

Über die isomeren Pyrogalloläther

(III. Mitteilung)

von

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

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

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1904.)

In der zweiten Abhandlung¹ haben wir die Darstellung des Pyrogallolmonomethyläthers von der Stellung 1 aus Pyrogallolmonomethyläthercarbonsäure beschrieben und haben betont, daß die Ausbeute an dieser Säure sehr schlecht ist und daß infolgedessen diese Darstellungsweise für den Pyrogalloläther sich nicht eignet. Das weitere Studium dieser Verbindung mußten wir uns für den Moment vorbehalten, als es uns gelingen sollte, entweder eine bessere Methode für die Darstellung der Monoäthersäure oder des Pyrogallolmonomethyläthers selbst ausfindig zu machen.

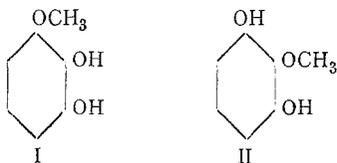
Man konnte daran denken, letztere Verbindung aus dem Pyrogallol direkt zu bekommen, zumal schon Benedikt² bei der Äthylierung mit der theoretischen Menge von Kali und Jodäthyl den Pyrogallolmonoäthyläther erhalten hat. Dabei liegt aber folgende Erwägung sehr nahe. Das Verhalten der Gallussäure und der Pyrogallocarbonsäure gegen Diazomethan sowie gegen Kali und Dimethylsulfat hat gezeigt, daß zwar die paraständige Hydroxylgruppe bevorzugt erscheint, daß aber auch die Hydroxylgruppe in der Metastellung sterisch nicht

¹ Monatshefte für Chemie, XXV.

² Berl. Ber., IX, 125 (1876).

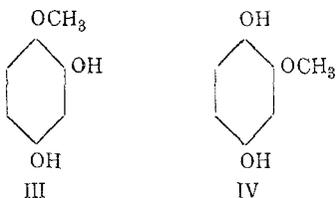
behindert wird. Diese zum Carboxylreste metaständige Gruppe befindet sich im Falle der Pyrogallolcarbonsäure zwischen zwei anderen Hydroxylresten, was die leichte Ätherifizierbarkeit um so merkwürdiger erscheinen läßt.

Das gleiche Verhalten bei der Alkylierung des Pyrogallols mit Kali und Jodmethyl vorausgesetzt, mußte man also bei Anwendung nur eines Molekels Kali die gleichzeitige Bildung beider isomerer Monomethyläther von der Stellung 1 respektive 2 der Methoxylgruppe (I und II) erwarten.

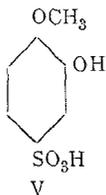


Wie unsere Versuche ergeben haben, ist dies in der Tat der Fall und wir konnten diese beiden Äther in Form der Acetylprodukte voneinander trennen, die Acetylderivate verseifen und so die freien Monomethyläther charakterisieren. Die eine der dargestellten Verbindungen erwies sich als identisch mit dem von uns aus Pyrogallomonomethyläthercarbonsäure dargestellten Körper, während die andere den bisher noch nicht bekannten Monomethyläther von der Stellung 2 darstellt. Wir haben schon in der zweiten Abhandlung erwähnt, daß der von Hoffmann-La Roche¹ beschriebene Pyrogallolmonomethyläther von dem Äther I verschieden sein muß. Es blieb aber immerhin die Möglichkeit der Identität mit dem Äther der Formel II. Unsere Beobachtungen sprechen nun aber auch dagegen und es dürfte daher in der Substanz von Hoffmann-La Roche überhaupt gar kein Pyrogallolderivat vorliegen. Mit Rücksicht darauf, daß das Ausgangsmaterial für diese Verbindung eine Guajakolmonosulfosäure war, liegt also, nachdem ein Pyrogallolmonomethyläther ausgeschlossen ist, nur die Möglichkeit eines Oxyhydrochinonderivates vor (III oder IV).

¹ Chem. Centralbl., 1900, II, 459.



Nach den vorliegenden Daten kann der Körper von Hoffmann-La Roche mit dem von Will¹ beschriebenen Äther IV nicht als identisch bezeichnet werden. Es bleibt also für die erstere Verbindung nur mehr die Formel des noch nicht bekannten Monoäthers III und demzufolge auch für die Guajakolsulfosäure die entsprechende Stellung (V).



Diese Stellung der Sulfogruppe ist übrigens im vorhinein weit wahrscheinlicher als die von Hoffmann-La Roche angenommene Orthostellung.

Die beiden von uns dargestellten Pyrogallolmonomethyläther liefern, in wässriger Lösung mit Eisenchlorid oxydiert, braune bis dunkelschwarze amorphe Niederschläge, deren genaue Untersuchung wir uns vorbehalten. Aus diesen Substanzen konnten wir bisher kein kristallisiertes Derivat erhalten, auch war es uns nicht möglich, durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf das Oxydationsprodukt des Äthers von der Stellung I Hexaoxydiphenyl darzustellen. Um so interessanter dürfte sich das Studium der Autoxydation dieser Stoffe gestalten, welches wir nach dem Vorgange von Harries² zu unternehmen gedenken. In dieser Richtung läßt sich schon heute folgendes bemerken. Nimmt man als Maß für die Autoxydation die Verfärbung in alkalischer Lösung, so kann man

¹ Berl. Ber., XXI, 606 (1888).

² Berl. Ber., XXXV, 2954 (1902).

behaupten, daß die beiden nunmehr bekannten Dimethyläther nicht autoxydabel sind, da ihre alkalischen Lösungen auch nach einigen Tagen keine merkliche Verfärbung zeigen. Mit Oxydationsmitteln unterscheiden sich bekanntlich die beiden Diäther in der Art, daß der Hofmann'sche ($\text{OCH}_3^1 \cdot \text{OH}^2 \cdot \text{OCH}_3^3$) Coerulignon liefert, während der von uns dargestellte ($\text{OCH}_3^1 \cdot \text{OCH}_3^2 \cdot \text{OH}^3$) kein ähnliches Produkt beobachten läßt.

Der Monoäther von der Stellung 1 der OCH_3 -Gruppe löst sich in Alkali mit gelber bis braungelber Färbung und die Lösung verfärbt sich momentan. Der andere Monomethyläther ($\text{OH}^1 \cdot \text{OCH}_3^2 \cdot \text{OH}^3$) löst sich mit violetter Farbe in Alkali. Die Farbe verschwindet nach einigen Minuten und macht einer reingelben Nuance Platz, welche dann ziemlich resistent ist. In konzentrierter Lösung war aber immerhin nach Tagen eine Verfärbung wahrnehmbar. Mit Eisenchlorid reagieren, wie bereits bemerkt, beide Monoäther, ob in gleichem Sinne bleibt vorläufig unentschieden. Für die Autoxydation scheint also jedenfalls die Anwesenheit der beiden freien Hydroxylgruppen 1 und 2 notwendig.

Durch die nunmehr in der Richtung der Alkylierung des Pyrogallols und dessen Carbonsäuren abgeschlossene Untersuchung hat es sich gezeigt, daß in allen Fällen die Metastellung zur Carboxylgruppe sich gerade so leicht alkylieren läßt, wie der paraständige Hydroxylrest und daß auch keine sterische Behinderung durch zwei orthoständige Hydroxylgruppen nachweisbar ist. Die zum Carboxyl orthoständige Hydroxylgruppe läßt sich hingegen nur außerordentlich viel schwieriger alkylieren.

Weiterhin konnten wir alle theoretisch möglichen Methyläther des Pyrogallols darstellen und wir hoffen, daß sich noch manches interessante Resultat beim Studium der Oxydationsvorgänge wird erlangen lassen.

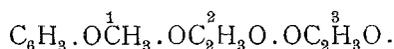
Partielle Methylierung des Pyrogallols.

50 g Pyrogallol wurden mit 18 g Kali und 80 g Jodmethyl in alkoholischer Lösung durch 10 Stunden gekocht. Der Alkohol wurde abdestilliert, das Reaktionsprodukt in Wasser

gelöst, etwas angesäuert und dann mit Äther so gut als es geht erschöpft. Der ätherische Extrakt, mit schwefliger Säure und dann mit Wasser gewaschen, hinterläßt nach dem Abdestillieren ein dickes Liquidum, welches bei 100° im Vakuum getrocknet und dann einer fraktionierten Destillation unterworfen wird. Bei den ersten Destillationen wurden die höchst siedenden Fraktionen sehr rasch fest und als unverändertes Pyrogallol erkannt. Auf diesem Wege konnte das Pyrogallol bis auf sehr geringe Mengen entfernt werden. Die niederer siedenden Partien erwiesen sich als Gemische der beiden Monoäther und der Diäther. Zum Behufe der Trennung wurden dieselben in üblicher Weise acetyliert. Die Acetyl-derivate der Diäther sind ölig, während die acetylierten Monoäther kristallinisch erstarren. Durch Absaugen und Nachwaschen mit Wasser konnte das kristallinische Gemisch beider Diacetylmonomethyl-derivate gewonnen werden. Letztere lassen sich dann sehr leicht durch Umkristallisieren aus Alkohol voneinander trennen und genau charakterisieren. Die Differenz in Bezug auf die Löslichkeit in Alkohol ist so groß, daß diese Trennung nahezu quantitativ ausgeführt werden konnte.

Der in Alkohol schwer lösliche Anteil zeigte einen Schmelzpunkt 91 bis 93° C. (unkorr.) und erwies sich als identisch mit dem von uns bereits beschriebenen

Pyrogalloldiacetylmonomethyläther



Wir haben diese Verbindung aus Alkohol auch in meßbaren Kristallen erhalten und Herr Hofrat v. Lang hatte die Güte, die Bestimmung derselben zu übernehmen, wofür wir ihm unseren besten Dank abstatten. Er teilt uns folgendes mit:

Kristallsystem: Triklinisch

$$a : b : c = 0.7546 : 1 : 0.7349$$

$$bc = 102^\circ 14'$$

$$ca = 99 \quad 52$$

$$ab = 116 \quad 35$$

Beobachtete Formen: 100, 010, 001, $1\bar{1}0$, $0\bar{1}1$.

	Berechnet	Gemessen
$\left\{ \begin{array}{l} 010.100 = \\ 100.1\bar{1}0 \\ 1\bar{1}0.0\bar{1}0 \end{array} \right.$		*59° 50'
		*46 48
	73° 22'	
$\left\{ \begin{array}{l} 010.001 \\ 001.0\bar{1}1 \\ 0\bar{1}1.0\bar{1}0 \end{array} \right.$	70 54	70 56
		*46 9
	62 57	62 30
100.001		*72 18
100.0 $\bar{1}1$	95 32	96 18
001.1 $\bar{1}0$		*86 30
0 $\bar{1}1$.1 $\bar{1}0$	73 59	73 15

Die Kristalle sind tafelförmig durch das Vorherrschen der Fläche $1\bar{1}0$ und bestehen meist aus zwei Individuen in Zwillingstellung: Zwillingsachse senkrecht zur Fläche 010.

Auf Fläche $1\bar{1}0$ ist eine optische Achse zu sehen.

Der Schmelzpunkt der schön ausgebildeten Kristalle lag bei 90 bis 93° C. (unkorr.) und der Mischschmelzpunkt mit dem Präparate aus der Monoäthersäure wurde bei 91 bis 93° C. (unkorr.) beobachtet. Dieses

Acetylprodukt wurde auf dem Wasserbade mit einer Schwefelsäure von dem Verhältnisse 1 H_2SO_4 : 4 H_2O verseift. Das Reaktionsprodukt, mit Äther¹ erschöpft, gibt an denselben einen Körper ab, der bei 163 bis 164° C. (unkorr.) bei 48 mm Druck siedet, wobei das Destillat nach einiger Zeit erstarrt. Diese kristallinisch erstarrte Masse, auf eine Tonplatte aufgestrichen und getrocknet, zeigte den Schmelzpunkt von 38 bis 41° C. (unkorr.). Bei unserem aus der Monoäthersäure dargestellten Präparat hatten wir 37 bis 40° C. beobachtet.

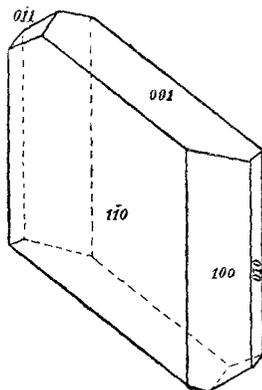


Fig. 1.

¹ Der hierzu verwendete Äther muß vorher gereinigt und frisch destilliert werden. Nicht reiner Äther bewirkt Braunfärbung, so daß das Reaktionsprodukt einen dunklen, schmierigen Rückstand bei der Destillation zurückläßt.

Die letzten Laugen der alkoholischen Lösung der Acetyl-derivate enthalten einen wesentlich tiefer schmelzenden Körper und durch wiederholtes Umkristallisieren konnten wir den Schmelzpunkt konstant bei 51 bis 54° C. (unkorr.) bestimmen. Auch hier hat Herr Hofrat v. Lang die Messung der aus Alkohol gewonnenen, schön ausgebildeten Kristalle gütigst übernommen. Er teilt uns hierüber folgendes mit:

Kristallsystem monoklinisch

$$a:b:c = 1.0156:1:2.1296$$

$$ac = 100^\circ 48.5'$$

Beobachtete Formen: 001, 110, 011, 111, $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$.

	Gemessen	Beobachtet
110.1 $\bar{1}\bar{0}$ =		*89° 18'
{ 001.111 =		*64 40
111.110	17° 42'	
110.11 $\bar{1}$	19 11	19 9
11 $\bar{1}$.00 $\bar{1}$	78 27	78 28
001.110		*82 22
{ 001.011	64 27	64 26
{ 011.01 $\bar{1}$	51 6	
110.011	46 15	
110.01 $\bar{1}$	54 48	54 44
110.1 $\bar{1}\bar{1}$	86 43	86 58
{ 011.111	40 16	40 14
{ 111.1 $\bar{1}\bar{1}$	92 52	
{ 1 $\bar{1}\bar{1}$.0 $\bar{1}\bar{1}$	46 52	
111.1 $\bar{1}\bar{1}$	88 2	
11 $\bar{1}$.1 $\bar{1}\bar{1}$	79 44	

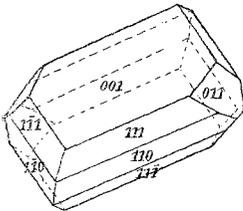
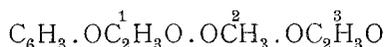


Fig. 2.

Die Kristalle haben durch das Vorherrschen der Fläche 001 einen tafelförmigen Habitus; auf dieser Fläche ist eine optische Achse zu sehen, die Ebene der optischen Achse fällt daher mit der Symmetrieebene zusammen.

Wie die folgende Analyse im Zusammenhange mit dem Schmelzpunkte zeigt, liegt hier die isomere Verbindung



vor.

0·2336 g vakuumtrockene Substanz lieferten nach Zeisel 0·2421 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O})_2(\text{OCH}_3)$
CH_3O	13·68	13·83

Die Verseifung dieses Acetylderivates geschah genau so, wie oben bereits beschrieben. Das Verseifungsprodukt siedet bei 154 bis 155° C. (unkorr.) unter einem Druck von 24 mm und das Destillat zeigte, nach dem Erstarren auf eine Tonplatte gestrichen, den Schmelzpunkt von 76 bis 82° C. (unkorr.). Der Körper läßt sich aus Benzol umkristallisieren und zeigt dann den konstanten Schmelzpunkt bei 85 bis 87° C. (unkorr.)

0·2140 g vakuumtrockene Substanz gaben nach Zeisel 0·3622 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{OCH}_3$
CH_3O	22·34	22·14

Die Ausbeute bei der Verseifung war in beiden Fällen zirka 80% der theoretisch geforderten.

Was aber die Ausbeute an den Acetylprodukten betrifft, so haben wir nach Abscheidung der Hauptmenge des Pyrogallols aus 100 g Pyrogallol 52 g öliges Alkylierungsprodukt erhalten. Dieses Öl acetyliert lieferte nach dem Absaugen der öligen Acetylderivate 44 g kristallinische Substanz. Aus dieser konnten 16 g reines Acetylprodukt vom Schmelzpunkt 90 bis 93° C., 15 g reines Produkt vom Schmelzpunkt 51 bis 54° C. und 6 g von dem Gemische beider Substanzen gewonnen werden. Der Rest geht auf unvermeidliche Verluste und ölige Acetylderivate.

Durch die Beobachtungen von Hofmann und uns ist es ermittelt worden, daß die beiden isomeren Dimethyläther ölige

Acetylverbindungen liefern und diese werden wohl auch in unserem Falle vorliegen. Da es nun aber nach dem oben Gesagten sehr wahrscheinlich ist, daß beide isomeren Dimethyläther entstehen und andererseits eine Methode zur Trennung dieser Verbindungen bis jetzt nicht vorhanden ist, haben wir die Aufarbeitung dieser öligen Produkte unterlassen, um so mehr, als wir ja heute im Besitze bequemer Methoden zur Darstellung der reinen Diäther sind.

Die Diäther reichern sich bei der fraktionierten Destillation in der niederst siedenden Partie an und es ist infolgedessen immer von Vorteil, wenn diese Fraktion möglichst gut abgetrennt wird, weil die öligen Acetylprodukte die Ausscheidung der kristallinischen zum mindesten verzögern. Je weniger Diäther in den mittleren, von den pyrogallohaltigen hochsiedenden Anteilen getrennten Fraktionen vorhanden ist, desto leichter und quantitativ befriedigender gestaltet sich die Aufarbeitung der Diacetylmonomethylderivate.