl nachweisen, wenn man die ihrem Siedepunkt entsprechenden tiefer liegenden Fraktionen als Ausgangsmaterial wählt. Da Pyrogallol-1-methyläther schon früher durch Pyrogallol-Methyl-

¹⁾ B. 11, 333 [1878].

²⁾ Pastrovich, Monatsh. Chem. 4, 182 [1883].

³⁾ B. 12, 1371 [1879].

⁴⁾ Im März 1935 abgeschlossen.

⁵⁾ Mauthner, Journ. prakt. Chem. 129, 281—284; C. 1931 I, 3677.

lierung⁶⁾ bzw. partielle Entmethylierung von Pyrogallol-dimethyläther⁷⁾ dargestellt und beschrieben wurde, soll hier nur über das Methyl-Homologe berichtet werden.

Es befindet sich neben dem 1.3-Dimethyläther des 5-Methyl-pyrogallols in einer um 265° siedenden Fraktion des Teeröls und kann am Schluß der Acetat-Fraktionierung erhalten und durch öfteres Umkrystallisieren aus Alkohol rein dargestellt werden.

Der Konstitutionsbeweis dieser Verbindung gelingt durch die Synthese aus 5-Methyl-pyrogallol. Durch Methylierung dieses Stoffes unter stöchiometrischen Verhältnissen erhält man vornehmlich den 1-Methyläther neben geringen Mengen des 2-Methyläthers, der sich durch geringe Wasserlöslichkeit und negative Silber-Reaktion auszeichnet, also keine benachbarten Hydroxylgruppen besitzen kann.

Beschreibung der Versuche.

12 kg technisches Holzteeröl (hochsiedend: 235—280°) wird im Vakuum über eine hohe, mit Raschig-Ringen gefüllte Kolonne⁸⁾ unter gutem Rücklauf fraktioniert. Man kennzeichnet die anfallenden Fraktionen durch ihren Siedepunkt (bei 760 mm), vereinigt die zwischen 268—273° (etwa 1 kg), sowie die von 263—267° (etwa 3 kg) siedenden Anteile und unterwirft jede der beiden so erhaltenen Fraktionen einer erneuten Rektifikation⁸⁾, wobei wieder Vorlauf und Nachlauf vernachlässigt und innerhalb von 2° siedende Fraktionen aufgefangen werden.

5-Äthyl-pyrogallol-1.3-dimethyläther.

300 g der Reifraktion (269—271°) werden mit 1.5 kg Essigsäureanhydrid 3 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, und das überschüssige Anhydrid und die entstandene Essigsäure abdestilliert. Den acetylierten Rückstand unterwirft man der fraktionierten Vakuumdestillation, wobei auf sorgfältiges, langsames Fraktionieren zu achten ist.

Nach Abtrennen eines Vorlaufes von 30—50 g destilliert ein dickflüssiges Öl über, das nach längerem Stehenlassen in Eis, besonders beim Animpfen, Krystalle ausscheidet (etwa 25 g). Auf dem Tonteller entfernt man den Rest des anhaftenden Öls und krystallisiert aus Ligroin um, wobei man Krystallblättchen vom Schmp. 67° erhält, die nach Umkrystallisieren aus Petroläther bei 70° schmelzen. Die Ausbeute an 5-Äthyl-pyrogallol-1.3-dimethyläther-2-acetat beträgt 5—10 g = 0.05% bez. a. Teeröl.

3.690, 3.512 mg Sbst.: 8.730, 8.310 mg CO₂, 2.406, 2.235 mg H₂O. — 3.613 mg Sbst.: 7.465 mg AgJ. — 0.8084 g Sbst.: 3.73 ccm verbraucht. 1.000-n. NaOH.

C₁₃H₁₈O₄. Ber. C 64.25, H 7.20, OCH₃ 27.68, Mol.-Gew. 224.
Gef. „ 64.52, 64.53, „ 7.29, 7.12, „ 27.28, „ 217.

Brom-Verbindung: Schmp. 113°; für 1 Br-At. ber. Br 26.37.

4.753 mg Sbst.: 6.570 mg CO₂, 1.620 mg H₂O. — 5.835 mg Sbst.: 6.240 mg AgBr.
C₁₃H₁₄O₄Br. Ber. C 37.70, H 3.70, Br 41.9.
Gef. „ 37.70, „ 3.81, „ 45.5.

⁶⁾ Herzig u. Pollak, Monatsh. Chem. 25, 507 [1904]; Graebe u. Martz, A. 340, 233. ⁷⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 603033.

⁸⁾ s. Ullmann, Enzykl. d. techn. Chem. (2. Aufl.), Bd. 8, 607.

10 g Acetat werden durch mehrstdg. Kochen am Rückflußkühler mit 40 ccm verd. Schwefelsäure (1:4) unter Zugabe von 10 ccm Eisessig verseift. Nach Ausäthern, Entfernen der Essigsäure durch Schütteln mit Bicarbonat-Lösung und Trocknen des Äthers mit wasserfreiem Natriumsulfat wird das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand destilliert. Bei 272° bis 274° gehen 6 g des öligen, wasserunlöslichen Äthyl-pyrogallol-dimethyläthers über. (Refr. $n_D^{21} = 1.5358$.)

Benzoyl-Verbindung: Schmp. 114°, Nadeln aus Aceton.

1.7 g des Äthyl-dimethyläthers werden in eine Lösung von 4.0 g Kaliumbichromat in 100 ccm heißem Wasser eingetragen und portionsweise mit verd. Schwefelsäure unter lebhaftem Rühren versetzt. Man extrahiert die Lösung mit Chloroform und erhält etwa 1 g eines gelben Produkts, das nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 255° schmilzt und mit dem aus 5-Methyl-pyrogallol-1.3-dimethyläther hergestellten Dimethoxychinon identisch ist. Es ist weder Coerulignon-Bildung, noch das Auftreten eines anderen Dimethoxychinons, das etwa in 3- oder 5-Stellung eine Methylgruppe enthält, zu beobachten.

1 g Äthyl-dimethyläther wird mit 25 ccm konz. Jodwasserstoffsäure etwa 1 Stde. gekocht. Nach Verdünnen mit Wasser wird ausgeäthert, der Ätherextrakt mit schwefliger Säure von Jod befreit und getrocknet. Nach Anreiben krystallisiert der Äther-Rückstand in feinen Nadeln, Schmp. 86—87°. Dieser Schmelzpunkt stimmt mit dem des schon beschriebenen Äthyl-pyrogallols (s. o.) überein. Die etwas hygroskopische Substanz reduziert Silberlösung und gibt mit Eisenchlorid eine intensive Färbung.

Bequemer erfolgt die Isolierung als Acetat, das aus 80-proz. Alkohol in derben rhombischen Krystallen anfällt; Schmp. 90°.

4.365, 4.201 mg Sbst.: 9.635, 9.305 mg CO₂, 2.360, 2.312 mg H₂O.

C₁₄H₁₆O₆. Ber. C 60.0, H 5.8.

Gef. „ 60.20, 60.35, „ 6.05, 6.15.

Pyrogallol-1-methyläther.

Wird in gleicher Weise wie nachfolgend beschrieben in sehr geringen Mengen aus einer bei 256—260° siedenden Fraktion erhalten. Die Identifizierung des schon bekannten Stoffes gelang durch Mischschmelzpunkts-Bestimmung der bei 91—93° schmelzenden Acetate.

5-Methyl-pyrogallol-1-methyläther:

500 g der bei 264—266° siedenden Reifraktion werden mit 2.5 kg Essigsäure-anhydrid wie oben acetyliert und aufgearbeitet. Die fraktionierte Destillation bei 3—5 mm gibt erst in den zuletzt übergehenden Anteilen das Acetat des 5-Methyl-pyrogallol-monomethyläthers, das nach öfterem Umkrystallisieren aus 90-proz. Alkohol in derben Krystallen erhalten wird; Schmp. 88°. Ausbeute 20—25 g = 0.2% Acetat bezog. a. Teeröl.

Die Verseifung des Produktes ergibt den gut krystallisierten und wasserlöslichen Methyl-pyrogallol-monomethyläther, Schmp. 68°, der Silbernitrat-Lösung sofort reduziert und Eisenchlorid-Lösung intensiv rotviolett färbt; 6-eckige Tafeln. Er kann wie folgt synthetisiert werden:

280 g Methyl-pyrogallol⁹⁾ werden in alkohol. Lösung in Stickstoff-Atmosphäre mit der stöchiometrischen Menge Natronlauge (80 g NaOH in 250 ccm Wasser) und dann allmählich unter Kühlung auf 10° und gutem Rühren mit 210 ccm Dimethylsulfat versetzt. Man läßt über Nacht stehen und äthert die zu neutralisierende Lösung aus. Der Äther-Rückstand wird fraktioniert, wobei im Vorlauf die mehrfach methylierten Produkte beseitigt werden. Man bricht die Destillation ab, wenn unverändert gebliebenes Ausgangsmaterial überzugehen beginnt. Die Hauptfraktion scheidet nach längerem Stehenlassen im Eisschrank Krystalle ab, die auf Ton von anhaftendem Öl befreit werden. Die Reinigung erfolgt über das Acetat, das aus Alkohol umkrystallisiert, bei 88° schmilzt; mit dem aus Teeröl isolierten Präparat gemischt, zeigt sich keine Schmelzpunkts-Depression.

4.730, 3.662 mg Sbst.: 10.830, 8.410 mg CO₂, 2.804, 2.120 mg H₂O. — 3.680 mg Sbst.: 5.630 mg AgJ.

C₈H₁₀O₃. Ber. C 62.31, H 6.54, CH₃O 20.13.
Gef. „ 62.45, 62.63, „ 6.64, 6.48, „ 20.20.

Die ölige Mutterlauge wird mehrfach mit Wasser ausgeschüttelt und schließlich aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Auf diese Weise können wenige g eines in kaltem Wasser schwer löslichen Stoffes erhalten werden, Schmp. 138°. Die Tatsache, daß er Silberlösung nicht reduziert, führt im Verein mit der Methoxylbestimmung zu der Vermutung, daß hier der symmetrische 2-Methyläther des 5-Methyl-pyrogallols vorliegt.

3.727 mg Sbst.: 5.115 mg AgJ.

C₈H₁₀O₃. Für 1 CH₃O ber. 20.1, gef. 18.12.

Acetat: Schmp. 121°.

Es wurden ferner noch die folgenden Derivate hergestellt.

Vom Pyrogallol-1-methyläther:

4.5.6-Tribrom-pyrogallol-1-methyläther, Schmp. 111°.

Monobrom-pyrogallol-1-methyläther-2.3-acetat, Schmp. 138.5°.

Dibrom-pyrogallol-1-methyläther-2.3-acetat, Schmp. 148°.

Tribrom-pyrogallol-1-methyläther-2.3-acetat, Schmp. 121° (?).

Vom 5-Methyl-pyrogallol:

5-Methyl-pyrogallol-1-äthyläther, Schmp. 116°; wenig wasserlöslich, reduziert Silberlösung langsamer.

Die Mikro-Analysen wurden von Hrn. Dr. Karl Tiedcke, Hamburg, ausgeführt; Hrn. Gustav Fritsch, Mombach, danke ich für wertvolle Mitarbeit.

Mainz-Mombach, den 2. Juli 1936.

⁹⁾ Durch Entmethylierung von 5-Methyl-pyrogallol-1.3-dimethyläther erhalten. Hierbei gelang es auch, den gleichen 1-methylierten Körper als Zwischenprodukt abzufangen und zu identifizieren.