

# Über die Trennung der Dimethyläther des Pyrogallols und des Methylpyrogallols

von

**Otto Rosauer.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. October 1898.)

Für eine Untersuchung, für welche ich grössere Quantitäten von Pyrogalloldimethyläther benötigte, versuchte ich, diese Verbindung durch Einwirkung von Pyrogallol bei Gegenwart von Kalilauge auf methylschwefelsaure Salze oder Jodmethyl zu erhalten, habe jedoch ebenso, wie bei anderen Versuchen, sehr ungünstige Resultate erzielt.

Deshalb habe ich das käufliche, als Pyrogalloldimethyläther bezeichnete Product (Siedepunkt  $250-270^{\circ}$ ) von der Firma Schuchardt in Görlitz bezogen und, da sich dasselbe als ein ziemlich complexes Gemisch erwies, versucht, ein Verfahren zu finden, um grosse Mengen Dimethylpyrogallol aus demselben in einfacher Weise zu gewinnen.

Bekanntlich hat schon A. W. Hofmann<sup>1</sup> aus den hochsiedenden Antheilen des Buchenholztheers das Dimethylpyrogallol mit Hilfe der Benzoylverbindung isolirt. Er hebt aber selbst das Mühsame der Trennungsmethode hervor.

Inzwischen haben aber Béhal und Choay<sup>2</sup> gezeigt, dass man mit Hilfe des Kohlensäureesters das Guajacol leicht rein darstellen kann. Ich versuchte nun auch, auf diesem Wege die

---

<sup>1</sup> Berl. Ber., 11, 333.

<sup>2</sup> Bull. de la soc. chim. (III), 11, 704.

Isolirung und Trennung des Dimethylpyrogallol durchzuführen, und thatsächlich gelingt dies in befriedigender Weise.

Zu diesem Ende habe ich das oben bezeichnete Rohproduct zunächst einer fractionirten Destillation unterworfen. Die Handelsware siedet zwischen  $250$  und  $270^\circ$  und liess sich in zwei, zwischen  $250$ — $260^\circ$  und  $260^\circ$ — $270^\circ$  constant siedende Fractionen zerlegen. Die verhältnissmässig geringe Menge des Vorlaufs und Nachlaufs wurde beiseite gegeben. Die bei  $260$ — $270^\circ$  siedende Fraction wurde zuerst der Untersuchung unterzogen, und die Einwirkung von Chlorkohlensäureäthylester in folgender Weise vorgenommen:

Je  $50\text{ g}$  des völlig getrockneten Destillates wurden in  $500\text{ g}$  Benzol (völlig wasserfrei) gelöst. Hierauf wurden  $7\cdot5\text{ g}$  in Bandform gepresstes Natrium allmählig eingetragen. Anfänglich wirkt das Natrium stürmisch ein. Unter lebhafter Wasserstoffentwicklung wird dasselbe verbraucht, und der Kolbeninhalt erhitzt sich zum Sieden; daher empfiehlt es sich, die Reaction durch Kühlung mit Eiswasser zu verlangsamen. Weiterhin wird die Einwirkung träger, und schliesslich ist es nothwendig, durch Erhitzen im Wasserbade die Bildung des Natriumsalzes zu unterstützen. Um den Eintritt der atmosphärischen Luft zu verhindern, wodurch sofort Blaufärbung der Natriumverbindung eintritt, ist es nöthig, während der Einwirkung von Natrium einen Strom trockenen Wasserstoffgases durch den Apparat zu leiten. Nach dem Abkühlen bildet das Ganze eine braungelb gefärbte, dickflüssige, trübe Masse, in der nicht selten kleine Quantitäten unverbrauchten Natriums suspendirt sind. In dieselbe wird nun, ohne erst das unverbrauchte Metall zu entfernen, Chlorkohlensäureäther ( $35\cdot25\text{ g}$ ) in kleinen Portionen bis zur bleibenden neutralen Reaction zugegeben. Weil namentlich anfangs die Wirkung sehr heftig ist, so müssen beide Flüssigkeiten mit Eis gekühlt werden. Schon beim Eintragen scheiden sich reichliche Mengen von Kochsalz ab, und nimmt die Masse einen helleren Farbenton an. Nachdem aller Chlorkohlensäureäther zugesetzt, lässt man das Reaktionsgemisch 24 Stunden stehen und schüttelt von Zeit zu Zeit um, um die Umsetzung zu Ende zu bringen. Nach dieser Zeit wird das gebildete Chlornatrium von der gelbbraun gefärbten Lösung

auf einem Saugfilter getrennt und mit absolutem Benzol anhaltend gewaschen. Die benzolhaltigen Lösungen werden nun im Wasserbad abdestillirt. Der Rückstand erstarrt nach dem Erkalten zu einem dicken, braunroth gefärbten Krystallbrei. Die Krystalle (*a*) werden nach einiger Zeit von der dicklichen Lauge (*b*) durch Absaugen getrennt. Die Lauge (*b*) liefert nach weiterem Abdunsten neuerdings krystallinische Producte (*a*) und schliesslich geringe Mengen eines nicht krystallisirenden Rückstandes, der nicht näher untersucht wurde.

Die vereinten mit *a* bezeichneten Ausscheidungen wurden zunächst in der Schraubenpresse gepresst und hierauf in der eben erforderlichen Menge siedenden Alkohols gelöst. Beim Erkalten scheiden sich nun prächtig glänzende, anscheinend prismatische Krystalle ( $\alpha$ ) aus, die, sobald eine Vermehrung derselben nicht mehr eintritt, von der Lösung getrennt werden. Letztere liefert nach dem Concentriren eine weitere Ausscheidung von feinen Krystallnadeln ( $\beta$ ), die sich schon im äusseren Ansehen von der Masse  $\alpha$  unterscheiden. Die letzten Laugen endlich liefern wieder eine geringe Quantität öligler Producte.

Die beiden Ausscheidungen  $\alpha$  und  $\beta$  sind keineswegs einheitlich, sondern enthalten, wie ich gleich vorausschicken will, zwei Substanzen, und zwar die Kohlensäureäther des Dimethylpyrogallols und des Methyl dimethylpyrogallols.  $\beta$  enthält mehr der ersteren,  $\alpha$  grössere Quantitäten der letzteren Verbindung. Da eine Trennung der beiden Körper durch Umkrystallisiren nicht zum Ziele führte, versuchte ich eine Entmischung durch fractionirte Destillation im Wasserstoffvacuum.

Aus der Partie  $\alpha$  konnte durch drei- bis viermaliges Destilliren thatsächlich bei dem Drucke von 20 *mm* ein bei 191° C. siedendes Product isolirt werden, doch enthielt sie auch noch geringe Mengen eines niedriger siedenden Antheiles. Die Partie  $\beta$  enthält dagegen verhältnissmässig geringe Quantitäten des bei 191° siedenden Productes, während sie reicher an dem nieder siedenden (170—185°) Antheil ist. Aus den vereinten, unter 191° übergehenden Massen konnte dann endlich bei dem Drucke von 50 *mm* ein bei circa 183° C. siedendes Product isolirt werden.

### Untersuchung der um 183° C. siedenden Fraction.

Die zwischen 170—185° (20 mm Druck) liegende Fraction liefert nach wiederholtem Fractioniren endlich ein constant zwischen 182—185° (15 mm Druck) siedendes Product, welches beim Abkühlen zu einer strahlig krystallisirten Masse erstarrte. Der Schmelzpunkt derselben liegt zwischen 55—65° C. Durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren aus Methylalkohol gelingt es endlich, die Verbindung in farblosen prismatischen Krystallen abzuscheiden, die nicht selten rosettenförmige Drusen bilden und den constanten F. von 63—65° C. (uncorr.) zeigen. Dieses als Kohlensäureäther des Dimethylpyrogallols anzusprechende Product ist mit Wasserdämpfen flüchtig und in den gewöhnlichen Solventien, wie Äther, Benzol etc. sehr leicht löslich. Schwieriger wird die Verbindung von Ligroin aufgenommen.

Für die angenommene Zusammensetzung sprechen die Alkylbestimmungen, die nach der bewährten Methode von Zeisel durchgeführt wurden.

I. 0·1308 g Substanz gaben 0·4237 g Jodsilber.

II. 0·1035 g Substanz gaben 0·3386 g Jodsilber.

Rechnet man ein Drittel des Jodsilbers auf  $-\text{OC}_2\text{H}_5$ , den Rest auf  $-\text{OCH}_3$ , so ergibt sich:

In 100 Theilen:

	I.	II.	
	⏟	⏟	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{OCH}_3 \\ \text{OCH}_3 \\ \text{OCOC}_2\text{H}_5 \end{array} \right.$
$\text{OCH}_3$ . . . . .	28·56	28·46	27·44
$\text{OC}_2\text{H}_5$ . . . . .	20·73	20·98	19·91

Beweisend für die Constitution ist der Umstand, dass die Verbindung bei der Verseifung Pyrogalloldimethyläther liefert.

Dieselbe wurde durch

### Einwirkung von Bariumhydroxyd

ausgeführt, und zwar wurden hiezu je 20 g des Kohlensäureesters in circa 1 l Wasser vertheilt und mit der berechneten Menge einer klar filtrirten Bariumhydroxydlösung versetzt. Obwohl schon beim Eintragen dieser Lösung Trübung durch

Bildung von unlöslichem Bariumcarbonat eintritt, ist es doch nothwendig, um die Zersetzung zu vollenden, die Flüssigkeit so lange im Sieden zu erhalten, bis sie von nahezu neutraler Reaction ist, was in der Regel nach 4—5 Stunden eintritt. Auch hier empfiehlt es sich, einen langsamen Wasserstoffstrom während des Kochens durchzuleiten. Nach beendeter Verseifung wird der Lösung so lange Salzsäure zugetropft, bis der kohlen-saure Baryt in Lösung gegangen ist, und hierauf durch Schütteln mit Äther der gebildete Pyrogalloldimethyläther entzogen. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Abdunsten ein gelbroth gefärbtes Öl, das, nach dem Trocknen im Vacuum bei  $100^{\circ}$ , der Destillation unterworfen, bei 13 *mm* Druck zwischen  $152$  und  $159^{\circ}$  siedet. Das in einer Kältemischung langsam erstarrende Destillat wird zwischen Fliesspapier gepresst und neuerdings rectificirt. Nunmehr erhält man eine völlig farblose Masse, die aus feinen Krystallnadeln besteht, bei 14 *mm* Druck zwischen  $140$  und  $141^{\circ}$  C. siedet und den F. von  $49^{\circ}$  C. (uncorr.) zeigt. Hofmann<sup>1</sup> gibt den F. zu  $51$ — $52^{\circ}$  an. Die Substanz gibt bei Behandlung mit Kali- oder Natronlauge, sowie das Hofmannsche Präparat, weisse Salze, die sich an der Luft nicht verändern.

Die Analyse und vor Allem die Methoxylbestimmung bestätigten die vermuthete Identität.

I. 0·2320 *g* Substanz gaben 0·5251 *g* CO<sub>2</sub> und 0·1315 *g* H<sub>2</sub>O.

II. 0·1648 *g* Substanz gaben bei der Methoxylbestimmung 0·5171 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> $\begin{cases} \text{OH} \\ \text{OCH}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{cases}$
C .....	61·73	—	62·34
H .....	6·29	—	6·41
OCH <sub>3</sub> .....	—	41·39	40·26

Schliesslich habe ich das Dimethylpyrogallol in Pyrogallol durch

#### Einwirkung von Jodwasserstoff

übergeführt. Zu diesem Ende werden je 3 *g* mit der zehnfachen Menge Jodwasserstoffsäure von der Concentration, wie sie zur

<sup>1</sup> Berl. Ber., 11, 334.

Methoxylbestimmung verwendet wird, so lange auf die Temperatur von  $127^{\circ}$  erhitzt, als Jodmethyl abdestillirt. Nach dem Verjagen der freien Jodwasserstoffsäure im Vacuum wird durch Schütteln mit Äther der wässerigen, vorher mit schwefeliger Säure behandelten Lösung das Pyrogallol entzogen, das nach entsprechender Reinigung, wiederholtem Umkrystallisiren aus Benzol, schliesslich in feinen weissen Nadeln erhalten wurde, die den F.  $128-129^{\circ}$  und alle Reactionen, zeigten, welche für Pyrogallol charakteristisch sind, so dass ein Zweifel an der Identität wohl nicht aufkommen kann.

Die Ausbeute an Dimethylpyrogallol nach dem beschriebenen Verfahren ist eine befriedigende; denn man erhält aus der Fraction  $260-270^{\circ}$  der hochsiedenden Antheile des Buchenholztheers circa 40% an reinem krystallisirten Dimethylpyrogallol.

### Untersuchung der höher siedenden Fraction.

Das bei  $191^{\circ}$  C. constant siedende Product bildet eine weisse, strahlig krystallisirte Masse, die aus Alkohol einige Male umkrystallisirt rein erhalten wurde. Beim langsamen Abdunsten des Lösungsmittels scheiden sich kurze, völlig farblose, durchscheinende, prismatische Nadeln ab, die den constanten F. 111 bis  $113^{\circ}$  (uncorr.) besitzen. Die Verbindung ist in siedendem Wasser kaum, in Ligroin schwierig, leicht aber in Äther, Benzol und heissem Alkohol löslich; auch diese Substanz ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

Die Analyse, vorweg aber die weiter unten zu beschreibenden Umsetzungen zeigen, dass die Verbindung als der Kohlensäureäther eines Methylpyrogallol - Dimethyläthers [ $C_6H_2(CH_3)(OCH_3)_2(OCOOC_2H_5)$ ] anzusprechen ist.

I.  $0.2551$  g Substanz gaben  $0.5601$  g  $CO_2$  und  $0.1469$  g  $H_2O$ .

II.  $0.1712$  g Substanz gaben bei der Alkylbestimmung  $0.5128$  g AgJ.

Rechnet man bei der Alkylbestimmung ein Drittel Jodsilber auf  $-OC_2H_5$ , so ergibt sich:

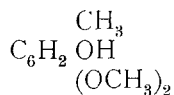
In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet
C .....	59·88	—	60·00
H .....	6·40	—	6·67
OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .....	—	19·20	18·75
OCH <sub>3</sub> .....	—	26·45	25·83

### Einwirkung von Bariumhydroxyd.

Wird der beschriebene Kohlensäureäther (20 g), in 1500 g Wasser vertheilt und mit einer frisch bereiteten Lösung von Bariumhydroxyd (theoretische Menge) oder der entsprechenden Menge Ätzkalk so lange unter Luftabschluss gekocht, bis die Flüssigkeit nur mehr schwach alkalisch reagirt, so findet Verseifung und dadurch reichliche Abscheidung von kohlensaurem Baryt statt. Wird nach circa 5—6 Stunden, nach welcher Zeit die Zersetzung vollendet ist, der kalten Flüssigkeit so lange Chlorwasserstoffsäure zugesetzt, bis Lösung des Carbonates eingetreten ist, so kann man durch wiederholtes Schütteln mit Äther der schwach röthlichgelb gefärbten Lösung das Zersetzungsproduct entziehen. Das Rohproduct wird zunächst im Vacuum bei 100° getrocknet und dann destillirt. Das Destillat besitzt noch einen gelblichen Stich, erstarrt aber doch nach einiger Zeit. Durch wiederholtes Destilliren im Vacuum, gelingt es, eine kleine Menge eines niedriger siedenden Vorlaufs zu entfernen und erhält man ein Product, welches nach dem Abkühlen zu einer blendend weissen Krystallmasse erstarrt. Dieselbe wurde zwischen Fliesspapier vorsichtig gepresst und neuerdings destillirt. Nunmehr geht das Product unter 12 mm Druck bei 145—146° C. völlig farblos über und zeigt nach dem Erstarren den F. 29—30° C. (uncorr.). Diesen Schmelzpunkt behält das Product auch nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol. Es ist in Wasser ziemlich löslich, leicht in den gebräuchlichen Solventien, wie Äther, Essigäther etc. Die wässrige Lösung gibt auf Zusatz von Eisenchlorid eine blauviolette Farbenreaction und erleidet mit Alkali selbst bei längerem Stehen keine Verfärbung.

Die Analyse und vor Allem die Methoxylbestimmung zeigt, dass das Product nach der Formel



zusammengesetzt und demnach als Methylpyrogalloldimethyläther zu bezeichnen ist.

I. 0·1397 *g* Substanz gaben 0·3286 *g* CO<sub>2</sub> und 0·0855 *g* H<sub>2</sub>O.

II. 0·1783 *g* Substanz gaben bei der Methoxylbestimmung 0·4993 *g* Ag J.

In 100 Theilen:

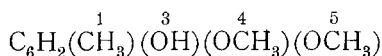
	I.	II.	Berechnet
C .....	64·15	—	64·23
H .....	6·8	—	7·14
OCH <sub>3</sub> .....	—	36·89	36·90

A. W. Hofmann<sup>1</sup> erhielt durch Zerlegung der bei 118° schmelzenden Benzoylverbindung des Methylpyrogallols, welche er aus dem Reactionsproduct von Benzoylchlorid auf den hochsiedenden Antheil des Buchenholztheers isolirt hat, nach dem Verseifen mit alkoholischem Kali ein Product, welches den F. 36° besitzt. Da meine aus dem Kohlensäureäther erhaltene Verbindung zwischen 29 und 30° schmilzt, so kann die Identität der beiden Körper ohne weitere Beweise nicht behauptet werden.

Von den siebzehn nach der Formel C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH) zusammengesetzten Producten sind zur Zeit bekannt:

1. Das Hofman'sche Methyl-dimethylpyrogallol F. 36° C.

2. Das Iridol von G. de Laire und Ferd. Tiemann,<sup>2</sup> welches bei 57° C. schmilzt und die Constitution



besitzt, und

3. der Dimethyläther des Methylphloroglucins von Weidel,<sup>3</sup> der den F. 60—61° C. besitzt.

Mit dem Methylphloroglucindimethyläther jedoch kann mein Product mit Rücksicht auf den Schmelzpunkt und die Reactionen wohl nicht identisch sein.

<sup>1</sup> Berl. Ber., 12, 1374.

<sup>2</sup> Berl. Ber., 26, 2020.

<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie, 19, 232.



Ich habe nun versucht, durch Überführung meines Dimethyläthers zu dem der Verbindung zu Grunde liegenden Methyltrioxybenzol zu gelangen, was durch die

### Einwirkung von Jodwasserstoffsäure

sehr leicht herbeizuführen war. Je 5 g meines Dimethyläthers wurden mit der fünf- bis zehnfachen Menge Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1.93 im Ölbad solange auf 127° unter fortwährendem Durchleiten von Kohlensäure erhitzt, bis das auftretende Gas, welches einen auf circa 30° erwärmten Kühler passiren musste, in alkoholischer Silbernitratlösung keinen Niederschlag hervorbrachte.

Sowie dieser Punkt erreicht war, destillirte ich die überschüssige Jodwasserstoffsäure im Vacuum ab. Der in Wasser aufgenommene, braun gefärbte Verdunstungsrückstand wurde durch Zusatz einer Lösung von schwefeliger Säure entfärbt. Die Flüssigkeit gab beim Schütteln mit Äther das Zersetzungsproduct an diesen ab. Durch Behandlung der ätherischen Lösung mit einer kalt gesättigten Lösung von primärem Natriumcarbonat wurde der Überschuss der schwefeligen Säure entfernt. Nach dem Abdunsten hinterblieb ein röthlich gefärbtes Öl, das bei längerem Stehen im Vacuum krystallinisch erstarrte. Die von den Laugen durch Pressen befreite Masse lieferte nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Benzol ein Product, welches in farblosen, feinen, verfilzten Nadeln sich abschied, beim Erhitzen im Capillarröhrchen bei 116° erweichte und bei 119° C. (uncorr.) schmolz. Die wässerige Lösung der Verbindung gibt keine Fichtenspanreaction (ist also kein Methylphloroglucin), beim Versetzen mit Eisenchlorid aber erzeugt sie eine blauviolette, bald verblassende Reaction. Bei Zusatz von Alkali zur wässerigen Lösung entsteht eine hell gelbrothe Färbung, welche bei längerem Stehen in Dunkelbraunroth übergeht. Gegen Eisenvitriol verhält sich das Product ähnlich wie Pyrogallol. Diese Reactionen entsprechen ganz den Angaben, die A. W. Hofmann<sup>1</sup> von der Methylpyrogallussäure macht, und der Unterschied mit meiner Substanz besteht darin, dass dieselbe bei 119°

<sup>1</sup> Berl. Ber., 12, 1376.

schmilzt, während Hofmann für sein Product den F. zu  $129^{\circ}$  C. ermittelt hat.

Die Analyse ergab Zahlen, welche mit jenen, die für ein Methyltrioxybenzol  $C_6H_2CH_3(OH)_3$  gerechnet sind, in völliger Übereinstimmung stehen.

0·1847 g Substanz gaben 0·4066 g  $CO_2$  und 0·0998 g  $H_2O$ .

In 100 Theilen:

	Berechnet
C . . . . . 60·04	60·00
H . . . . . 6·00	5·72

Um die Constitution, beziehungsweise die Verschiedenheit oder Identität mit dem A. W. Hofmann'schen Methylpyrogallol festzustellen, habe ich die

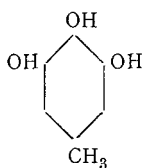
### Einwirkung von schmelzenden Ätzkali

vorgenommen. Beim Erhitzen der Substanz mit der zehnfachen Menge Ätzkali in der Silberschale färbt sich die Masse allmählig dunkel, nimmt vorübergehend eine blaue Farbe an und entwickelt unter lebhaftem Aufschäumen schliesslich reichlich Wasserstoff. Sowie die Gasentwicklung sich zu mässigen beginnt, unterbricht man das Erhitzen. Die Schmelze löst sich in Wasser mit braungelber Farbe und scheidet auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure eine kleine Quantität humöser Flocken ab. Die von dieser Ausscheidung filtrirte Flüssigkeit gibt das Zersetzungsproduct leicht an Äther ab. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt ein braun gefärbter Syrup, der erst nach sehr langer Zeit krystallinische Ausscheidungen liefert. Behufs Reinigung wurde das Reactionsproduct in Wasser gelöst und mit Bleizucker partiell gefällt. Die von der sehr dunkel gefärbten Ausscheidung filtrirte Lösung liefert nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff ein hellgelbes Filtrat, welches im Vacuum abdestillirt wurde. Da auch dieser Rückstand noch dunkel gefärbt war, wurde die Fällung mit Blei neuerdings vorgenommen. Nach dieser zweiten Behandlung wurde endlich nach dem Destilliren ein Rückstand erhalten, der, nach dem Aufnehmen in Essigäther, mit Thierkohle behandelt, reichliche Mengen von Krystallnadeln abschied, welche nach

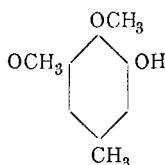
dem Entfernen der Mutterlauge aus Wasser umkrystallisiert wurden.

Aus diesem Lösungsmittel scheiden sich glänzende, nahezu farblose Nadeln ab, die schon in ihrem Äusseren an Gallussäure erinnern. Da die Substanz ferner sämtliche Reactionen dieser Verbindung mit aller Schärfe zeigte, und überdies den für Gallussäure charakteristischen, bei 222—240° C. liegenden Schmelzpunkt (unter Zersetzung) gab, so konnte auf die Analyse verzichtet werden.

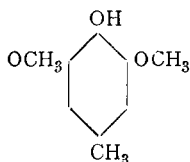
G. de Laire und Ferd. Tiemann<sup>1</sup> haben einerseits durch Oxydation des Methyliridols  $[C_6H_2(OCH_3)_3CH_3]$ , andererseits durch Oxydation des Trimethyläthers des Homopyrogallols, welchen sie aus dem von A. W. Hofmann hergestellten Methylpyrogalloldimethyläther gewonnen haben, die bei 168° schmelzende Trimethylgallussäure dargestellt. Dadurch ist der Beweis erbracht, dass beide Verbindungen sich von ein und demselben Methylpyrogallol folgender Constitution ableiten:



Nun kann ein derartiges Methylpyrogallol nur zwei isomere Dimethyläther liefern; das Iridol, welches wie Laire und Tiemann nachgewiesen haben, die Formel



besitzt; mithin muss der Hofmann'sche Methylpyrogalloldimethyläther die Constitution



<sup>1</sup> Berl. Ber., 26, 2019, 2029.

haben, wofür auch eine Reihe von anderen Gründen (Cedriretbildung) sprechen. Da nun meine aus der hochsiedenden Fraction des Buchenholztheers gewonnene Substanz nach der Entmethylierung ein Product liefert, das bei Oxydation Gallussäure bildet, so muss dasselbe mit einer der beiden Verbindungen identisch sein. Da aber meine Substanz bestimmt verschieden ist von Iridol, wie der wesentlich differente Schmelzpunkt und die übrigen Eigenschaften zeigen, so muss dasselbe trotz der Schmelzpunktdifferenz als identisch mit dem von A. W. Hofmann dargestellten Methylpyrogalloldimethyläther betrachtet werden. Einen Grund für die Differenz im Schmelzpunkt, die auch zwischen den Methylpyrogallolen vorhanden ist, vermag ich vorläufig nicht anzugeben.

Die Ausbeute an Methylpyrogalloldimethyläther aus dem bei 260—270° siedenden Antheil des Buchenholztheers, welcher mit Hilfe von Chlorkohlensäureäthylester dargestellt wurde, ist entschieden eine sehr befriedigende zumal über 40% an dieser Verbindung durch Verseifung des Kohlensäureesters erhalten werden.

Demnach dürfte diese Darstellungsweise der von A. W. Hofmann beschriebenen vorzuziehen sein.

---

Schliesslich will ich noch einer Verbindung Erwähnung thun, welche bisher noch nicht beschrieben wurde, und die ich gelegentlich dieser Untersuchung erhalten habe, nämlich des Triacetylmethylpyrogallols.

#### **Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Methylpyrogallol.**

Lässt man auf je 5 g Methylpyrogallussäure längere Zeit (4—5 Stunden) Essigsäureanhydrid bei 134° einwirken, so erhält man nach dem Abdestilliren des überschüssigen Anhydrids im Vacuum eine bräunlich gefärbte, terpentinartige Masse, die sich in warmem Essigäther leicht auflöst. Bei allmählichem Abdunsten dieser Lösung über Öl scheiden sich nur schwach gefärbte, anscheinend rhombische Krystalle ab, die durch wiederholtes Umkrystallisiren endlich farblos erhalten werden. Dieselben erweichen bei 96° und schmelzen bei 99° C.

(uncorr.). In besonders schönen Krystallen kann die Verbindung gewonnen werden, wenn eine Lösung derselben in Benzol so lange mit Ligroin versetzt wird, bis eine leichte, aber bleibende Trübung entsteht. Lässt man nun durch längere Zeit das Gemisch an einem kühlen Orte stehen, so scheiden sich grosse wasserhelle Tafeln ab. Herr Hofrath v. Lang hatte die Güte, eine krystallographische Untersuchung derselben vorzunehmen, wofür ich mir erlaube, ihm an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen. Er theilt über die Messung Folgendes mit:

»Die dem Anscheine nach schönen Krystalle eignen sich jedoch sehr schlecht zu Messungen, so dass selbst das System nicht mit vollkommener Sicherheit bestimmt werden konnte, und dieselben vielleicht dem triklinischen System angehören. Unter Voraussetzung des monoklinischen Systems werden die Elemente ungefähr:

$$a : b : c = 1.19 : 1 : 1.54$$

$$ac = 90^\circ 44'$$

Es wurden die Flächen 100, 001, 101, 110, 111 beobachtet, durch das Vorherrschen der Flächen 001 sind die Krystalle plattenförmig.«

Auch aus Ligroin allein, in welchem die Substanz schwer löslich ist, erhielt ich oft bis zu 1 *cm* lange, feine Nadeln.

Die Analysen der im Vacuum bei 60° zur Gewichtskonstanz gebrachten Verbindung ergab Werthe, welche zur Formel  $C_6H_2CH_3(OCOCH_3)_3$  führten.

0.2202 *g* Substanz gaben 0.4711 *g*  $CO_2$  und 0.996 *g*  $H_2O$ .

In 100 Theilen:

	Berechnet
C .....	58.35
H .....	5.03

Da in der procentuellen Zusammensetzung der Acetyl-derivate des Methylpyrogallols nicht sehr erhebliche Differenzen obwalten, so war es nothwendig, eine directe Bestimmung der vorhandenen Acetylreste vorzunehmen.

Dieselbe wurde nach der von Wenzel beschriebenen Methode vorgenommen. Zur Verseifung musste eine sehr

verdünnte Schwefelsäure verwendet werden ( $4 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O} + 3$  Tropfen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), weil bei Verwendung einer concentrirten Säure reichlich schwefelige Säure gebildet wird.

Die Bestimmung ergab:

$0.1808 \text{ g}$  Substanz neutralisirten  $21.3 \text{ cm}^3$  zehntelnormale Kalilauge; dies entspricht  $0.09159 \text{ g}$  Acetyl ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ ).

In 100 Theilen:

	Berechnet für Diacetyl	Berechnet für Triacetyl
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \dots\dots\dots$	$50.65$	$38.40$
	$38.40$	$48.27$

Demnach scheint also die Verbindung unzweifelhaft als Methyltriacetylpyrogallol zu betrachten zu sein.

---

Zum Schlusse muss ich noch der angenehmen Pflicht nachkommen, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Weidel, für seine Unterstützung, welche er mir bei meinen Arbeiten in liebenswürdigster Weise zu Theil werden liess, meinen besten Dank abzustatten.

---