

## Über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Pyrogallussäureäther.

Von **P. Weselsky** und **R. Benedikt**.

(Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der technischen Hochschule in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. März 1881.)

Wir haben in einer Mittheilung über Resorcinfarbstoffe angekündigt, dass wir uns mit der systematischen Prüfung der Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenoläther beschäftigen und haben nun zuerst die Untersuchung der Pyrogallussäureäther zu Ende gebracht. Unsere Erwartung, den beschriebenen Resorcinfarbstoffen ähnliche Producte zu erhalten, hat sich nicht bestätigt; wir erhielten bloss einige schön krystallisirende Nitroproducte und einen einzigen Farbstoff, welcher jedoch stickstofffrei ist.

Zur Trennung der Pyrogallussäureäthyläther haben wir einen andern Weg eingeschlagen als Hofmann, nach dessen Vorschrift<sup>1</sup> Pyrogallussäuremono- und -diäthyläther durch Behandlung mit unzureichenden Mengen Natronlauge zu scheiden wären. Dieses Verfahren ist sehr umständlich, zudem ist die alkalische Lösung des Monoäthers sehr luftempfindlich und schwärzt sich fast so rasch wie alkalische Pyrogallussäurelösung.

Wir haben die Beobachtung gemacht, dass die Trennung der Aether um so leichter gelingt, je weniger fremde Bestandtheile dem Gemische beigemischt sind und uns daher bemüht, die bei der Einwirkung von äthylschwefelsaurem Kali auf Pyrogallussäure nebenbei entstehenden humösen und harzartigen Producte vorerst zu entfernen.

Zu diesem Behufe versetzten wir den Flascheninhalt mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure und schüttelten nach

<sup>1</sup> Berl. Ber. XI. 797.

Zusatz von viel Wasser mit Äther aus. Der Äther wurde abdestillirt und der Rückstand mit Wasserdampf abgetrieben, so lange noch reichliche Oeltropfen übergingen.

Das farblose Destillat enthält den gesammten Triäthyläther, viel Diäthyl- und sehr wenig Monoäthyläther. Man sammelt das Uebergegangene am besten durch Ausschütteln mit Äther, vertreibt den letzteren und destillirt den Rückstand ab, jedoch ohne zu fractioniren (A).

In der Retorte finden sich nach dem Abtreiben mit Wasserdampf zwei Schichten. Eine gelbe, wässrige, welche viel Pyrogallussäureäther gelöst enthält und ein schweres, braunes Oel. Man schüttelt den ganzen Retorteninhalt mit Äther aus und erhält nach dem Abdestilliren des letzteren einen zähen Rückstand, welcher sehr viel Diäthyläther, die Hauptmenge des Monoäthyläthers und verharzte Substanzen enthält. Man extrahirt ihn so oft mit siedendem Benzol, als er noch viel Lösliches abgibt und trennt so den grösseren Theil des Äthergemisches von dem Harze. Dann erst unterwirft man den pechartigen Rückstand der trockenen Destillation, wobei er noch eine ansehnliche Menge Pyrogallussäureäther gibt (B).

Die Benzolauszüge werden vereinigt, man kocht das Lösungsmittel ab und destillirt den öligen Rückstand (C).

Die Trennung des Mono- und Diäthyläthers gelingt sehr schwer, so lange sie noch ein flüssiges Gemenge darstellen. Nach mehrtägigem Stehen setzen aber alle drei Fractionen (A, B und C) reichliche Krystallmengen ab, welche ausschliesslich aus Mono- und Diäthyläther bestehen, jedoch keinen Triäthyläther erhalten. Man trennt die Krystallisationen von den öligen Mutterlaugen durch Absaugen und vereinigt sie zur weiteren Behandlung. Die Mutterlaugen von B und C enthalten nur Mono- und Diäthyläther, sie können ebenfalls vereinigt werden und geben bei längerem Stehen oder endlich bei der neuerlichen Destillation stets neue feste Ausscheidungen, welche mit den früher erhaltenen vereinigt werden.

Die Mutterlaugen von A werden hingegen gesondert behandelt, weil sie den Triäthyläther enthalten. Man gewinnt ihn genau nach der Vorschrift Hofmann's durch Ausschütteln mit

Kalilauge, Destillation des Ungelösten und Krystallisiren aus verdünntem Alkohol in einer Kältemischung.

Die Kalilauge nimmt dabei wieder Mono- und Diäthyläther auf. Man entzieht ihr das Gelöste nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit Äther, verjagt den letzteren, destillirt den Rückstand und vereinigt das Übergegangene mit B und C.

Zur Trennung des Mono- und Diäthyläthers benützt man ihre ausserordentlich verschiedene Löslichkeit in Benzol und sehr verdünntem Alkohol.

Der Pyrogallussäuremonoäthyläther ist in kaltem Benzol sehr schwer löslich, wird dagegen von verdünntem Alkohol leicht aufgenommen.

Der Diäthyläther ist sehr leicht löslich in kaltem Benzol, schwer löslich in verdünntem kaltem Alkohol.

Man digerirt das Gemenge der beiden Körper mit kaltem Benzol, saugt den Rückstand ab und krystallisirt ihn aus heissem Benzol um. Er stellt reinen Monoäthyläther dar.

Aus dem Auszug wird das Benzol vertrieben und der Rückstand aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält lange feine, rein weisse Nadeln des Diäthyläthers. Die Mutterlaugen enthalten noch etwas Monoäther. Man gewinnt ihn durch Ausschütteln mit Äther und Umkrystallisiren aus Benzol.

Pyrogallussäuremonoäthyläther. Aus dem Pyrogallussäuremonoäthyläther konnten wir nur Ein gut charakterisirtes Reactionsproduct gewinnen, einen mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Mononitropyrogallussäuremonoäthyläther.

Zu seiner Gewinnung wurde die ätherische Flüssigkeit, in welcher der Monoäthyläther in bekannter Weise mit dem Weselsky'schen Reagens behandelt worden war, erst durch Waschen mit Wasser von der Salpetersäure befreit und dann mit Kalilösung ausgeschüttelt. Die kalische Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure übersättigt, dann mit Äther behandelt und das Extrahirte wiederholt mit Wasser ausgekocht. Die Auszüge gaben beim Erkalten reichliche Auscheidungen dunkler Krystalle,

welche durch Umkrystallisiren und Kochen mit Thierkohle gereinigt wurden.

Sie stellen ein Hydrat des Nitroäthers von der Formel  $C_6H_2 \cdot NO_2(OH)_2 \cdot OC_2H_5 + H_2O$  dar, wie sich aus den folgenden Analysen ergibt.

Der Wasserverlust bei 100° C. betrug:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_9NO_5 + H_2O$
H <sub>2</sub> O	8·55	8·29

Für die getrocknete Substanz wurde gefunden:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_9NO_5$
C	48·11	48·24
H	4·62	4·52
N	7·77	7·04
O	—	40·20

Dieser Körper besteht aus gelben Blättern vom schönsten Goldglanz oder aus flachen Nadeln, die dann neben goldglänzenden Flächen auch solche mit stahlblauem Reflexe zeigen.

Sie verlieren schon beim Stehen über Schwefelsäure ihr Krystallwasser, werden matt und nehmen eine rehbraune Farbe an. Der Schmelzpunkt der entwässerten Substanz liegt bei 139°.

Der Nitropyrogallussäuremonoäthyläther ist bei vorsichtigem Erwärmen destillirbar, er löst sich in Alkalien mit schön rother Farbe auf.

Pyrogallussäurediäthyläther. Eine ätherische, mit dem Weselsky'schen Reagens versetzte Lösung des Diäthyläthers scheidet nach mehrstündigem Stehen lange, biegsame, dunkle Nadeln aus. Man filtrirt sie ab und wäscht sie mit entwässertem Äther. Die Mutterlauge enthält ein mit Wasserdämpfen schwer flüchtiges Nitroproduct, welches wie gewöhnlich durch Ausschütteln mit Kalilauge, Ansäuern und neuerliche Extraction mit Äther gewonnen und schliesslich durch Umkrystallisiren aus ganz verdünntem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wird.

Äthylcedriret. Die erst erwähnten Nadeln haben unmittelbar nach dem Waschen mit Äther eine schöne Purpurfarbe ohne

metallischen Reflex. Beim Liegen an der Luft werden sie dunkel und nehmen einen stahlblauen Schein an. In diesem Zustande sind sie ziemlich haltbar und lassen sich unter der Luftpumpe trocknen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

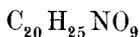
	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{25}NO_9$
C	56·63	56·73	56·74
H	6·25	6·29	5·91
N	3·72	—	3·31
O	—	—	34·04

Die erst erhaltenen lichten Nadeln sind wahrscheinlich ein Hydrat dieses Körpers.

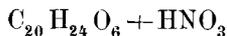
Er wird durch Wasser sehr rasch zersetzt. Besonders schön verläuft die Reaction, wenn er frisch bereitet, also noch wasserhaltig ist. Dann lösen sich die purpurfarbigen Nadeln sofort zu einer tiefbraunen Lösung auf, die sich im nächsten Augenblicke unter Ausscheidung eines krystallinischen Niederschlages entfärbt. Man kann leicht nachweisen, dass die Flüssigkeit jetzt viel freie Salpetersäure enthält.

Den Niederschlag krystallisirt man aus Weingeist um, beim Erkalten scheiden sich braunrothe Nadeln mit grünem Reflex aus, welche alle Eigenschaften des Hofmann'schen Äthylcedriretes besitzen. In dieser Form ist es wasserhaltig, es wird beim Trocknen oder Umkrystallisiren aus starkem Alkohol lebhaft scharlachroth mit lichtblauem Reflex.

Die oben beschriebenen Krystalle von der empirischen Formel



sind offenbar eine Salpetersäureverbindung des Äthylcedriretes:



die schon durch Wasser gespalten wird.

Das Verhalten des freien Äthylcedriretes gegen Salpetersäure bestätigt diese Ansicht. Concentrirte Salpetersäure löst es

nämlich nicht auf, ertheilt ihm aber die Farbe und den blauen Glanz der Salpetersäureverbindung.

Mononitropyrogallussäurediäthyläther. Der aus den Mutterlaugen des salpetersauren Äthylcediretes gewonnene Nitrodiäthyläther bildet fast weisse Nadeln, welche bei 123° schmelzen und sich in Laugen mit gelber Farbe lösen.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2 \cdot NO_2 \cdot (OC_2H_5)_2 \cdot OH$
C	52·15	52·86
H	5·79	5·73
N	6·96	6·17
O	—	35·24

Dieses Nitroproduct ist destillirbar, verflüchtigt sich aber sehr langsam mit Wasserdämpfen.

Pyrogallussäuretriäthyläther. Von der Einwirkung der salpetrigen Säure auf den Triäthyläther hatten wir keine bemerkenswerthen Resultate zu erwarten; da wir aber im Besitze einer grösseren Menge des Äthers waren, so haben wir durch directes Nitriren zwei Derivate desselben hergestellt.

Der Dinitropyrogallussäuretriäthyläther wird erhalten, wenn man eine Lösung des Äthers in Eisessig mit Salpetersäure versetzt, die man auch mit Eisessig verdünnt hat und einige Zeit stehen lässt. Dann giesst man die rothe Flüssigkeit in Wasser ein und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um.

Hellgelbe, glänzende Nadeln, die bei 73° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H(NO_2)_2(OC_2H_5)_3$
N	9·84	9·33

Beim Übergiessen des Triäthyläthers oder seines Dinitroderivates mit concentrirter Salpetersäure tritt eine sehr stürmische Reaction ein. Giesst man nach dem Aufhören der Gasentwicklung in Wasser ein, so scheidet sich eine geringe Menge

des Trinitropyrogallussäuretriäthyläthers aus, der grössere Theil der Substanz ist total zerstört worden. Man krystallisirt den Niederschlag aus Weingeist um und erhält dann schwach gelbe Nadeln, die ungefähr bei 93° schmelzen. Ihr Stickstoffgehalt betrug:

	Gefunden	Berechnet für $C_6(NO_2)_3(OC_2H_5)_3$
N	11·80	12·17

---

Die Schlüsse, welche sich aus der Überführbarkeit des Pyrogallussäurediäthyläthers in Äthylcedrret, also in ein Di-phenylderivat ergeben, werden wir an anderer Stelle ziehen.

---