

# Über die Alkylierung des Pyrogallols und einige Derivate des Pyrogalloltriäthyläthers

von

**Wilhelm Hirschel.**

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. December 1901.)

Schon 1882 theilte August Wilhelm Hoffmann<sup>1</sup> mit, dass bei der Darstellung des Pyrogalloltriäthyläthers mit Jodäthyl und Kali ein Körper auftrete, »der zum Nachdenken auffordert und den er noch nicht in hinreichender Menge erhalten habe, um seine Natur aufzuklären«.

Später haben Herzig und Zeisel<sup>2</sup> im Verlaufe ihrer Untersuchungen über den Bindungswechsel bei Phenolen die Alkylierung des Pyrogallols wieder aufgegriffen, um zu zeigen, dass neben dem Pyrogalloltriäthyläther ein Gemenge entsteht, das geringeren Äthoxyl- und einen höheren Kohlenstoffgehalt aufweist als der eigentliche Triäther, eine Thatsache, die sich nur aus der Annahme erklären ließ, dass bei Phenolen mit Hydroxylen in Metastellung Verbindungen auftreten, welche die neu eingetretenen Radicale direct an Kohlenstoff gebunden haben.

Diese Beobachtungen ließen es wünschenswert erscheinen, die Alkylierung des Pyrogallols zum Gegenstand einer näheren Untersuchung zu machen und die Isolierung der Reactionproducte anzustreben.

Wenn man das Pyrogallol mit Bromäthyl und Kali äthylirt, erhält man der Hauptmenge nach Triäthyläther und daneben

---

<sup>1</sup> Berl. Ber., 11, S. 800.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 10, S. 150.

ein Gemisch von mehreren Ölen. Um dieses zu trennen, musste es der fractionierten Destillation im Vacuum unterworfen werden.

Ich erhielt nach wiederholter Anwendung dieser Trennungsmethode im wesentlichen folgende Fractionen, deren Siedepunkte bei 15 *mm* Druck bestimmt wurden:

I. Fraction,	121°	28 g	} aus 500 g Pyrogallol.
II. »	136—138°	Triäther	
III. »	143—144°	34 g	
IV. »	149—150°		
V. »	höchst siedende Antheile	30 g	

Als nach häufiger Wiederholung der Destillation die Fractionen I, III und IV nur durch kleine Zwischenfractionen getrennt waren und erstere bei constanter Temperatur übergingen, konnte ich zur Analyse schreiten.

Die beiden letzten Fractionen (III und IV) wiesen bei ihrer Verbrennung denselben Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff auf, und zwar stimmte dieser mit Tetraäthylpyrogallol überein. Über die Zahl der an Sauerstoff gebundenen Äthylgruppen musste die Äthoxylbestimmung entscheiden.

Bei Fraction III ergab nur jene Äthoxylbestimmung, die Zeisel<sup>1</sup> für flüchtige Substanzen angegeben hat, constante Werte: sie wiesen auf einen Äthylpyrogalloltriäthyläther hin. Diese Constitution der Verbindung konnte man umso eher annehmen, da ich in der Lage war, ein Dinitroderivat derselben darzustellen, dessen Äthoxylbestimmung die von der Theorie geforderten Zahlen ergab.

Die Constitution des als Fraction IV vorliegenden Körpers, der nach dem Ergebnis seiner Verbrennung, mit dem Äthylpyrogalloltriäthyläther isomer sein musste, konnte ich nicht mit Sicherheit bestimmen.

Die Äthoxylbestimmung ergab zwar Zahlen, die jenen ziemlich nahe kamen, die von einem Diäthylpyrogalloldiäthyläther gefordert werden. Es waren jedoch die Ergebnisse bei verschiedenen Bestimmungen zu wenig constant, um darauf einen Constitutionsbeweis gründen zu können; andererseits

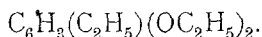
<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 7, S. 406.

gelang es mir nicht, ein festes Derivat dieser Verbindung darzustellen.

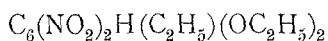
Das bei weitem interessanteste Reactionsproduct der Alkylierung ist Fraction I.

Mit Rücksicht auf die Constanz des Siedepunktes musste ich diese Fraction für eine einheitliche Verbindung halten. Mehrfach wiederholte Verbrennungen wiesen darauf hin, dass hier ein Körper vorliege, der weniger Sauerstoff und mehr Kohlenstoff enthielt, als irgend einem Äthylderivat des Pyrogallols entsprechen konnte.

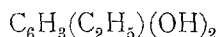
Elementaranalyse und Moleculargewichtsbestimmung ließen auf eine Verbindung schließen, die folgender Formel entsprach:



Bestätigt wurde diese Annahme durch die Darstellung eines gut charakterisierten Nitroderivates, dessen Analysen mit



übereinstimmten. Weiters gelang es, das Verseifungsproduct des Öles zu erhalten, welches bei der Verbrennung Werte ergibt, die der Formel



genau entsprechen.

Die Richtigkeit dieser Zusammensetzung voraussetzend, versuchte ich nun durch Oxydation des Öles die Structur dieser Verbindung aufzuklären. Ich hoffte zu einer Carbonsäure des Resorcins oder Brenzkatechins zu gelangen, erhielt aber bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in wässriger Lösung und mit Chromsäure in Eisessig kein greifbares Resultat.

Einen besseren Einblick in die Constitution des Öles gewährten die qualitativen Reactionen des Verseifungsproductes. Diese erinnern, wie unten gezeigt wird, an die Reactionen der Orthodioxybenzole, und es wäre hiernach dieses Öl vorläufig als ein Äthylbrenzkatechindiätyläther anzusprechen, ohne aber mit dieser Bezeichnung näheren Aufschlüssen über die Constitution dieser Verbindung vorgreifen zu wollen. Es soll vielmehr diese Substanz noch Gegenstand einer genaueren

Untersuchung sein, welche hauptsächlich auf den Stellungsnachweis der vorhandenen Hydroxyle hinzielen wird.

Es entsteht nun die Frage, wie dieser Körper bei der Alkylierung des Pyrogallols entstehen konnte.

Hiefür gibt es zwei Möglichkeiten: erstens, dass bei der Alkylierung eine »innere Reduction« stattfindet, indem etwa ein Theil partiell äthylirt und von der überschüssigen alkalischen Pyrogallollösung reducirt wird; zweitens, was viel näher liegt, dass die Entstehung des Körpers in einer Verunreinigung des Pyrogallols zu suchen ist.

Was zunächst die Möglichkeit der Verunreinigung betrifft, so ist zu bemerken, dass ein dem Pyrogallol etwa beigemengtes Brenzkatechinderivat die erwähnte Verbindung nicht liefern könnte, da dieses bei seiner Alkylierung, wie bereits Herzig und Zeisel<sup>1</sup> gefunden haben, nur Brenzkatechindiäthyläther und keine Homologen gibt.

Ebenso ist es im vorhinein unwahrscheinlich, dass die Verunreinigung aus dem Äthylbrenzkatechin selbst, dem Verseifungsproduct des Äthers bestehe, da ersteres ein leichtflüssiges Öl ist und Pyrogallol durch Sublimation gereinigt wird. Zudem sind Äthylderivate bis jetzt in der Natur kaum bekannt. Es könnte allerdings der Einwand gemacht werden, dass es ein Dimethylderivat sei; dagegen wurde aber, wie weiter unten ersichtlich ist, ein Wahrscheinlichkeitsbeweis erbracht.

Obwohl nun nach diesen Ergebnissen an eine Verunreinigung kaum zu denken war, so musste doch eine solche in Erwägung gezogen werden, da sich in der Literatur über den Schmelzpunkt des Pyrogallols stark differierende Angaben vorfinden.

So hat Stenhouse<sup>2</sup> diesen schon 1875 zu 131·5 angegeben. Später machte auch Etti<sup>3</sup> darauf aufmerksam, dass ein von ihm dargestelltes Pyrogallol zu seiner Überraschung bei 131° schmolz, während er in den Lehrbüchern 115° an-

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 10, S. 152.

<sup>2</sup> Annalen, 179, S. 236.

<sup>3</sup> Berl. Ber., 11, S. 1882.

gegeben fand, und stellte eine Untersuchung diesbezüglich in Aussicht. Aber trotz dieser Beobachtungen wurden noch lange nachher allgemein  $115^{\circ}$  als Schmelzpunkt des Pyrogallols angegeben, bis endlich Cazeneuve<sup>1</sup> in einer Untersuchung feststellte, dass chemisch reines Pyrogallol, welches er aus dessen Anilinverbindung bereitete, bei  $132 \cdot 5^{\circ}$  schmilzt, während das Handelsproduct meist den Schmelzpunkt  $115^{\circ}$  aufweist.

In der That zeigte das Pyrogallol, von dem ich ausgegangen war, wie ich mich nachträglich überzeugt habe, den Schmelzpunkt  $115^{\circ}$ , ein Umstand, der zunächst bewies, dass mein Ausgangsmaterial verunreinigt war.

Um daher die Frage nach der Entstehungsursache des Dioxyderivates zu entscheiden, wurde Pyrogallol vom Schmelzpunkte  $132^{\circ}$  (*Acidum pyrogallicum bisublimatum* Ph. G. III und Ph. Austr. VII von Merk in Darmstadt) unter denselben Bedingungen der Alkylierung unterworfen. Es konnte dabei constatirt werden, dass auch dieses Pyrogallol die erwähnte Verbindung in derselben Ausbeute liefert.

Da man nun, soviel bis jetzt bekannt ist, Pyrogallol vom Schmelzpunkte  $132^{\circ}$  als chemisch rein ansehen muss, so sieht man sich zur Annahme genöthigt, dass eine »innere Reduction« bei der Alkylierung des Pyrogallols stattfindet; es sei denn, dass neue Ergebnisse die Sache in anderem Lichte erscheinen lassen.

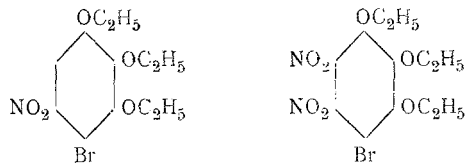
Im zweiten Theile dieser Arbeit ist eine Anzahl neuer Derivate des Pyrogalloltriäthyläthers beschrieben, die ich in der Absicht darstellte, sie zum Aufbau höherer Phenole zu verwenden.

Ich gedachte nämlich, im Anschlusse an die interessanten Arbeiten Lobry de Bruyn's<sup>2</sup> Umsetzungen des substituirten Pyrogalloltriäthyläthers mit Natriumäthylat zu studieren, und war daher bestrebt, Brom- und Bromnitroverbindungen des Triäthers darzustellen.

Es gelang auch, eine Bromnitro- und eine Bromdinitroverbindung zu gewinnen, für die sich folgende Constitution beweisen ließ:

<sup>1</sup> Comptes-rendus, IX, S. 1485.

<sup>2</sup> Rec. trav. chim., IX, 184; XIII, 101.



Weiters wurde eine Monosulfosäure und ein Tribromderivat des Pyrogalloltriäthyläthers und ein Monobrompyrogalloldiäthyläther dargestellt.

Im folgenden will ich die hier skizzierten Resultate näher beschreiben.

## I. Theil.

### Die Alkylierung des Pyrogallols mit Bromäthyl und Kali.

Die besten Ausbeuten werden erhalten, wenn man auf ein Molecül Pyrogallol vier Molecüle Ätzkali verwendet. Man nimmt die Reaction in einem mit Wasserstoff gefüllten Apparate vor, indem man zur alkoholischen Kalilösung das in Alkohol gelöste Pyrogallol zufließen lässt und hierauf allmählich ungefähr sechs Molecüle Bromäthyl zufügt. Die Reaction, die anfangs sehr heftig ist, wird durch sechs- bis achtstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade zu Ende geführt.

Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Bromäthyls und des Alkohols versetzt man mit Wasser und Kalilösung und schüttelt mit Äther aus. Die Ätherlösung wird wiederholt mit wässerigem Kali gewaschen, bis sie hellgelb ist und letzteres sich nicht mehr schwarz färbt.

Der Äther hinterlässt nach dem Abdestillieren ein braunes Öl, das ungefähr 70% des verwendeten Pyrogallols ausmacht. Wenn man das Kalilösliche nochmals äthylirt, lässt sich die Ausbeute auf 100% erhöhen. Das rohe Product lässt man in einer Schale stehen, worauf es zu einer festen, aber immerhin noch von Öl durchtränkten Masse erstarrt. Die auskrystallisierende Substanz ist der Pyrogalloltriäthyläther, der ungefähr 70 bis 80% des Rohproductes bildet.

Der Triäther wird bei Zimmertemperatur abgesaugt. Da dieser in dem ihn begleitenden Öle äußerst leicht löslich ist,

muss man ihn mehrmals bei niedriger Temperatur (bis  $-10^{\circ}$ ) ausfrieren.

### Die fractionierte Destillation im Vacuum.

Das auf diese Weise vom Triäther gereinigte Öl ist, wie zu erwarten war, ein Gemenge. Um dieses zu trennen, unterwarf ich es der fractionierten Destillation im Vacuum. Das ganze Öl destilliert anfangs unter einem Drucke von 15 *mm* zwischen  $137$  bis  $150^{\circ}$  über. Da nur durch häufige und langwierige Wiederholung der Destillation die Siedepunktsdifferenz auf  $30^{\circ}$  vergrößert werden konnte, benützte ich einen Hempelaufsatz für Vacuumdestillation, den ich in der »Österreichischen Chemikerzeitung« Nr. 21<sup>1</sup> beschrieben habe.

Die tiefste Fraction wird durch fünf- bis sechsmaliges Destillieren fast vollständig isoliert. Schwierig war nur die Trennung der Fractionen II ( $136$  bis  $138^{\circ}$ ), III ( $143$  bis  $144^{\circ}$ ) und IV ( $149$  bis  $150^{\circ}$ ), da hier die Siedepunktsdifferenzen so gering sind, dass eine Trennung im Vacuum kaum erreichbar schien. Um den Druck während der Destillation constant zu halten, benützte ich einen einfachen Druckregulator nach Krafft,<sup>2</sup> der sich gut bewährte. In Fraction II ( $136$  bis  $138^{\circ}$ ) häuft sich der noch gelöste Triäther an, den man nach mehreren Destillationen immer wieder ausfrieren lässt und absaugt, wodurch die Isolierung der benachbarten Fractionen beschleunigt wird.

\* Die tiefste Fraction siedet unter 15 *mm* Druck constant bei  $121^{\circ}$  und besteht aus

### Äthylbrenzkatechindiäthyläther.

Dieser bildet ungefähr 6 bis 7% des angewendeten Pyrogallols und ist jedesmal bei drei verschiedenen Darstellungen, zu denen Ausgangsmaterial verschiedener Herkunft verwendet wurde, entstanden.

Die Analysen gaben folgendes Resultat:

1. 0.2514 *g* Substanz gaben 0.679 *g* Kohliensäure und 0.210 *g* Wasser (aus Fraction 124 bis  $126^{\circ}$  der ersten Darstellung).

---

<sup>1</sup> Vergl. Chem. Centralblatt, 1900, II, S. 1193.

<sup>2</sup> Berl. Ber., XV, 1693.

- II. 0·215 *g* Substanz gaben 0·5791 *g* Kohlensäure und 0·1795 *g* Wasser (aus Fraction 120 bis 124° der zweiten Darstellung).
- III. Dieselbe Fraction wurde nochmals destilliert und die Mittelfraction 121 bis 122° verbrannt: 0·191 *g* Substanz gaben 0·5183 *g* Kohlensäure und 0·1578 *g* Wasser.
- III  $\alpha$ . 0·2000 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·4485° Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für
	I	II	III	III $\alpha$	$C_6H_3C_2H_5(OC_2H_5)_2$
C.....	73·62	73·44	74·07	—	74·22
H.....	9·37	9·3	9·18	—	9·32
OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ...	—	—	—	42·86	46·39

Was die Äthoxylbestimmung anlangt, so ist zu bemerken, dass man nach der üblichen Methode keine constanten Zahlen erhält.

Das Ergebnis von vier Dampfdichtebestimmungen nach Bleier und Kohn ist aus folgender Aufzeichnung ersichtlich.

Die Constante des Apparates war 1340.

- I. 0·0223 *g* Substanz gaben eine Druckveränderung von 140 *mm*.
- II. 0·0184 *g* » » » » » 127 *mm*.
- III. 0·0147 *g* » » » » » 107 *mm*.
- IV. 0·0172 *g* » » » » » 130 *mm*.

	Gefunden			
	I	II	III	IV
<i>M</i> .....	213	194·5	184	177

Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_6H_3C_2H_5(OC_2H_5)_2$
192	194

### Äthylbrenzkatechin.

Um den Äthylbrenzkatechindiäthyläther zu verseifen, werden 3 *g* mit 30 *cm*<sup>3</sup> Jodwasserstoffsäure zwei Stunden lang gekocht. Hierauf wird mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Die Ätherlösung, mit schwefeliger Säure und viel Wasser gewaschen, hinterlässt beim Abdestillieren ein rothbraunes Öl.



Da dieses nicht krystallisieren wollte, wurde es im Vacuum destilliert. Es geht als leichtflüssiges, farbloses Liquidum über, das sich beim Stehen an der Luft ein wenig bräunt und beim Abkühlen auf  $-10^{\circ}$  nur etwas dickflüssiger wird, ohne zu erstarren.

Das Verseifungsproduct zeigt folgende Reactionen, die mit denen eines Orthodioxysterivates des Benzols eine große Ähnlichkeit zeigen. Eisenchlorid gibt eine schmutziggrüne Färbung, die bei Zusatz von einigen Tropfen Natriumcarbonat in ein intensives Violett und bei weiterem Zusatz von Natriumcarbonat in Rubinroth übergeht. Mit Bleizucker entsteht eine voluminöse Fällung; ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte unter Spiegelbildung reducirt. Da die Verbindung in Wasser unlöslich ist, mussten die Reactionen in verdünnter alkoholischer Lösung vorgenommen werden.

0·2325 g Substanz gaben 0·5912 g Kohlensäure und 0·157 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3C_2H_5(OH)_2$
C . . . . .	69·39	69·56
H . . . . .	7·50	7·24

Die Analyse stimmt demnach auf ein Dioxymonoäthylbenzol.

Durch zweistündiges Kochen mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid und wenig Natriumacetat erhält man ein Acetylproduct vom Schmelzpunkte  $53^{\circ}$ . Es ist ein weißer Körper, der noch nicht analysiert wurde.

### Dinitroäthylbrenzkatechindiäthyläther.

2 g des Äthers werden vorsichtig und tropfenweise mit 5 g rauchender Salpetersäure (sp. G. 1·51) versetzt. Da die Reaction äußerst stürmisch ist, muss sie durch Kühlen gehemmt werden. Nach Beendigung der Reaction erwärmt man noch drei Minuten auf dem Wasserbade. Beim Verdünnen mit Wasser fällt ein gelbes Öl aus, das nach kurzer Zeit erstarrt. Der Nitrokörper wird abfiltrirt und aus 95procentigem Alkohol

umkrystallisiert. Er krystallisiert daraus in centimeterlangen, grünlichweißen Nadeln vom Schmelzpunkte  $83^{\circ}$ . Aus 1 g Äther erhält man 0·7 g Nitrokörper vom richtigen Schmelzpunkte.

Die Analysen der im Vacuum getrockneten Substanz gaben folgende Zahlen, die mit den für  $C_6H(NO_2)_2(C_2H_5)(OC_2H_5)_2$  berechneten in Einklang stehen.

- I. 0·2179 g Substanz gaben 0·4063 g Kohlensäure und 0·1143 g Wasser.  
 II. 0·2010 g » » 0·373 g » » 0·1050 g »  
 III. 0·2275 g » »  $19\cdot\bar{5} \text{ cm}^3$  Stickstoff bei  $18^{\circ}$  C. und 747 mm Druck.  
 IV. 0·2100 g Substanz gaben  $17\cdot7 \text{ cm}^3$  Stickstoff bei  $21^{\circ}$  C. und 750 mm Druck.  
 V. 0·2178 g Substanz gaben  $18\cdot\bar{5} \text{ cm}^3$  Stickstoff bei  $21^{\circ}$  C. und 746·2 mm Druck.  
 VI. 0·2192 g Substanz gaben 0·3652 g Jodsilber nach Zeisel.  
 VII. 0·1862 g » » 0·2997 g » » »  
 VIII. 0·1824 g » » 0·3103 g » » »

In 100 Theilen:

	Gefunden							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
C .....	50·84	50·46	—	—	—	—	—	—
H .....	5·84	5·81	—	—	—	—	—	—
N .....	—	—	9·91	9·69	9·71	—	—	—
$OC_2H_5$ .....	—	—	—	—	—	31·85	30·77	31·52

	Berechnet für	
	$C_6H(NO_2)_2C_2H_5(OC_2H_5)_2$	
C .....	50·59	
H .....	5·64	
N .....	9·86	
$OC_2H_5$ .....	31·66	

In den alkoholischen Laugen, die beim Umkrystallisieren zurückbleiben, scheint ein Körper mit niedrigerem Schmelzpunkte, wahrscheinlich ein Mononitroderivat, vorhanden zu sein, das aber nicht isoliert wurde.

### Bromnitroäthylbrenzkatechindiäthyläther.

Zu 2 g des Äthers, den man in  $5 \text{ cm}^3$  Eisessig gelöst hat, lässt man unter Kühlung und Umschütteln 1·7 g Brom tropfenweise zufließen. Die Bromfarbe verschwindet dabei vollständig

unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Man verdünnt mit Wasser, stumpft die Essigsäure mit Kalilauge ab und nimmt das herausfallende Öl in Äther auf. Die ätherische Lösung muss mit Kali gewaschen werden, da beim Bromieren schwache Verseifung eintritt. Der Äther lässt beim Abdestillieren ein gelbes Öl zurück, das nicht erstarrt. Man versetzt dieses hierauf mit der vier- bis fünffachen Menge  $\text{HNO}_3$  (sp. G. 1·4) und schüttelt einige Zeit kräftig durch. Das Gemisch färbt sich unter Erwärmung dunkelbraun und wird hellgelb, wenn die Reaction den Höhepunkt erreicht hat. Die Hauptmenge des entstandenen Nitrokörpers ist als Öl ungelöst vorhanden und wird nach kurzer Zeit fest. Die gebildete Substanz besitzt eine hervorragende Krystallisationsfähigkeit und fällt aus Eisessig in langen Nadeln vom Schmelzpunkte  $78^\circ$  aus.

Die Analysen der im Vacuum getrockneten Substanz stimmen auf  $\text{C}_6\text{HNO}_2\text{BrC}_2\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ .

- I. 0·2355 g Substanz gaben, mit Kalk geglüht, 0·1406 g Bromsilber.  
 II. 0·2089 g Substanz gaben nach Zeisel 0·3048 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$\text{C}_6\text{HNO}_2\text{BrC}_2\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$
Br . . . . .	25·42	—	25·14
$\text{OC}_2\text{H}_5$ . . . .	—	27·89	28·30

Die hier beschriebene Bromnitroverbindung wurde zu dem Zwecke dargestellt, um den Beweis zu erbringen, dass hier ein Äthyl- und nicht ein Dimethylderivat vorliege. Gelingt es nämlich noch, eine Nitrogruppe substituierend einzuführen, so sind alle sechs Wasserstoffe am Benzolkern durch Radicale ersetzt, von denen eines die Äthylgruppe sein muss.

In der That erhält man beim Behandeln der Bromnitroverbindung mit der doppelten Gewichtsmenge rauchender Salpetersäure (sp. G. 1·51) einen Körper, der aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert, bei  $65$  bis  $66^\circ$  schmilzt und welcher, wie aus der folgenden Analyse hervorgeht, zwei Nitrogruppen enthält.

0·2069 g im Vacuum getrockneter Substanz ergaben 12·6  $cm^3$  Stickstoff bei 10° C. und 749·5 mm Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6(NO_2)_2Br(C_2H_5)(OC_2H_5)_2$
N . . . . .	7·27	7·73

Die Fraction III besteht aus

### Äthylpyrogalloltriäthyläther.

Die Verbindung bildet ungefähr 5 bis 8% des Ausgangsmaterials und wurde in wechselnder Ausbeute erhalten. Während man bei der ersten Darstellung eine deutliche Trennung erreichen konnte, machte ihre Isolierung bei der zweiten Darstellung größere Schwierigkeiten. Sie siedet unter einem Druck von 15 mm bei 143°.

- I. 0·1988 g Substanz gaben 0·5160 g Kohlensäure und 0·1697 g Wasser.
- II. 0·2214 g Substanz gaben 0·5734 g Kohlensäure und 0·1828 g Wasser.
- III. 0·205 g Substanz gaben 0·574 g AgJ. Äthoxylbestimmung »im Rohr«.
- IV. 0·195 g Substanz gaben 0·5451 g AgJ. Äthoxylbestimmung »im Rohr«.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_6C_2H_5H_2(OC_2H_5)_3$
	I	II	III	IV	
C . . . . .	70·77	70·61	—	—	70·60
H . . . . .	9·59	9·19	—	—	9·26
$OC_2H_5$ . . .	—	—	53·53	53·43	56·73

Aus dieser Fraction konnte mit rauchender Salpetersäure (sp. G. 1·51) ein

### Dinitroäthylpyrogalloltriäthyläther

erhalten werden. Man verfährt hierbei ebenso wie beim Nitrieren der Fraction I, nur muss man hier noch behutsamer vorgehen und die Reaction durch starkes Abkühlen mäßigen, da sonst das ganze Öl oxydiert wird. Die Ausbeuten sind, der leichten Oxydierbarkeit des Körpers entsprechend, geringer. Man erhält aus 1 g ungefähr 0·5 g Nitrokörper. Beim Eindampfen der vom Nitrokörper abfiltrierten Salpetersäure wurde ein Krystallbrei

erhalten, der sich als Oxalsäure erwies. Die Nitroverbindung ist in Alkohol leicht löslich und krystallisiert aus Eisessig in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte  $51^\circ$ , die lichtempfindlich sind und nach einiger Zeit dunkelgelb werden. Aus den Laugen lässt sich durch fractioniertes Fällen mit Wasser ein Körper isolieren, der bei  $45^\circ$  schmilzt und der vorläufig noch nicht untersucht wurde; er ist wahrscheinlich ein Mononitroderivat. Die Analyse des im Vacuum getrockneten Körpers vom Schmelzpunkte  $51^\circ$  gab folgendes Resultat:

- I.  $0.1720\text{ g}$  Substanz gaben  $0.3212\text{ g}$  Kohlensäure und  $0.101\text{ g}$  Wasser.  
 II.  $0.224\text{ g}$  Substanz gaben  $16.5\text{ cm}^3$  Stickstoff bei  $16^\circ\text{ C.}$  und  $753.5\text{ mm}$  Druck.  
 III.  $0.1484\text{ g}$  Substanz gaben  $0.3160\text{ g}$  AgJ nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $\text{C}_6(\text{NO}_2)_2\text{C}_2\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
	I	II	III	
C .....	50.90	—	—	51.17
H .....	6.8	—	—	6.1
N .....	—	8.65	—	8.55
$\text{OC}_2\text{H}_5$ .....	—	—	40.70	41.13

Die nächst höhere Fraction IV siedet bei  $149$  bis  $150^\circ$  und bildet ungefähr 2 bis 3% des Ausgangsmateriales.

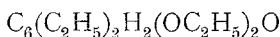
Die Verbrennung gibt Zahlen, die mit denen übereinstimmen, die von einem Tetraäthylpyrogallol gefordert werden.

- I.  $0.2234\text{ g}$  Substanz gaben  $0.575\text{ g}$  Kohlensäure und  $0.1857\text{ g}$  Wasser.  
 II.  $0.211\text{ g}$  Substanz gaben  $0.5459\text{ g}$  Kohlensäure und  $0.1762\text{ g}$  Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{O}$
	I	II	
C .....	70.18	70.54	70.60
H .....	9.26	9.3	9.26

Die Äthoxylzahlen nähern sich zwar jenen, die der Verbindung



entsprechen, schwanken aber innerhalb 36 und 46%, eine Erscheinung, die noch weiterer Aufklärung bedarf.

## II. Theil.

### Derivate des Pyrogalloltriäthyläthers.

#### Pyrogalloltriäthyläthersulfosäure.

Die Sulfosäure erhält man durch Auflösen von 10 g Triäther in 30 g concentrirter Schwefelsäure in der Kälte. Behufs Darstellung des Baryumsalzes wurde nach dem Verdünnen mit Wasser durch Baryumcarbonat neutralisiert und das Filtrat eingedampft. Es krystallisiert aus Wasser in warzenförmigen Krystallen mit zwei Moleculen Wasser.

- I. 0·2451 g Substanz gaben 0·3473 g Kohlensäure und 0·119 g Wasser.  
 II. 0·279 g Substanz gaben 0·3485 g Kohlensäure und 0·1053 g Wasser.  
 III. 0·4258 g lufttrockene Substanz gaben bei 100° 0·022 g Gewichtsverlust und nach dem Glühen 0·1293 g BaSO<sub>4</sub>.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$[C_6H_2(OC_2H_5)_3SO_3]_2Ba+2H_2O$
C.....	38·64	38·33	—	38·31
H.....	5·47	4·73	—	5·06
Ba .....	—	—	17·87	18·23
H <sub>2</sub> O.....	—	—	5·04	4·8

Aus der Lösung des Baryumsalzes wurde durch Versetzen mit der berechneten Menge Kaliumsulfat das Kalisalz bereitet.

0·377 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·1011 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_6H_2SO_3K(OC_2H_5)_3$
K.....	12·02	11·92

Bei einem Versuche, aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff die freie Säure darzustellen, zeigte es sich, dass die Sulfosäure schon beim vollständigen Eindampfen auf dem

Wasserbade unter Aufnahme von  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zerfällt. Wenn man jedoch die am Wasserbade concentrirte Lösung bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum eindampft, lässt sich die freie Säure in warzenförmigen Krystallen gewinnen. Ein weiterer Versuch, aus dem Kalisalz durch Schmelzen mit Cyankali das Nitril darzustellen, führte zu keinem Resultat.

### Tribrompyrogalloltriäthyläther.

Zur Darstellung dieser Verbindung löst man den Triäther in wenig Eisessig und fügt unter Kühlung tropfenweise einen Überschuss von Brom zu. Unter starker Bromwasserstoffentwicklung und Erwärmung werden drei Molecüle Brom verbraucht. Man stellt das Reaktionsgemisch einige Zeit unter eine Vacuumglocke über Ätzkalk, worauf der Tribromtriäthyläther auskrystallisiert. Dieser wird vom beigemengten Öle abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Sein Schmelzpunkt stimmt merkwürdigerweise mit dem des Pyrogalloltriäthyläthers überein und ist 38 bis 39°.

I. 0·206 g Substanz ergaben 0·316 g Jodsilber nach Zeisel.

II. 0·403 g Substanz gaben 0·5069 g Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$\text{C}_6\text{Br}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
$\text{OC}_2\text{H}_5$ . . . . .	29·32	—	30·21
Br . . . . .	—	53·56	53·65

### Monobrompyrogalloldiäthyläther.

Fügt man zu einer Lösung von 5 g Triäther in 30 bis 40 g Eisessig 4 g (1 Molecül) Brom, so bleibt der freiwerdende BrH im Eisessig gelöst. Stellt man hierauf die hellgelbe Lösung einige Stunden aufs Wasserbad, so färbt sie sich ganz dunkelbraun, indem zum Theil eine Verseifung eintritt, die folgender Gleichung entspricht:



Verdünnt man nun mit Wasser, so fällt ein braunes Öl aus, das nach mehrstündigem Stehen theilweise krystallisiert. Ist

dies nicht der Fall, so nimmt man es in Äther auf und entzieht der Ätherlösung durch Schütteln mit wässrigem Kali den kalilöslichen Antheil. Beim Ansäuern fällt nun ein braunes Öl aus, das bald von Krystallen durchsetzt ist. Man saugt ab und krystallisiert aus Alkohol um. Die Verbindung krystallisiert in Nadeln vom Schmelzpunkte 103 bis 104°.

Die Analysen der vacuumtrockenen Verbindung zeigen, dass hier die Verbindung  $C_6H_2Br.(OC_2H_5)_2OH$  vorliegt.

I. 0·1915 g Substanz ergaben 0·3435 g Jodsilber nach Zeisel.

II. 0·2725 g Substanz ergaben 0·1966 g Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6H_2Br.(OC_2H_5)_2OH$
$OC_2H_5$ . . . . .	34·30	—	34·37
Br . . . . .	—	30·70	30·52

### Bromnitropyrogalloltriäthyläther.

Man löst 5 g Triäther in wenig Eisessig, gibt 4 g (1 Mol.) Brom tropfenweise und unter Kühlung zu, da sonst, wie aus der eben beschriebenen Verbindung hervorgeht, Verseifung eintritt. Beim Versetzen mit Wasser fällt ein schweres Öl zu Boden. Dieses wird im Scheidetrichter von der Essigsäure getrennt und dann mit dem doppelten Gewicht Salpetersäure (sp. G. 1·4) übergossen und kräftig durchgeschüttelt. Das Gemisch färbt sich unter Erwärmung dunkelbraun, und das Öl, das ungelöst in der Salpetersäure vorhanden ist, erstarrt, sowie die Reaction den Höhepunkt erreicht hat. Der Körper krystallisiert aus Alkohol in dünnen Nadeln vom Schmelzpunkt 104°.

Die Analysen der vacuumtrockenen Substanz geben die von der Formel  $C_6BrNO_2H(OC_2H_5)_3$  geforderten Zahlen.

I. 0·2118 g Substanz gaben 0·4438 g Jodsilber nach Zeisel,

II. 0·3590 g Substanz gaben mit Kalk geglüht 0·1974 g Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6BrNO_2H(OC_2H_5)_3$
$OC_2H_5$ . . . . .	40·05	—	40·41
Br . . . . .	—	23·95	23·93



**Bromdinitropyrogalloltriäthyläther.**

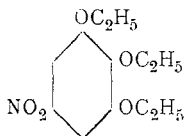
Löst man den zuletzt beschriebenen Nitrokörper in der dreifachen Menge rauchender Salpetersäure (sp. G. 1·51), so tritt noch eine Nitrogruppe ein. Beim Verdünnen mit Wasser fällt ein fester Körper, der, aus Eisessig umkrystallisiert, bei 74° schmilzt.

0·1999 *g* Substanz gaben 12·8 *cm*<sup>3</sup> Stickstoff bei 15° C. und 740·6 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6(NO_2)_2Br(OC_2H_5)_3$
N.....	7·42	7·41

Um die Stellung der Nitrogruppen und des Broms in den beiden letzten Verbindungen zu bestimmen, stellte ich den Mononitropyrogalloltriäthyläther dar, für den Schiffer<sup>1</sup> folgende Constitution nachgewiesen hat:



Man erhält ihn nach der Vorschrift von Benedikt,<sup>2</sup> der eine Dinitroverbindung erhalten haben wollte. Es enthält aber der nach dieser Vorschrift entstehende Körper, wie ebenfalls Schiffer<sup>3</sup> gezeigt hat, nur eine Nitrogruppe. Eine Stickstoffbestimmung beweist dies.

0·2335 *g* Substanz ergaben 11 *cm*<sup>3</sup> Stickstoff bei 14° C. und 750·1 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

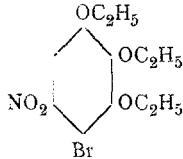
	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2NO_2(OC_2H_5)_3$
N.....	5·54	5·50

<sup>1</sup> Berl. Ber., 25, S. 723.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 2, S. 217.

<sup>3</sup> L. c.

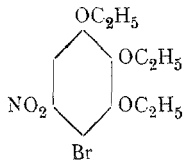
Durch Bromieren dieses Körpers musste man ein Bromnitroderivat von folgender Stellung erhalten:



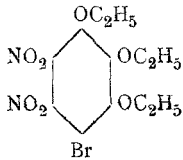
und aus dem Vergleich dieser Verbindung mit dem oben beschriebenen Bromnitroderivat vom Schmelzpunkte  $105^{\circ}$  konnte sich dessen Constitution ergeben.

In der That erhält man beim Bromieren dasselbe Bromnitroderivat von gleichem Schmelzpunkte und weiters bei gleicher Behandlung mit rauchender Salpetersäure den oben beschriebenen Monobromdinitropyrogalloltriäthyläther vom Schmelzpunkte  $74^{\circ}$ .

Daraus ergibt sich für beide Verbindungen folgende Constitution:



für den Monobrommononitropyrogalloltriäthyläther und



für den Monobromdinitropyrogalloltriäthyläther.