

Über die isomeren Pyrogalloläther

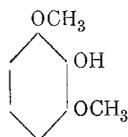
von

J. Herzig und **J. Pollak.**

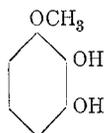
Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Mai 1902.)

Von den Äthern des Pyrogallols ist bisher, von den Triäthern und einem Monoäthyläther von unbekannter Stellung abgesehen, nur der von Hofmann und vielen anderen Forschern studierte Dimethyläther bekannt, welcher im Buchenholztheer enthalten ist und dem nach den vorliegenden Untersuchungen die Formel



zuerkannt werden muss. Dieselbe Stellung ist auch für den bekannten Diäthyläther erwiesen. Neuerdings ist von Hofmann-La Roche¹ in einer Patentschrift ein Monomethyläther erwähnt worden, der nach dem Schema



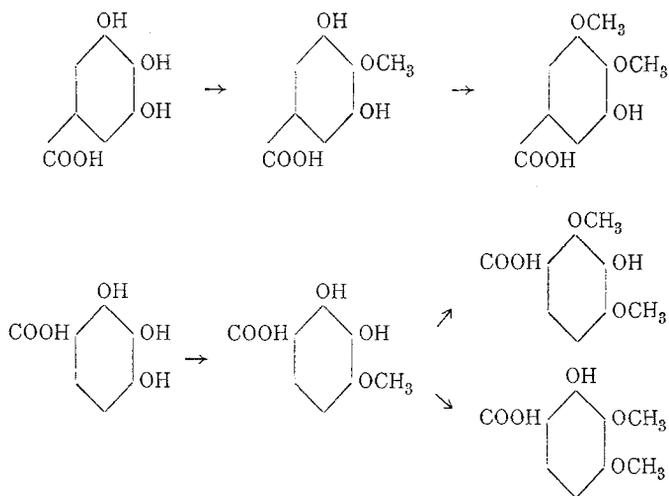
constituirt sein soll.

Wenn man die große Reactionsfähigkeit des bekannten Dimethyläthers und seine bedeutende Rolle in verschiedenen Gebieten der aromatischen Chemie (Cörolignon, Dimethoxy-

¹ Chem. Centralblatt, 1900, II, 460.

chinon) in Rücksicht zieht, so ist der Wunsch, den isomeren Diäther darstellen zu können, wohl sehr begreiflich.

Die Erfahrungen, welche bei der Ätherificierung der Carbonsäuren der Phloroglucine im hiesigen Laboratorium gemacht worden sind, ließen es sehr wahrscheinlich erscheinen, dass man auf dem Wege der Behandlung der Gallussäure, respective Pyrogallicarbonsäure, mit Diazomethan zu Äthersäuren gelangen könnte, welche durch Abspaltung von Kohlensäure die beiden möglichen isomeren Mono- und Diäther des Pyrogallols liefern müssten.



Wie weiter unten gezeigt werden soll, ist die Aufgabe im Punkte der Darstellung der Äthersäuren vollkommen gelöst, indem wir dieselben in der That erhalten haben und in der Lage waren, die Stellung der Methoxylgruppen nachzuweisen. Da aber anderseits die Ausarbeitung der Methode zur Darstellung der Pyrogalloläther aus diesen Äthersäuren noch einige Zeit beanspruchen wird, wollen wir das bisher erlangte experimentelle Material zur Wahrung dieses Arbeitsgebietes schon jetzt mittheilen.

Wir gedenken, die isomeren Pyrogalloläther in jeder Richtung zu studieren und hoffen, darüber bald berichten zu können.

Monomethylgallussäuremethylester.

3, 4, 5-Trioxybenzol-4-Methyläther-1-Carbonsäuremethylester.

Die Darstellung gelingt am besten, wenn man 8 bis 9 g Gallussäuremethylester in ätherischer Lösung mit der in üblicher Weise aus 7 cm^3 Nitrosomethylurethan erhaltenen Menge Diazomethan behandelt. Nachdem das gesammte Diazomethan verbraucht war, wurde der Äther abdestilliert, wobei ein Rückstand verbleibt, welcher in der Regel erst nach dem Anrühren mit Benzol theilweise krystallinisch wird. Die so ausgeschiedenen Krystalle werden durch Absaugen von einem Öle getrennt und dann mit heißem Benzol behandelt. Es bleibt ein selbst in heißem Benzol unlöslicher Körper (*A*) zurück, während ein anderer Theil (*B*) in Lösung geht und sich aus dem Benzol beim Erkalten in Form schöner, langer Nadeln ausscheidet.

Substanz *A* ist unveränderter Gallussäuremethylester, welcher dann neuerdings mit Diazomethan behandelt werden kann.

Die Verbindung *B* ist nahezu reiner Methylätherester, der sich aus Wasser umkrystallisieren lässt und in Form schöner, langer, silberglänzender Nadeln vom constanten Schmelzpunkte 143 bis 146° C. (uncorr.) erhalten werden kann. Die Analyse des im Vacuum getrockneten Körpers ergab folgende Werte:

- I. 0·2656 g Substanz gaben 0·5347 g Kohlensäure und 0·1158 g Wasser.
 II. 0·2410 g Substanz gaben 0·5817 g Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6H_2(OH)_2 \cdot OCH_3 \cdot COOCH_3$
C	54·90	—	54·54
H	4·84	—	5·05
CH ₃ O	—	31·93	31·31

Monomethylgallussäure.

3, 4, 5-Trioxybenzol-4-Methyläther-1-Carbonsäure.

5 g des Esters wurden mit 250 cm^3 vierprocentiger Kalilauge eine Stunde lang gekocht, hierauf angesäuert und mit

Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterlässt eine krystallinische Verbindung, welche aus Wasser umkrystallisiert werden kann. Der Schmelzpunkt derselben war nicht gut zu beobachten, weil schon bei 230° schwache Zersetzung unter Braunfärbung eintritt, während das eigentliche Schmelzen erst constant bei 240 bis 242° C. (uncorr.) erfolgt.

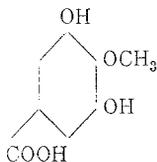
Die Substanz wurde bei 100° getrocknet und analysiert.

0·2143 g Substanz gaben 0·2773 g Jodsilber nach Zeisel.

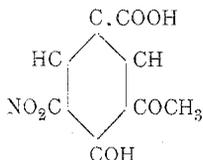
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₆ H ₂ OCH ₃ (OH) ₂ ·COOH
CH ₃ O	17·11	16·84

Wie schon erwähnt, war es nach den bisherigen Erfahrungen sehr wahrscheinlich, dass die Methylgruppe in Parastellung zum Carboxylreste eintreten und dass demnach der dargestellten Monomethylgallussäure die Constitution einer 4-Methylgallussäure



zukommen wird. Dieses Formelbild erscheint außerdem dadurch sicher festgelegt, dass die einzige noch mögliche Monomethylgallussäure bereits bekannt und von der von uns dargestellten verschieden ist. Diese isomere Verbindung ist von Vogl¹ aus der sogenannten β-Nitrovanillinsäure



dargestellt worden und kann dieselbe daher nur eine 3,4,5-Tri-ortho-benzol-3-Methyläther-1-Carbonsäure sein. Sie schmilzt bei

¹ Monatshefte für Chemie, 20, 396.

199 bis 200° C., und zwar merkwürdigerweise ohne jede sichtbare Zersetzung und unterscheidet sich noch durch andere Eigenschaften von der von uns dargestellten Verbindung.

Unsere Monomethyläthersäure lässt sich im Vacuum, wenn auch ziemlich schwierig, destillieren, und man wird daher zum Behufe der Darstellung des Pyrogalloläthers noch einige Schwierigkeiten überwinden müssen.

Die Ausbeute betreffend möchten wir Folgendes bemerken: Bei Anwendung von 34 g Gallussäureester erhielten wir bei einmaliger Wiederholung der Einwirkung von Diazomethan auf den wiedergewonnenen Ester zum Schlusse noch immer 2·5 g nicht veränderten Gallussäureester und daneben 17·5 g von dem beschriebenen Monomethylgallussäuremethylester. Der Rest (16·5 g) war das oben bereits erwähnte Öl, welches, in Benzol sehr leicht löslich, in keinerlei Weise zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Da dieses dicke Liquidum jedenfalls ein Gemisch verschiedener Substanzen darstellt, wurden einige Trennungs- und Reinigungsmethoden, jedoch ohne jeden Erfolg, in Anwendung gebracht. Nachdem es sich anderseits gezeigt hatte, dass dieses Product sich durch Verseifung in krystallinische Verbindungen umwandeln lässt, haben wir auf das Studium der öligen Ester verzichtet und uns nur mit den durch Verseifung entstehenden Säuren befasst.

Dimethylgallussäure.

3, 4, 5-Trioxybenzol-3, 4-Dimethyläther-1-Carbonsäure.

Die nach dem Verseifen des oben erwähnten Öls durch Ansäuern und Ausschütteln der Flüssigkeit in ätherische Lösung gebrachte Substanz zeigte roh einen sehr inconstanten Schmelzpunkt von 148 bis 186° C. Durch Auskochen mit Benzol hinterbleibt ein weißes, sehr schwer lösliches Pulver, während geringe Mengen einer in Benzol leicht löslichen, in schönen Nadeln krystallisierenden Verbindung (C) in Lösung gehen.

Das in Benzol schwer lösliche Product lässt sich durch Umkrystallisieren aus Eisessig reinigen, und man erhält eine in kleinen, kreibigen Nadeln anschließende Verbindung, welche den constanten Schmelzpunkt 189 bis 192° C. (uncorr.) besitzt.

Die reine Substanz lässt sich auch aus Wasser umkrystallisieren, wobei sie in Form schöner, glänzender Nadeln erhalten wird.

Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Verbindung lieferte folgende analytische Daten:

- I. 0·3145 g Substanz gaben 0·6289 g Kohlensäure und 0·1410 g Wasser.
 II. 0·2334 g Substanz gaben 0·5570 g Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6H_2(OCH_3)_2 \cdot OH \cdot COOH$
C	54·53	—	54·54
H	4·98	—	5·05
CH ₃ O	—	31·57	31·31

Es liegt also hier eine Dimethylgallussäure vor, und es wird sich nun darum handeln, die Stellung der beiden Methylgruppen in derselben nachzuweisen. Dabei kommen folgende Momente in Betracht: Körner¹ hat die Syringasäure als eine Dimethylgallussäure erkannt von der Stellung 3,5 in Bezug auf die Methylreste. Der Beweis wurde durch die Überführung in den bekannten Dimethyläther des Pyrogallols von der Stellung 1,3 erbracht. Später hat Gadamer² dieselbe Säure aus der Sinapinsäure erhalten, und beide Autoren fanden übereinstimmend den Schmelzpunkt dieser Verbindung bei 202° C. Es ist daher unsere Säure als mit der Syringasäure isomer zu bezeichnen, und es müsste ihr demzufolge die Formel einer 3,4,5-Trioxybenzol-3,4-Dimethyläther-1-Carbonsäure zukommen.

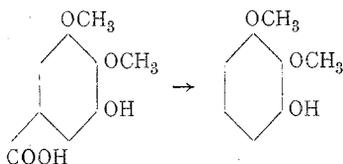
Es lässt sich aber noch ein weiterer Beweis für diese Stellung der Methylgruppen erbringen. Diese Säure, respective deren Ester, entsteht nämlich auch, wie wir uns überzeugt haben, bei der weiteren Behandlung des oben beschriebenen 3,4,5-Trioxybenzol-4-Methyläther-1-Carbonsäuremethylesters

¹ Gaz. chim., 18, 215.

² Berl. Ber., 30, 2333.

mit Diazomethan, so dass letztere Verbindung wohl als Zwischenproduct auf dem Wege vom Gallussäureester zum Dimethylätherester bezeichnet werden muss. Aus dieser Thatsache ergibt sich die Stellung der Methylgruppen unmittelbar von selbst, weil in diesem Falle nur eine Möglichkeit (3, 4) vorliegt.

So haben wir denn eine Reihe von sich gegenseitig ergänzenden und stützenden Schlüssen zur Verfügung, welche es wahrscheinlich machen, dass wir in unserer Dimethylsäure eine Substanz besitzen, die den Pyrogalloldimethyläther von der Stellung 1, 2 liefern muss.



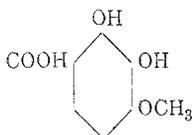
Die Ausbeute an reiner Säure vom Schmelzpunkte 189 bis 192° aus dem Öle lässt noch zu wünschen übrig, da die Verbindung in Eisessig zu leicht löslich ist; aber es dürfte sich die Darstellung durch die Wahl eines anderen Lösungsmittels wohl noch verbessern lassen.

Die oben mit *C* bezeichnete Substanz ist noch nicht in genügender Menge vorhanden, um genau untersucht werden zu können, dürfte aber vermuthlich die Trimethyläthersäure sein.

Monomethylpyrogallocarbonsäuremethylester.

2, 3, 4-Trioxylbenzol-4-Methyläther-1-Carbonsäuremethylester.

Vom rein theoretischen Standpunkte gestalten sich die Möglichkeiten bei der Darstellung des Monoätheresters aus dem Ester bei der Pyrogallocarbonsäure viel einfacher als bei der Gallussäure. Während beim Eintritte der Methylgruppe in die Parastellung zum Carboxylreste der Gallussäure die sterische Hinderung zweier benachbarter Hydroxyle zu überwinden war, ist bei der Pyrogallocarbonsäure in dieser Beziehung gar keine Schwierigkeit zu erwarten. Wenn also überhaupt ein Methylätherester dargestellt werden kann, so ist für denselben mit großer Wahrscheinlichkeit a priori die Stellung



anzunehmen.

10 g Pyrogallocarbonsäuremethylester wurden in ätherischer Lösung mit Diazomethan behandelt (aus 7 cm^3 Nitrosomethylurethan). Nachdem das Diazomethan verschwunden war, wurde der Äther abdestilliert und es hinterblieb eine Masse, die sehr bald krystallinisch erstarrte. Dieses Reactionsproduct, in warmem Benzol gelöst, gibt beim Erkalten eine Ausscheidung schöner nadelförmiger Krystalle, welche als unveränderter Pyrogallocarbonsäuremethylester erkannt wurden. Nachdem sich aus der Benzollösung keine Krystalle mehr ausgeschieden hatten, wurde das Benzol ganz abdestilliert und der Rückstand, mit Wasser angerührt, stehen gelassen. Nach einiger Zeit nahm derselbe eine breiartige Consistenz an, und es ließen sich durch Absaugen nadelförmige Krystalle gewinnen, während im Filtrat ein Öl auftritt, welches nicht mehr zum Krystallisieren gebracht werden konnte.

Die Krystalle wurden noch am Filter mit 30procentigem Alkohol gewaschen und dann aus 50procentigem Alkohol umkrystallisiert. Dabei wurde die Verbindung in Form schöner, langer Nadeln erhalten, welche den constanten Schmelzpunkt 101—104° C. (uncorr.) besaßen.

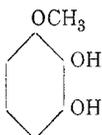
Die Analyse des im Vacuum getrockneten Körpers gab folgende Daten:

- I. 0·2291 g Substanz gaben 0·4582 g Kohlensäure und 0·1004 g Wasser.
 II. 0·2340 g Substanz gaben 0·5540 g Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

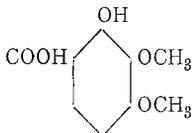
	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6H_2(OH)_2 \cdot OCH_3 \cdot COOCH_3$
C	54·54	—	54·54
H	4·86	—	5·05
CH ₃ O	—	31·32	31·31

Wie erwähnt, ist für diese Verbindung im vorhinein eine bestimmte Stellung wahrscheinlich. Dieselbe wird sich weiterhin noch durch die Darstellung des entsprechenden Pyrogallolmonomethyläthers stützen lassen. Letzterer müsste von dem aus der entsprechenden Gallussäure zu erwartenden verschieden sein. Vielmehr sollte er sich als identisch erweisen mit einem Pyrogallolmonomethyläther, welcher in einer Patentschrift von Hofmann-La Roche¹ beschrieben und dem die Formel

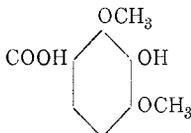


zuertheilt wurde.

Das neben den Krystallen vorhandene Öl wurde vorerst noch nicht untersucht, doch ist wohl auch hier bei der Verseifung eine Dimethyläthersäure zu erwarten. In Bezug auf die Stellung ist die Formel I wahrscheinlich, während eine Säure II nicht ausgeschlossen werden kann.



I.



II.

Die Säure von der Formel I könnte nur dann besonderen Wert erlangen, wenn die Darstellung des isomeren Dimethyläthers sich hier leichter gestalten würde als bei dem entsprechenden oben beschriebenen Derivate der Gallussäure.

¹ L. c.