

Notiz über das Diäthoxychinon

von

J. Pollak und J. Goldstein.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. November 1907.)

Zum Zwecke der Durchführung anderweitiger Versuche war die Darstellung eines nitrierten Pyrogalloltrialkyläthers erforderlich. Bei den diesbezüglichen Arbeiten wurden nun Beobachtungen gemacht, die von den in der Literatur beschriebenen zum Teil etwas abweichend sind und deshalb kurz mitgeteilt werden sollen. Will¹ erhielt bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Pyrogalloltrimethyläther stets neben der Nitroverbindung Dimethoxychinon. Schiffer² hingegen führte den Pyrogalloltriäthyläther ebenso wie die Triäthylgallussäure in den Nitropyrogalloltriäthyläther über, ohne die Bildung eines Chinons zu beobachten. Die Erklärung dieses verschiedenen Verhaltens konnte vielleicht in den Versuchsbedingungen liegen. Will übergießt nämlich den Pyrogalloltrimethyläther mit konzentrierter Salpetersäure vom spez. Gew. 1·205, Schiffer hingegen trägt die Triäthylgallussäure in eine Mischung von Salpetersäure (spez. Gew. 1·48) und von drei Volumen Eisessig ein, beziehungsweise versetzt nach dem Vorgange von Weselsky und Benedikt³ die Lösung des Triäthylpyrogallols in Eisessig mit Salpetersäure, die ebenfalls mit Eisessig bereits verdünnt ist.

Wir haben nun den Pyrogalloltrimethyläther auch nach dem Verfahren von Schiffer nitriert in der Erwartung, hiebei kein

¹ Berl. Ber., 21, 608 (1888).

² Berl. Ber., 25, 722 (1892).

³ Monatshefte für Chemie, 2, 217 (1881).

Chinon zu erhalten. Es bildete sich aber stets neben dem Nitroderivate das Dimethoxychinon in bedeutender Menge, sowohl bei Einhaltung der von Schiffer als auch der von Weselsky und Benedikt angegebenen Versuchsbedingungen, wie dies nachfolgende Daten zeigen mögen.

I. 5 g Pyrogalloltrimethyläther werden in eine Mischung von 7 cm^3 Salpetersäure (spez. Gew. 1·48) und 21 cm^3 Eisessig eingetragen und liefern hiebei neben 1·5 g Nitrokörper 3·2 g Dimethoxychinon.

II. 5 g Pyrogalloltrimethyläther in 15 cm^3 Eisessig gelöst, liefern beim Versetzen mit einer Mischung von 10 cm^3 Salpetersäure (spez. Gew. 1·32) und 20 cm^3 Eisessig neben 1·5 g Nitrokörper 3 g Dimethoxychinon.

Nach diesen Resultaten schien das Ergebnis der Versuche Schiffer's beim Triäthyläther umso auffälliger. Wir konnten uns jedoch alsbald überzeugen, daß beim Pyrogalloltriäthyläther tatsächlich bei genauem Einhalten der von Schiffer für die Nitrierung der Triäthylgallussäure angegebenen Versuchsbedingungen ausschließlich und in guter Ausbeute der Nitrokörper entsteht. Das Chinon konnte hiebei nicht einmal durch die empfindliche Farbenreaktion mit Kalilauge nachgewiesen werden. Sobald die Nitrierung jedoch etwas abweichend vorgenommen wurde, bildete sich stets Diäthoxychinon als Nebenprodukt. So ergaben beispielsweise nach dem Verfahren von Weselsky und Benedikt ausgeführte Versuche stets Diäthoxychinon in ziemlich beträchtlicher Menge neben dem als Hauptprodukt entstehenden Nitrokörper, wie dies nachfolgende Zahlen, die einer großen Versuchsreihe entnommen sind, zeigen.

I. 5 g Pyrogalloltriäthyläther in 10 cm^3 Eisessig gelöst, liefern beim Versetzen mit einer Mischung von 7 cm^3 Salpetersäure (spez. Gew. 1·32) und 10 cm^3 Eisessig neben 2·5 g Nitrokörper 0·5 g Diäthoxychinon.

II. 5 g Pyrogalloltriäthyläther in 10 cm^3 Eisessig gelöst, liefern beim Versetzen mit einer Mischung von 6 cm^3 Salpetersäure (spez. Gew. 1·32) und 10 cm^3 Eisessig neben 2·1 g Nitrokörper 0·8 g Diäthoxychinon.

Bei Nitrierungen nach diesem Verfahren, die Schiffer auch vorgenommen hat, scheint er die Entstehung des Chinons, dessen Quantität übrigens von den Mengenverhältnissen sehr abhängig ist, übersehen zu haben. — Jedenfalls zeigen die angeführten Versuche, daß das Verhalten des Trimethyl-

respektive Triäthyläthers des Pyrogallols nur graduell verschieden ist. Während der Trimethyläther neben der Nitrierung stets eine Oxydation erfährt, gibt es Bedingungen, unter denen der Triäthyläther nur nitriert wird, zumeist erfährt er aber neben der Nitrierung, wenn auch bloß in untergeordneter Menge, Oxydation.

Diese Versuche waren bereits abgeschlossen, als wir aus der Dissertation von Hess (Genf 1904) entnehmen konnten, daß auch dieser Autor beim Übergießen von Pyrogalloltriäthyläther mit Salpetersäure Spuren von Diäthoxychinon beobachtete.

Das Diäthoxychinon hatten bereits vor einiger Zeit Weidel und Pollak¹ auf anderem Wege, nämlich durch Oxydation des 3,5-Diäthoxy-4-Aminophenolchlorhydrates mit Eisenchlorid dargestellt. Es bildete sich jedoch dabei nur in geringer Ausbeute und konnte folglich nur der Äthoxylbestimmung unterworfen werden. Da dasselbe sich bei den soeben besprochenen Versuchen in größerer Menge gebildet hatte, unterzogen wir es einer genaueren Untersuchung. Es wurde durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt, wobei es sich in Form breiter, gelber Kristallnadeln abschied — die auch aus Chloroform umkristallisierbar waren — und den konstanten Schmelzpunkt 124 bis 126° C. (unkorr.) zeigten.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz lieferte mit der Formel übereinstimmende Zahlen.

- I. 0·2205 g Substanz geben 0·4952 g Kohlensäure und 0·1200 g Wasser.
 II. 0·1690 g Substanz geben nach Zeisel 0·4008 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6H_2O_2(OC_2H_5)_2$
C	61·24	—	61·22
H	6·04	—	6·12
OC ₂ H ₅	—	45·51	45·91

¹ Monatshefte für Chemie, 21, 34 (1900).

Die Löslichkeit dieses, sowie des Dimethoxychinons in Alkali legte die Vermutung nahe, daß es sich hierbei um ähnliche Anlagerungsprodukte handeln könne, wie solche Binz und Walter¹ aus Indigcarmin darstellen konnten. Versuche, diese Hypothese durch Isolierung der Alkaliverbindung zu bestätigen, blieben vorläufig erfolglos. Ebenso gelang es auch nicht, das Chinon nach dem Verfahren von Thiele in ein Derivat des Pentaoxybenzols zu überführen.

¹ Chem. Industrie, 26, 248 (1903).
