

Über die isomeren Pyrogalloläther

(II. Mitteilung)

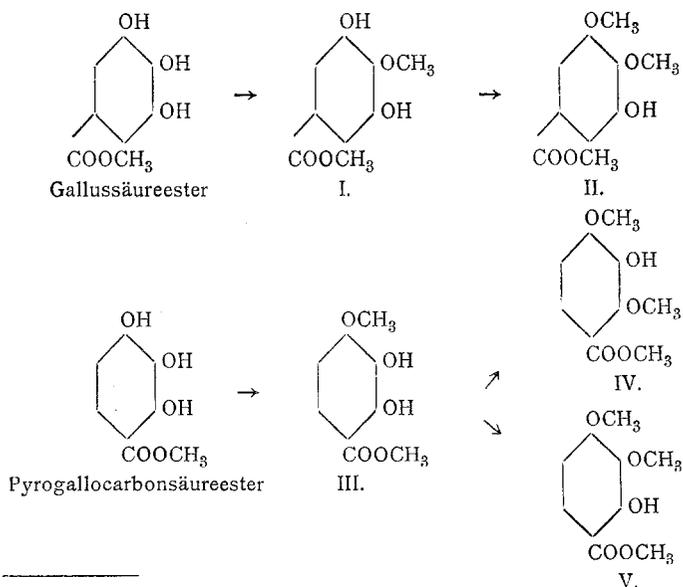
von

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

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

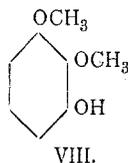
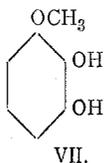
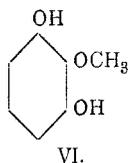
(Vorgelegt in der Sitzung am 10. März 1904.)

Wie aus unserer ersten Abhandlung¹ zu ersehen ist, haben wir uns die Darstellung und das Studium der isomeren Mono- und Dialkyläther des Pyrogallols zur Aufgabe gestellt. Die für die Darstellung dieser Körper maßgebenden Gesichtspunkte waren folgende. Nach den in vielen Fällen beobachteten Gesetzmäßigkeiten müßten die beiden Carbonsäuren des Pyrogallols, respektive deren Methylester bei der Behandlung mit Diazomethan folgende Ätherester liefern:

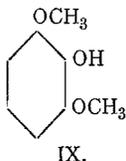


¹ Monatshefte für Chemie, XXIII, 700 (1902).

wobei noch zu bemerken wäre, daß Formel V viel wahrscheinlicher war als IV. Von den diesen Estern entsprechenden Äthersäuren könnte man dann zu folgenden Pyrogalloläthern gelangen:



Aus der unwahrscheinlichen Verbindung IV wäre auch die Möglichkeit der Darstellung des zweiten Pyrogalloldimethyläthers (IX) gegeben.



Letztere Substanz ist übrigens schon längst bekannt und gut studiert, da diese Konfiguration nach Untersuchungen von Will¹ und Ciamician² dem von A. W. Hofmann³ aus dem Buchenholzteer und aus Pyrogallol dargestellten und genau studierten Dimethyläther des Pyrogallols zukommt. Von Hoffmann-La Roche⁴ ist weiterhin in einer Patentschrift ein Monomethyläther beschrieben worden, dem von ihnen die Formel VII zuerkannt wird.

Die den Formelbildern I und II entsprechenden Äthersäuren haben wir bereits darstellen können und die Beweise für ihre Konstitution sind in der zitierten ersten Abhandlung enthalten. Leider haben sich diese Säuren zum Zwecke der Darstellung der entsprechenden Pyrogalloläther als nicht geeignet erwiesen. Sie können sehr hoch über ihren Schmelzpunkt erhitzt werden, ohne Kohlensäure abzuspalten und sind sogar im Vakuum unzersetzt flüchtig. Nachdem auch Destillationsversuche mit

¹ Ber. XXI, 2020 (1888).

² Ber. XXVI, 786 (1893).

³ Ber. XI, 333 (1878).

⁴ Chemisches Centralblatt 1900. II, 459.

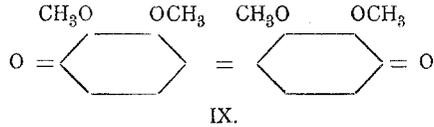
Kalk kein befriedigendes Resultat geliefert haben, mußte der Weg über diese in Bezug auf Stellung vollkommen festgelegten Substanzen verlassen werden und es blieben daher nur die von der Pyrogallocarbonsäure ableitbaren Verbindungen als Ausgangsmaterialien übrig. Von diesen ist der Ätherester der Formel III in der ersten Abhandlung bereits beschrieben und außerdem haben wir uns durch eine Publikation von Gräbe und Martz¹ bemüßigt gesehen, in einer kurzen vorläufigen Notiz² der von uns ausgeführten Darstellung des Diätheresters V zu gedenken. Diese Versuche sollen nun ausführlich mitgeteilt werden und bei der Wichtigkeit der beiden letzten Körper müssen wir auf ihr Entstehen und ihre Konstitution etwas genauer eingehen.

Wenn auch, wie schon erwähnt, die Entstehung des Ätheresters V aus dem Pyrogallocarbonsäureester sehr wahrscheinlich ist, so sind doch immerhin weitere Beweise für die Stellung der Methoxylgruppen sehr wünschenswert. Dieser Beweis wäre gegeben, wenn man beim Abbau desselben zu einem Pyrogalloldiäther 1·2 gelangen würde, der von dem Hofmann'schen Diäther 1·3 verschieden sein müßte. Wie im experimentellen Teile gezeigt werden soll, ist dies in der Tat der Fall und kann daher das Schema V als erwiesen betrachtet werden. Die Darstellung dieses Diätheresters läßt sich qualitativ und quantitativ sehr zufriedenstellend durchführen und auch der Abbau zum Pyrogaloldimethyläther gestaltet sich ziemlich glatt, insoferne als die Diäthersäure nahezu quantitativ Kohlensäure abspaltet und fast reinen Diäther liefert. Diese Diäthersäure läßt sich außerdem auch ganz leicht und in nicht schlechter Ausbeute mittels Alkali und Dimethylsulfat darstellen. Leider hat aber der Diäther von der Stellung 1·2 den sonstigen Erwartungen, die man zu hegen berechtigt war, nicht entsprochen, indem er sich als sehr widerstandsfähig erwies und gar keine Coerulignonreaktion lieferte. Auch in der Richtung der Bildung eines methoxylierten Chinons sind bis jetzt nur negative Resultate erhalten worden. Dies war insoferne sehr bedauerlich, als das Entstehen eines Coerulignons

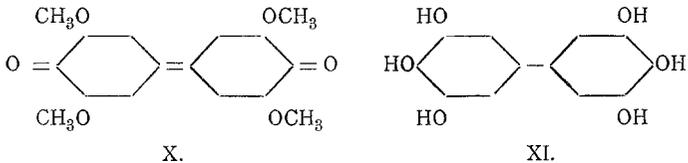
¹ Ber., XXXVI, 215 (1903).

² Ber., XXXVI, 660 (1903).

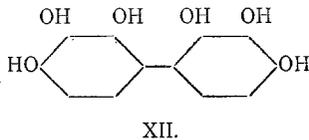
(IX) aus dem neuen 1·2 Diäther theoretisch immerhin einige Bedeutung hätte, weil man dabei stereoisomere Verbindungen erwarten dürfte.



Nebenbei sei als ziemlich selbstverständlich hervorgehoben, daß durch die Stellung 1·3 im Hofmann'schen Diäther die Konstitution des gewöhnlichen Coerulignons (X) und des entsprechenden Hexaoxydiphenyls (XI) eindeutig bestimmt ist.



In der Literatur findet man oft die Stellung gar nicht angegeben, ja es kommen auch bisweilen unrichtige Angaben vor, indem dem Hexaoxydiphenyl aus Coerulignon die Stellung XII zugeschrieben wird.¹

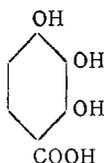


Den Monoätherester III und den entsprechenden Pyrogallolmonomethyläther betreffend konnte bisher ein direkter Beweis für die Ortsbestimmung nicht erbracht werden und wir müssen uns vorläufig mit dem Wahrscheinlichkeitsbeweis begnügen.

So einfach und quantitativ befriedigend sich die Darstellung des Pyrogallolmonomethyläthers aus der Monoäthersäure gestaltet, so kompliziert und wenig zufriedenstellend ist die Präparation dieser Monoäthersäure selbst. Dieselbe Schwierigkeit besteht auch, wenn man anstatt mit Diazomethan mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung arbeitet. Wendet man wenig Diazomethan oder Alkali und Dimethylsulfat an, so erhält

¹ Ber. XXXV, 2954 (1902).

man bedeutende Mengen unveränderten Pyrogallocarbonsäureesters, immer aber entsteht neben dem Monoätherester eine namhafte Menge des Diätheresters und die Trennung dieser beiden Verbindungen gestaltet sich sehr schwierig. Das experimentell nachgewiesene Entstehen beider Ätherester bei ungenügender Menge des Alkylierungsmittels ist a priori sehr unwahrscheinlich, da doch die Parastellung der einen Hydroxylgruppe den andern gegenüber so besonders bevorzugt erscheinen muß.



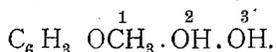
Andrerseits verhält sich die Pyrogallocarbonsäure in Bezug auf die Bildung des Diätheresters genau so wie zu erwarten war. Wie schon erwähnt und im experimentellen Teil ausführlich nachgewiesen werden soll, entsteht bei Anwendung eines Überschusses an Diazomethan fast nur Diätherester, während die Gallussäure unter den gleichen Bedingungen nahezu nur Triätherester liefert. Die Behinderung der zum Carboxylrest orthoständigen Hydroxylgruppe ist eklatant erwiesen. Zwischen der Para- und Metastellung scheint aber kein wesentlicher Unterschied zu bestehen. Dies ist in unserem Falle um so merkwürdiger, als die metaständige Hydroxylgruppe außerdem durch die beiden orthoständigen Hydroxylreste sterisch behindert sein müßte.

Die vorläufig so schwierige Darstellung des Ausgangsmaterials ist umso bedauerlicher als der Monoäther, wie es scheint, sich besonders reaktionsfähig erweist. Wir müssen uns auch infolgedessen das Studium dieses Pyrogallolmonoäthers für den Moment vorbehalten, als es uns gelingen sollte, entweder eine bequeme Methode für die Darstellung der obgenannten Monoäthersäure oder des Pyrogallolmonoäthers selbst ausfindig zu machen.¹

¹ Seither ist die Darstellung der beiden isomeren Monomethyläther aus dem Pyrogallol selbst in ziemlich guter Ausbeute gelungen. Hierüber soll in der nächsten Zeit ausführlich berichtet werden.

So weit übrigens die vorliegenden Angaben genügen, ist der neu dargestellte Pyrogallolmonomethyläther mit dem von Hoffmann-La Roche beschriebenen Körper nicht identisch, wie im experimentellen Teile noch genauer auseinandergesetzt werden soll.

I. Pyrogallolmonomethyläther.



Die seinerzeit von uns beschriebene Darstellungsweise des Monomethylätherpyrogallolcarbonsäuremethylesters eignet sich durchaus nicht zur Herstellung dieses Körpers im großen und ist auch die Ausbeute keineswegs befriedigend. Nachdem auch einige Versuche mit Kali und Dimethylsulfat keine besseren Resultate in der Ausbeute an diesem Körper, respektive der entsprechenden Äthersäure ergeben hatten, sind wir zur Behandlung mit Diazomethan zurückgekehrt und haben das nach der Abscheidung des unveränderten Pyrogallolcarbonsäureesters resultierende Öl zum Behufe der Darstellung der Äthersäure direkt verseift. Das so erhaltene Gemisch der Äthersäuren haben wir durch Umkristallisieren aus Wasser, verdünntem Alkohol oder Benzol zu trennen versucht. Am besten gelingt noch die Trennung durch Umkristallisieren aus Wasser, aber auch hier haben wir viel weniger Monoäthersäure erhalten als wir erwarten durften. Während nämlich der Methoxylzahl nach, im Gemisch gegen 50 % Monoäthersäure vorhanden sein mußte, konnten wir nur 20 % des Gemisches an reiner Säure erhalten.

Diese Substanz kristallisiert aus Wasser in Form weißer langer Nadeln, welche den konstanten Schmelzpunkt 204 bis 206° C. (unkorr.) zeigten.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

I. 0·2134 g Substanz gaben 0·4115 g Kohlensäure und 0·0850 g Wasser.

II. 0·1898 g Substanz gaben nach Zeisel 0·2449 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2\text{COOH}$
	I	II	
C	52·59	—	52·17
H	4·42	—	4·34
CH ₃ O	—	17·04	16·84

Diese Säure konnte auch mit der Substanz identifiziert werden, welche bei der Verseifung des reinen von uns bereits beschriebenen Monoätheresters erhalten wird, so daß über den Zusammenhang beider Substanzen kein Zweifel bestehen kann.

Schon bei der Beobachtung des Schmelzpunktes der Säure konnte man eine deutliche Gasentwicklung bemerken. Wir haben den Versuch in größerem Maßstabe ausgeführt und konnten dabei eine sehr lebhaft entwickelte Entwicklung von Kohlensäure konstatieren, welche nach etwa vierzig Minuten bei langsamem Erhitzen beendet war, wobei die Temperatur im Maximum auf 230° gesteigert wurde. Nach beendeter Reaktion konnte im Vakuum ein wasserhelles Öl abdestilliert werden, welches nach einiger Zeit in Form nadelförmiger Kristalle erstarrt war. Dieses Öl ging bei 15 bis 16 *mm* Druck fast vollkommen bei 146 bis 147° C. (unkorr.) über und das Destillat lieferte bei der Methoxylbestimmung folgende analytische Daten.

0·2048 g Substanz gaben nach Zeisel 0·3553 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OH)_2(OCH_3)$
CH_3O	22·91	22·14

Die Menge des Destillates entspricht 75 % der theoretisch geforderten Ausbeute. Ein Teil des erstarrten Destillates wurde auf eine Tonplatte gestrichen und die so erhaltenen Kristalle zeigten nach dem Trocknen im Vakuum den Schmelzpunkt bei 37 bis 40° C. (unkorr.). Mit diesen Kristallen wurde die Methoxylbestimmung wiederholt.

0·2107 g Substanz gaben nach Zeisel 0·3576 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OH)_2(OCH_3)$
CH_3O	22·42	22·14

Die Substanz löst sich in verdünntem Alkali mit rötlich-brauner Farbe auf, aber die Lösung dunkelt sehr rasch nach. Mit konzentriertem Alkali erhält man dunkelbraune bis

schwarze Lösungen. Mit Ferrichlorid liefert die Verbindung in sehr verdünnter Lösung eine violette Färbung, welche sich in kürzester Zeit verfärbt. Mit Ferrosulfat konnte eine Blaufärbung beobachtet werden.

Mit Chromsäuregemisch oder konzentriertem Ferrichlorid färbt sich der Körper intensiv violett und es scheidet sich als bald ein dunkel schwarzvioletter Niederschlag aus. Ob derselbe kristallinisch oder amorph ist, ob er in die Reihe des Coerulignons gehört oder ein einfaches Chinon darstellt, konnte mit der geringen verfügbaren Menge nicht entschieden werden.

Ein sehr willkommenes Mittel zur Charakterisierung des Monoäthers bot das Acetylprodukt, welches sich aus Alkohol sehr gut umkristallisieren ließ und sich aus diesem Solvens in Form weißer Blättchen ausschied, welche den konstanten Schmelzpunkt 91 bis 93° C. (unkorr.) besaßen.

Die Analyse der im Vakuum getrockneten Substanz lieferte folgende Daten:

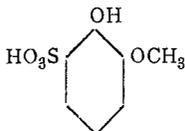
0·2272 g Substanz gaben nach Zeisel 0·2384 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OC_2H_3O)_2(OCH_3)$
CH_3O	13·86	13·83

Das Acetylprodukt scheint nach vorläufigen Versuchen mit Chromsäuregemisch kein brauchbares Resultat zu liefern.

Hoffmann-La Roche u. Co.¹ beschreiben in einer Patentschrift eine Guajacolsulfosäure, der sie folgende Konstitution zuschreiben:

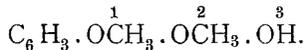


Diese Säure liefert nun in der Kalischmelze einen bei 66 bis 67° schmelzenden Körper, welcher sich in wenig Alkali mit intensiv grüner Farbe löst, die ziemlich beständig ist und an

¹ L. c.

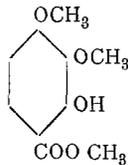
der Luft sich nur langsam (15 bis 30 Minuten) verändert und in braun übergeht. Der neue Körper ist nach ihrer Ansicht vermutlich Pyrogallolmonomethyläther ($\text{OCH}_3 \cdot \text{OH} \cdot \text{OH}$). Sollte diese Ansicht, zum Teil wenigstens, richtig sein, so liegt nach dem oben Gesagten jedenfalls der isomere Monoäther ($\text{OH} \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{OH}$) vor und es wird dann auch die beschriebene Guajacolsulfosäure eine entsprechende Stellung besitzen.

II. Pyrogaloldimethyläther.



Von Otto Breyer.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung dieser Verbindung diente der Diäther der Pyrogallocarbonsäure. Bei der Konstitution der Pyrogallocarbonsäure war vorauszusehen, daß der Bildung des Triätheresters große Schwierigkeiten entgegenzutreten werden und es war daher bei der Einwirkung eines Überschusses von Diazomethan die Bildung des Diätheresters



zu erwarten. Zur Prüfung dieser Voraussetzung ist die weitere Einwirkung von Diazomethan auf den Monoätherester folgendermaßen probiert worden.

5 g desselben wurden in ätherischer Lösung mit einer Portion Diazomethan (aus 8 cm^3 Nitrosomethylurethan) behandelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde neuerdings die gleiche Menge Diazomethan hinzugefügt. Nach dem Abdunsten des Äthers schied sich ein in langen, schön ausgebildeten Prismen kristallisierender Körper aus, wobei gleichzeitig ein Öl auftrat. Die Kristalle wurden durch Absaugen und Waschen mit Wasser vom Öl getrennt, hierauf einige Mal aus gewöhnlichem Alkohol umkristallisiert. Der konstante Schmelzpunkt der Substanz lag bei 75 bis 78° C . (unkorr.).

Durch Behandeln mit alkoholischem Kali in der Kälte konnte das Öl in zwei Fraktionen zerlegt werden. In dem

kaliunlöslichen Teile wurde, wie später beschrieben, Triäthersäure gefunden. Der kalilösliche Teil, angesäuert und ausgeäthert, gab als Rückstand einen Körper vom Schmelzpunkte 75 bis 77° C. (unkorr.), ist also mit der oben erwähnten Verbindung identisch. Die hierauf vorgenommene Methoxylbestimmung dieser Substanz, welche im Vakuum bis zur Konstanz getrocknet wurde, ergab, daß der Diätherester der Pyrogallocarbonsäure vorlag.

0·2040 g Substanz gaben nach Zeisel 0·6892 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(OCH_3)_2(OH)COOCH_3$
CH ₃ O	44·62	43·86

Dieser Versuch wurde, wie erwähnt, mit 5 g Monomethylätherester vorgenommen, dabei ergaben die beiden Fraktionen, d. h. der sofort erhaltene sowie der durch Behandeln mit Kali dargestellte Diätherester zusammen 3·7 g.

Das kaliunlösliche Öl wurde mit alkoholischem Kali eine Stunde gekocht, angesäuert und ausgeäthert. Der Ätherrückstand zeigte den Schmelzpunkt 88 bis 90° C. (unkorr.) Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Wasser blieb der Schmelzpunkt bei 97 bis 99° C. (unkorr.) konstant (Triäthersäure).¹ Die Menge der erhaltenen Triäthersäure war 0·8 g.

Durch diesen Versuch in extremis war die Richtigkeit der schon erwähnten Voraussetzung erwiesen und ich konnte nun darangehen, im größeren Maßstabe Diätherester direkt aus Pyrogallocarbonsäureester darzustellen. Dabei zeigte es sich, daß man die Ausbeute an Triätherester noch verringern kann, wenn man den Zusatz von Diazomethan sukzessive vornimmt und den gebildeten Diätherester aus dem Reaktionsgemische durch Behandeln mit Alkohol entfernt.

Hier möge der Versuch angeführt werden, der zum Vergleiche mit dem Monoätherester der Gallussäure ausgeführt wurde. Das Resultat war vollkommen den Voraussetzungen entsprechend, indem unter den gleichen Bedingungen bei der

¹ Will. Ber. XXI. 2024 (1888).

Pyrogallocarbonsäure hauptsächlich Diätherester, bei der Gallussäure hingegen der Hauptmenge nach Triätherester entsteht.

7 g Monomethyläther des Gallussäureesters wurden mit einer Portion Diazomethan (aus $7 \cdot 5 \text{ cm}^3$ Nitrosomethylurethan) in ätherischer Lösung behandelt. Nach dem Verlauf der Reaktion mit einer zweiten Portion Diazomethan wurde das überschüssige Diazomethan und der Äther abdestilliert und der Rückstand zum Kristallisieren gebracht. Der Schmelzpunkt der Kristalle lag nach dem Umkristallisieren aus 50prozentigem Alkohol bei 80 bis 82° C . (unkorr.). Die Methoxylbestimmung der vakuumtrockenen Substanz ergab folgendes Resultat.

0.1951 g Substanz liefern nach Zeisel 0.8078 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3\text{COOCH}_3$
$\text{CH}_3\text{O} \dots$	54.69	54.85

Aus diesem Ester wurde durch Verseifung die entsprechende Triäthersäure dargestellt. Dieselbe zeigte nach dem Umkristallisieren den konstanten Schmelzpunkt von 167 bis 169° C . (unkorr.).

0.2256 g Substanz gaben nach Zeisel 0.7527 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3\text{COOH}$
$\text{CH}_3\text{O} \dots \dots$	44.06	43.86

Dimethylätherpyrogallocarbonsäuremethylester.

2, 3, 4-Trioxybenzol-3, 4-Dimethyläther-1-Carbonsäuremethylester.

17 g Pyrogallocarbonsäuremethylester wurden zweimal mit je aus 17 cm^3 Nitrosomethylurethan dargestelltem Diazomethan behandelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand mit Alkohol angerührt und einige Zeit stehen gelassen. Die hierbei abgeschiedenen Kristalle zeigten den Schmelzpunkt bei 68 bis 71° C . (unkorr.). Die Laugen wurden abgedunstet

und nochmals mit einer Partie Diazomethan behandelt. Nunmehr schied sich etwas Triätherester ölig neben Diätherester ab. Die Trennung geschah hier ebenfalls durch Behandlung mit alkoholischem Kali in der Kälte. Der kaliunlösliche Teil wurde zu Triäthersäure verseift, während der kalilösliche Teil angesäuert und ausgeäthert Diätherester lieferte. Dieser rohe Diätherester wurde aus Alkohol bis zur vollkommenen Reinheit umkristallisiert (Schmelzpunkt 75 bis 78° C. unkor.). Die Analyse der vakuumtrockenen Substanz ergab folgendes Resultat.

- I. 0·2051 g Substanz gaben 0·4248 g Kohlensäure und 0·0956 g Wasser.
 II. 0·2125 g Substanz gaben nach Zeisel 0·7051 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_2(OCH_3)_2 \cdot OH \cdot COOCH_3$
	I	II	
C	56·48	—	56·60
H	5·18	—	5·66
CH ₃ O	—	43·83	43·86

Bei dieser Art der Darstellung wurden aus den 17 g Ester 16·7 g analysenreinen Diätheresters erhalten und nur 0·5 g Triäthersäure. Ein zweiter Versuch ergab aus 45 g 43 g Diätherester.

Es sei auch ein Versuch erwähnt, der mit dem so erhaltenen Diätherester zum Behufe der Darstellung des Acetylderivates angestellt wurde.

2 g Diätherester wurden mit dem gleichen Gewichte Natriumacetat und 12 g Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde gekocht, hierauf das Gemisch in Wasser gegossen. Nach dem Absaugen und Umkristallisieren aus Alkohol zeigte die Verbindung den konstanten Schmelzpunkt von 62 bis 64° C. (unkorr.).

- 0·1989 g vakuumtrockene Substanz gaben nach Zeisel 0·5548 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(OCH_3)_2(OC_2H_5O) \cdot COOCH_3$
CH ₃ O	36·84	36·61

Es ist wohl klar, daß man zur Darstellung des Diätheresters ebenso gut von der Pyrogallocarbonsäure statt vom Ester derselben ausgehen kann, nur würde man eine entsprechend größere Menge Diazomethan anwenden müssen.

Es ist dies aber keineswegs ökonomisch, obwohl die Esterbildung mit Alkohol und Salzsäure bei der Pyrogallocarbonsäure quantitativ lange nicht so glatt verläuft, wie bei der Gallussäure.

Dimethylätherpyrogallocarbonsäure.

2, 3, 4-Trioxybenzol-3, 4-Dimethyläther-1-Carbonsäure.

2 g Diätherester wurden mit zwei Molekülen Kalihydrat in 40 cm^3 Wasser einige Zeit gekocht, dann angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser zeigte die Verbindung den konstanten Schmelzpunkt bei 169 bis 172° C. (unkorr.). Der so erhaltene bei 100° getrocknete Körper gab bei der Methoxybestimmung einen auf Dimethylpyrogallocarbonsäure stimmenden Wert.

0·2116 g Substanz lieferten nach Zeisel 0·5063 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(OCH_3)_2 \cdot OH \cdot COOH$
$CH_3O \dots \dots$	31·60	31·31

Pyrogaloldimethyläther.

1, 2, 3-Trioxybenzol-1, 2-Dimethyläther.

Erhitzt man die oben erwähnte Dimethyläthersäure über ihren Schmelzpunkt bis etwa 200°, so kann eine lebhaft Gasentwicklung beobachtet werden, welche längere Zeit dauert, wobei sich jedoch die entstandene Flüssigkeit schwärzt. Die Gasentwicklung wird nach zwei bis drei Stunden sehr schwach und es destilliert dann im Vakuum der gebildete Diäther wasserhell über. Es bleibt aber immer ein ziemlich bedeutender Rückstand, etwa die Hälfte, in der Retorte zurück, welcher neuerdings erhitzt Kohlensäure und Diäther liefert. Durch ein- oder zweimalige Wiederholung kann man die ganze Menge Diäthersäure in Diäther umwandeln, wobei nur eine geringe

Menge einer braunen Masse nicht überdestilliert. Die Ausbeute an Destillat ist nahezu quantitativ und geht dasselbe im Vakuum innerhalb eines Grades (122 bis 123° C. unkor.) bei 17 *mm* vollkommen über. Das so gewonnene Produkt liefert bei der Analyse die theoretisch geforderten Zahlen.

I. 0·1595 *g* Substanz gaben 0·3635 *g* Kohlensäure und 0·0925 *g* Wasser.

II. 0·1926 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·5830 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6H_3(OCH_3)_2OH$
C	62·15	—	62·33
H	6·44	—	6·49
CH ₃ O . . .	—	39·98	40·25

A. W. Hofmann¹ hatte den Siedepunkt des von ihm untersuchten Pyrogalloldimethyläthers bei gewöhnlichem Druck bei 253° gefunden, der vorliegende Äther siedet unter den gleichen Verhältnissen bei 233 bis 235°. Hierbei ist zu bemerken, daß die bei gewöhnlichem Druck destillierte Verbindung mit der Zeit einen gelblichen Stich bekommt, während die im Vakuum destillierte Flüssigkeit auch nach Wochen rein weiß bleibt.

Rosauer², der den reinen Hofmann'schen Äther in der Hand gehabt hat, fand den Siedepunkt desselben im Vakuum (14 *mm*) bei 140 bis 141° C. (unkorr.). Der neue Dimethyläther ließ sich auch durch eine Kältemischung nicht zum Erstarren bringen, während Hofmann Kristalle beobachtete, deren Schmelzpunkt bei 52° lag. Auch Rosauer konnte den symmetrischen Pyrogalloldimethyläther leicht in Form von Kristallen erhalten, deren Schmelzpunkt er bei 49° fand.

Einen großen Unterschied zeigen die beiden Diäther auch im Verhalten gegenüber Oxydationsmitteln. Während nämlich der Hofmann'sche Diäther beim Behandeln mit Ferrichlorid oder Chromsäuremischung in Coerulignon übergeht, wird der neue

¹ Ber. XII, 1373 (1879).

² Monatshefte für Chemie, XIX, 561 (1898).

Dimethyläther durch Oxydationsmittel nur schmutziggelblich gefärbt und liefert hierbei kein coerulignonähnliches Produkt.

Außer dieser negativen Reaktion sind nun verschiedene Versuche angestellt worden, um den Dimethyläther zu charakterisieren und zugleich seine Isomerie deutlicher erscheinen zu lassen. Vor allem wurde der Benzoylpyrogalloldimethyläther dargestellt. 1 g des Dimethyläthers mit 40 cm^3 Kalilauge (spezifisches Gewicht 1.13) und 5 g Benzoylchlorid geschüttelt, reagierte unter lebhafter Wärmeentwicklung, wobei sich alsbald ein fester Körper ausschied. Die nach dem Absaugen desselben verbleibende Lösung zeigte noch alkalische Reaktion und wurde deshalb neuerlich mit 2 g Benzoylchlorid geschüttelt. Das Filtrat der sich jetzt abscheidenden zweiten Partie war ursprünglich alkalisch, zeigte jedoch sehr bald saure Reaktion und die jetzt ausgeschiedene Masse enthielt bedeutende Mengen Benzoesäure. Die beiden ersten Portionen wurden aus Petroläther umkristallisiert, wobei sich das Benzoylprodukt in langen farblosen Nadeln abschied, deren Schmelzpunkt bei 55 bis 57° C. (unkorr.) lag. Die Schmelzpunkte der beiden Benzoyldimethyläther zeigen also, da das Benzoylprodukt des Hofmann'schen Äthers bei 118° C.¹ schmilzt, einen großen Unterschied.

0.2053 g vakuumtrockene Substanz gab nach Zeisel 0.3774 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OCH_3)_2 O.COC_6H_5$
$CH_3 O \dots \dots \dots$	24.28	24.03

Mit Rücksicht auf diese große Differenz lag die Möglichkeit vor, daß bei der Angabe des Schmelzpunktes von Hofmann eventuell ein Schreib- oder Druckfehler vorliegen könnte. Da dieses Derivat seither von keinem anderen Forscher dargestellt wurde und andererseits der Hofmann'sche Äther jetzt sehr leicht zugänglich ist, unternahm ich es denselben neuerlich zu benzoylieren, um so den Schmelzpunkt der Benzoylverbindung zu kontrollieren. Für die Überlassung einer kleinen Partie des

¹ L. c.

besagten Äthers stattete ich hiemit dem Vereine für chemische Industrie in Frankfurt am Main meinen besten Dank ab. Der Schmelzpunkt dieses Äthers lag bei 51 bis 54° C. (unkorr.). Das nach Schotten-Baumann aus demselben hergestellte Produkt zeigte ein außerordentliches Kristallisationsvermögen und konnte sowohl aus Petroläther als auch aus Alkohol in schönen großen Nadeln erhalten werden. Es zeigte, genau den Angaben entsprechend, einen konstanten Schmelzpunkt bei 118° C. (unkorr.) und ergab die Methoxybestimmung der vakuum-trockenen Substanz die theoretisch geforderte Zahl.

0.2097 g Substanz gaben nach Zeisel 0.3843 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OCH_3)_2O \cdot COC_6H_5$
CH_3O	24.20	24.03

Aus dem reinen Benzoylprodukt des neuen Dimethyläthers wurde derselbe durch Verseifung wieder gewonnen. Der Siedepunkt lag jetzt bei gewöhnlichem Druck bei 233 bis 234° C. (unkorr.), während er im Vakuum (17 mm Druck) bei 124 bis 125° C. (unkorr.) beobachtet werden konnte. Die Coerulignonreaktion war auch jetzt negativ und konnten auch diesmal selbst in der Kältemischung keine Kristalle beobachtet werden.

Ein anderer Versuch mit dem neuen Äther bezweckte seine Überführung in den Pyrogalloltrimethyläther. 1 g des Dimethyläthers wurde in wenig Methylalkohol gelöst, dann 1 g Ätzkali in wässriger Lösung hinzugefügt, hierauf mit 15 g Jodmethyl am Rückflußkühler bis zur neutralen Reaktion erhitzt. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Alkohols wurde das Gemisch mit alkoholischem Kali behandelt und hierauf ausgeäthert. Beim Umkristallisieren aus Alkohol lieferte der Ätherrückstand eine Verbindung vom konstanten Schmelzpunkte von 45° C. (unkorr.), während Will¹ für den Trimethyläther der Pyrogallussäure 47° angibt.

¹ Ber. XXI, 667 (1888).

0·1905 g Substanz gaben nach Zeisel 0·7924 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OCH_3)_3$
CH_3O	54·94	55·35

Ein weiterer Versuch galt der Darstellung des Pikrates. Zu diesem Zwecke wurde der Äther in wenig 50prozentigem Alkohol gelöst und mit einer heiß gesättigten Lösung von Pikrinsäure in demselben Lösungsmittel vermischt. Beim Verdampfen des Alkohols in gelinder Wärme trat eine Trübung ein und beim Erkalten schied sich dann das Pikrat in langen gelben Nadeln ab, welche abgesaugt, mit wenig verdünntem Alkohol nachgewaschen und an der Luft getrocknet wurden. Der Schmelzpunkt der Nadeln lag bei 65 bis 70° C. (unkorr.). Beim Umkristallisieren zersetzten sich dieselben und zeigten die ausgeschiedenen Krystalle nahezu den Schmelzpunkt der Pikrinsäure.

v. Goedicke¹, dessen Vorschriften genau befolgt wurden, hat das Pikrat des Hofmann'schen Äthers dargestellt. Er gibt einen Schmelzpunkt von 53° an, doch ist aus der ganzen Arbeit nicht zu ersehen, ob dieses und die anderen dargestellten Pikrate das Umkristallisieren ohne Zersetzung vertragen. Generell wird angegeben, daß die Verbindungen der Pikrinsäure mit den Phenolen und Ketonen schon bei 100° oder im Exsiccator über Schwefelsäure sich zersetzen.

Meine nächste Aufgabe war nun eine billigere und raschere Methode zur Darstellung der Diäthersäure auszuarbeiten. Gräbe und Martz² haben nun gezeigt, daß die Einwirkung von Dimethylsulfat bei der Gallussäure ganz ähnlich verläuft, wie die des Diazomethans und es hat sich infolgedessen auch hier die Anwendung des Dimethylsulfats am besten empfohlen. Vorläufige Versuche zeigten, daß man zur Darstellung einer Diäthersäure einen größeren Überschuß von Kali und Dimethylsulfat wird anwenden müssen. Andererseits war unter diesen

¹ Ber. XXVI, 3045 (1893).

² Ber. XXXVI, 215 (1903).

Bedingungen die Bildung namhafter Mengen Triäthersäure nicht zu umgehen.

5 g Pyrogallocarbonsäure, in wenig Alkohol gelöst, wurden mit einer wässrigen Lösung von 4 Molekülen Kalihydrat und hierauf mit vier Molekülen Dimethylsulfat versetzt und gut geschüttelt. Nach vollendeter Reaktion ließ ich neuerlich vier Moleküle Kalihydrat und Dimethylsulfat einwirken und kochte endlich das Gemisch eine Stunde am Rückflußkühler. Beim Inswassergießen des erkalteten Reaktionsproduktes schied sich ein Öl aus, welches mit Äther aufgenommen wurde. Der beim Schütteln der ätherischen Lösung mit kalter wässriger Lauge verbleibende unlösliche Anteil erwies sich als Triätherester, indem er beim Verseifen eine Säure vom Schmelzpunkte 97 bis 99° C. (unkorr.), also Triäthersäure lieferte. Der kalilösliche Teil gab beim Ansäuern und Ausäthern einen öligen Rückstand. Derselbe wurde mit verdünnter, wässriger Lauge gekocht, angesäuert und ausgeäthert. Die aus dem Äther erhaltene Substanz konnte aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkristallisiert werden und schied sich dabei in schönen langen Nadeln ab, die den Schmelzpunkt von 167 bis 170° C. (unkorr.) zeigten, folglich Diäthersäure waren. Die Ausbeute an Dimethylpyrogallocarbonsäure betrug etwa 40% der theoretischen. Ein etwas besseres Resultat (50%) läßt sich erzielen, wenn zweimal nur je drei Moleküle Kali und Dimethylsulfat angewendet werden und jedesmal nach vollendeter Reaktion eine halbe Stunde gekocht wird. Die so gewonnene Substanz gab bei 100° getrocknet eine mit der Theorie übereinstimmende Methoxylzahl.

0·1980 g Substanz gaben nach Zeisel 0·4709 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	<u>Gefunden</u>	Berechnet für $C_6H_2(OCH_3)_2 \cdot (OH) \cdot COOH$
CH ₃ O	31·41	31·31

Verringert man den Zusatz von Kali und Dimethylsulfat noch mehr, so bildet sich bereits in namhafter Menge die Monoäthersäure, welche von der Diäthersäure schwer zu trennen ist.

Zum Schluß möchte ich noch einen Versuch erwähnen, der zur besseren Charakterisierung der Dimethyläthergallussäure von Herzig und Pollak¹ dienen sollte. Diese Säure soll bekanntlich mit der Syringasäure stellungsisomer sein und da die Schmelzpunkte beider Substanzen keine große Differenz zeigten, wurde auch der Ester dargestellt, um ihn mit dem Ester der Syringasäure vergleichen zu können.

5·5 g der Dimethyläthergallussäure wurden mit 50 cm³ Methylalkohol versetzt und hierauf die Lösung mit Chlorwasserstoffgas gesättigt. Nach einstündigem Kochen wurde neuerlich mit Chlorwasserstoffgas gesättigt, dann im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit Äther und Wasser aufgenommen. Die ätherische Lösung gab nach dem Waschen mit Kaliumbicarbonat, beim Abdestillieren einen kristallinischen Rückstand, der wiederholt aus Alkohol umkristallisiert den konstanten Schmelzpunkt von 81 bis 83° C. (unkorr.) zeigte. Die Methoxylbestimmung der vakuumtrockenen Substanz stimmte auf die Formel des Dimethyläthergallussäuremethylesters.

0·2061 g Substanz gaben nach Zeisel 0·6975 g Jodsilber.

in 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₆ H ₂ (OCH ₃) ₂ (OH)·COOCH ₃
CH ₃ O	44·70	43·86

Der Versuch hatte nicht den gewünschten Erfolg, da der Schmelzpunkt des Methylesters der Syringasäure nach Körner bei 83·5° liegt. Übrigens ist sehr bald nachdem der Ester erhalten wurde, durch die Publikation von Graebe und Martz² bekannt geworden, daß auch Körner diesen isomeren Ester dargestellt, aber nicht beschrieben hat.

Immerhin soll aber noch bemerkt werden, daß der reine analysierte Ester beim Verseifen die Diäthersäure vom Schmelzpunkte 189 bis 192° C. liefert, während Syringasäure bei 202° C. schmilzt.

¹ Monatshefte für Chemie. XXIII, 704 (1902).

² Ber. XXXVI, 215 (1903).