

EUKLID SAKELLARIOS, IMMANUEL KAMBOURIS  
und JOHANNES SAKELLARIOS

Über die partielle Verseifung des Pyrogalloltribenzolsulfonats und  
über einige Äther-Ester des Pyrogallols

Aus dem Laboratorium für Organisch-Chemische Technologie  
der Technischen Hochschule Athen

(Eingegangen am 11. März 1961)

Nach Verseifung von Pyrogalloltribenzolsulfonat wurde neben dem bekannten 1.3- auch das 1.2-Dibenzolsulfonat isoliert. Die Konstitution des letzteren wurde durch Umwandlung seines Methylierungsproduktes in das bekannte Pyrogallol-3-methyläther-1.2-diacetat bewiesen.

A. v. WACEK und I. SCHÖPPER<sup>1)</sup> erhielten bei der Verseifung des Tribenzolsulfonsäureesters des Pyrogallols mit flüssigem Ammoniak als einziges Produkt den 1.3-Dibenzolsulfonsäureester vom Schmp. 127°. Im Laufe anderer synthetischer Arbeiten<sup>2)</sup> benötigten wir diesen Ester als Ausgangsmaterial und verseiften den Triester der Einfachheit halber mit wasserhaltiger methanolischer Kalilauge. Hierbei scheidet sich der Waceksche Ester (Ester I) in Form seines in Methanol nahezu unlöslichen Kaliumsalzes ab, während aus der Mutterlauge ein anderes Dibenzolsulfonat (Ester II) gewonnen werden kann, das sich trotz des fast gleichen Schmelzpunktes (125–126°) durch die Depression des Misch-Schmelzpunktes sowie in Habitus und Löslichkeit von Ester I deutlich unterscheidet.

Ester I läßt sich aus fast allen gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln gut umkristallisieren, während der Ester II mit Ausnahme von Toluol und Chloroform in allen Lösungsmitteln außerordentlich leicht löslich ist. Die Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalze des Esters II sind in Wasser und Methanol sehr leicht löslich, die entspr. Salze des Esters I sind darin sehr schwer löslich. Dieser Befund läßt vermuten, daß die großen, glasklaren Kristalle, die v. WACEK bei der Verseifung des Pyrogalloltribenzolsulfonats beobachtet hat, das Ammoniumsalz des Esters I darstellten. Erst durch nachfolgende Behandlung dieser Kristalle mit Salzsäure konnte der Ester in Freiheit gesetzt werden.

Um zu beweisen, daß der bei der Verseifung mit wasserhaltiger methanol. Kalilauge erhaltene Ester I mit dem Wacekschen Ester identisch ist, methylierten wir ihn nach CLAISEN<sup>3)</sup> mit Dimethylsulfat. Im Gegensatz zu v. WACEK, nach welchem die Methylierung des Esters I nur mit Diazomethan, nicht aber mit Methyljodid oder Dimethylsulfat gelingt, erhielten wir sowohl nach CLAISEN als auch mit Diazomethan den gleichen Äther vom Schmp. 109°, den auch v. WACEK gefunden hat. Der ebenfalls nach CLAISEN dargestellte Methyläther des Esters II schmilzt bei 153.5°. Nach einer

<sup>1)</sup> Österr. Chemiker-Ztg. **40**, 63 [1937]; C. **1937 I**, 3788.

<sup>2)</sup> I. KAMBOURIS, Dissertat. Techn. Hochschule Athen 1955; J. SAKELLARIOS, Diplomarb. 1959.

<sup>3)</sup> L. CLAISEN, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 3182 [1894]; Liebigs Ann. Chem. **291**, 61 [1896]; L. CLAISEN und O. EISLEB, ebenda **401**, 29 [1913].

ähnlichen Methode<sup>4)</sup> geben Ester I und II zwei voneinander verschiedene Benzyläther-dibenzolsulfonate. Das Acetylderivat des Esters I schmilzt in Übereinstimmung mit v. WACEK bei 136.5–137° (unkorr.), während dasjenige des Esters II bei 110.5 bis 111° schmilzt.

Die Benzolsulfonylreste des Methyläthers von Ester II wurden durch siedende wäsr. methanol. Kalilauge abgespalten und der erhaltene Methyläther in ein leicht kristallisierendes Acetat übergeführt, das mit dem von J. HERZIG und J. POLLAK<sup>5)</sup> beschriebenen Pyrogallol-3-methyläther-1.2-diacetat identisch war. Damit war der Ester II als Pyrogallol-1.2-dibenzolsulfonat erkannt.

Die leichte Zugänglichkeit der beiden Pyrogalloldibenzolsulfonsäureester, ihre leichte Alkylierbarkeit und anschließende Abspaltung der Benzolsulfonylreste eröffnet den Weg zur Darstellung verschiedener interessanter Pyrogallolderivate, worüber demnächst berichtet werden soll.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Pyrogallol-1.3-dibenzolsulfonat (Ester I)*: Einer Suspension von 27.5 g feingepulvertem *Pyrogalloltribenzolsulfonat*<sup>6, 1)</sup> in 70 ccm Methanol ließ man unter Rühren bei 28–30° während 30 Min. 68 ccm 8.6-proz. wasserhaltige methanolische Kalilauge zutropfen. Der pulverige Ester wandelte sich dabei in leichte, feine Kriställchen um, wobei die anfangs hellbraune Flüssigkeit sich graugrün färbte. Man rührte noch 15 Min., kühlte auf 0° ab und saugte ab. Den Preßkuchen wusch man erst mit kaltem Methanol und vereinigte das Waschmethanol mit dem ersten Filtrat. Alsdann wurde mit 40 ccm 50° warmem Chloroform gewaschen, wodurch unveränderter Triester (0.55 g, Schmp. 146°, unkor.) herausgelöst wurde. Der Preßkuchen – 15.6 g Kaliumsalz des Esters I – wurde fein gepulvert, in 200 ccm siedendem Wasser suspendiert, mit überschüssiger Essigsäure stark angesäuert und 30 Min. unter Rühren gekocht. Nach dem Abkühlen wurde der Niederschlag abgesaugt und bei 100° getrocknet. 9.5 g dieses Produktes gaben, aus 50 ccm absol. Äthanol umkristallisiert, 7.5 g des *Esters I*, die nach Umkristallisieren aus 35 ccm absol. Äthanol bei 126.5° schmolzen (Lit. 1): 127°).

*Pyrogallol-1.2-dibenzolsulfonat (Ester II)*: Die Filtrate von der Verseifung des Triesters sowie das Waschmethanol des Kaliumsalzes von Ester I wurden mit dem doppelten Vol. Wasser verdünnt, mit Essigsäure angesäuert und mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> entfärbt. Es entstand sofort eine milchige Trübung, dann ein hellbraunes Öl, das bald kristallinisch erstarrte. Ausb. 9.6 g nach Trocknen, erst i. Vak. über Schwefelsäure, dann bei 100°. Das Rohprodukt wurde aus Toluol (Schmp. 124–124.7°) und aus Chloroform (1 g Subst. in 1.3 ccm Chlf.), jeweils unter Zusatz von aktiviertem Tonsil, oder aus Methylenchlorid umkristallisiert. Schmp. 125 bis 126°, Misch-Schmp. mit Ester I 107.5°.

Auch durch die Bildung leicht löslicher Alkalisalze unterscheidet sich Ester II von Ester I.



<sup>4)</sup> W. BAKER, R. NODZU und R. ROBINSON, J. chem. Soc. [London] 1929, 74, 77; C. 1929 I, 2189; T. S. GARDNER, E. WENIS und J. LEE, J. org. Chemistry 15, 844 [1950]; R. A. BAXTER, G. R. RAMAGE und J. A. TIMSON, J. chem. Soc. [London] 1949, (Suppl. Issue No. 1) S 30, zit. nach C. A. 1950, 155–156.

<sup>5)</sup> Mh. Chem. 23, 700 [1902]; 25, 506, 813 [1904].

<sup>6)</sup> M. GEORGESCU, Ber. dtsh. chem. Ges. 24, 416 [1891].

*Pyrogallol-3-methyläther-1.2-dibenzolsulfonat*: Die Lösung von 4.06 g *Ester II* in 60 ccm Aceton wurde mit 1.5 g *Dimethylsulfat* und 12.5 g frisch geglühtem Kaliumcarbonat 20 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann wurde vom  $K_2CO_3$  abgesaugt und mit Aceton gewaschen. Die Filtrate wurden eingedampft, der Rückstand pulverisiert, mit wenig kaltem Äthanol digeriert, abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und bei 70° getrocknet. Ausb. 4.0 g, aus 40 ccm Essigester: 3 g vom Schmp. 153.5°. Weitere 0.3 g weniger reiner Substanz lieferte die eingengte Mutterlauge.

$C_{19}H_{16}O_7S_2$  (420.4) Ber. S 15.24 Gef. S 15.41

*Pyrogallol-3-acetat-1.2-dibenzolsulfonat*: Die unter schwacher Wärmetönung hergestellte Lösung von 1 g *Ester II* in 5 ccm *Acetanhydrid* wurde auf dem Wasserbad eingedampft. Der beim Abkühlen nach Anreiben kristallinisch erstarrte Rückstand wurde in 7.5 ccm Eisessig heiß gelöst, mit E-Kohle kurz aufgeköcht und filtriert. Das Acetat kristallisierte beim Abkühlen in Nadeln vom Schmp. 110.5–111°.

$C_{20}H_{16}O_8S_2$  (520.5) Ber. S 14.28 Gef. S 14.51

*Pyrogallol-3-methyläther-1.2-diacetat*: Die Lösung von 4.20 g *Pyrogallol-3-methyläther-1.2-dibenzolsulfonat* in 50 ccm 4.5-proz. wäßr. methanol. Kalilauge wurde mit 2–3 Tropfen Hydrazinhydrat 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht, dann i. Vak. zur Trockne gedampft, der Rückstand angesäuert und erschöpfend mit heißem Benzol extrahiert. Nach Abdunsten der Benzol-Lösung blieb Pyrogallol-monomethyläther als langsam erstarrendes Öl. Dieses wurde mit *Acetanhydrid* auf dem Dampfbad zur Trockne gebracht und die Operation mit der gleichen Menge *Acetanhydrid* wiederholt. Schmp. 92.5–93° (aus Äthanol) (Lit.<sup>5</sup>): 91–93°, unkorrt.).

*Pyrogallol-2-benzyläther-1.3-dibenzolsulfonat*: Die Lösung von 4.1 g *Ester I* in 60 ccm Aceton wurde der Reihe nach mit 12.5 g frisch geglühtem Kaliumcarbonat, 1.3 g *Benzylchlorid* und 5 g wasserfreiem Natriumjodid versetzt und 30 Stdn. gekocht. Nach Filtrieren und Waschen des Nutschenrückstands mit Aceton wurden die vereinigten Filtrate eingedampft, der Rückstand mit Wasser gewaschen, i. Vak. getrocknet und aus 30 ccm 96-proz. Äthanol umkristallisiert. Ausb. 4.3 g (bei 70° getrocknet). Schmp. nach nochmaligem Umkristallisieren aus Äthanol 81°.

$C_{25}H_{20}O_7S_2$  (496.5) Ber. C 60.48 H 4.03 S 12.91 Gef. C 60.55 H 4.09 S 13.16

*Pyrogallol-3-benzyläther-1.2-dibenzolsulfonat*: 4.1 g *Ester II* wurden mit den gleichen Zusätzen 41 Stdn. gekocht. Der wie oben aufgearbeitete Ansatz ergab 4.4 g i. Vak. getrocknetes Rohprodukt, das man mit 10 ccm 96-proz. Äthanol verrieb, absaugte und bei 80° trocknete. Ausb. 4.25 g vom Schmp. 126.5–127°. Nach Lösen in 50 ccm Essigester bildeten sich langsam Kristalle vom Schmp. 128–128.5°, die, mit Ester II 1 : 1 gemischt, bei 106–106.5° schmolzen.

$C_{25}H_{20}O_7S_2$  (496.5) Ber. S 12.91 Gef. S 31.14