

Chlor- und Brompyrogalloläther

(XXXIII. Mitteilung über Bromphenole)

Von

Moritz Kohn und Elisabeth Gurewitsch

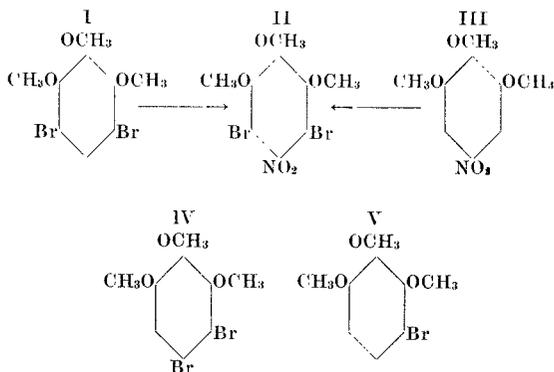
Aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. März 1928)

In der XII. Mitteilung über Bromphenole ist von M. K o h n und S. G r ü n ¹ der bei der vorsichtigen Bromierung des Pyrogalloltrimethyläthers mit zwei Molen Brom in Tetrachlorkohlenstofflösung entstehende flüssige, bei 294–296° siedende Dibrompyrogalloltrimethyläther als der 4, 6-Dibrompyrogalloltrimethyläther (I) aufgefaßt worden.

Durch Nitrierung des genannten Dibrompyrogalloltrimethyläthers wurde ein bei 110° schmelzender Dibromnitro-pyrogalloltrimethyläther, das 1, 2, 3-Trimethoxy-4, 6-Dibrom-5-Nitrobenzol (II), erhalten.

Wir sind jetzt in der Lage, mitzuteilen, daß die von M. K o h n und S. G r ü n gemachten Annahmen sich als richtig erwiesen haben. Denn man erhält beim Übergießen des 5-Nitropyrogalloltrimethyläthers (III) mit überschüssigem Brom einen Dibrommonitropyrogalloltrimethyläther vom F. P. 114°, der auf Grund seiner Bildungsweise nur das 1, 2, 3-Trimethoxy-4, 6-Dibrom-5-Nitrobenzol (II) sein kann.



Wohl haben den Schmelzpunkt seinerzeit M. K o h n und S. G r ü n mit 110° angegeben; wir aber haben jedoch an dem im hiesigen Laboratorium vorhandenen, noch von der Darstellung von M. K o h n und S. G r ü n herrührenden Präparat nach neuerlichem Umkristallisieren ebenfalls den F. P. 114° gefunden; auch

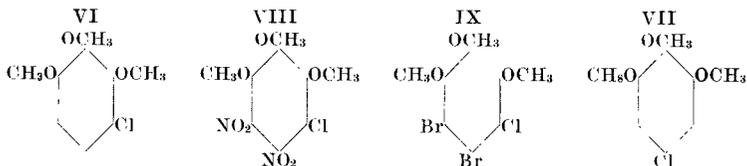
¹ Monatshefte f. Chemie 46, 75 f. (1925).

der Mischschmelzpunkt beider Präparate lieferte keine Depression.

Überdies konnten wir, da das von M. Kohn und S. Grün dargestellte Präparat seinerzeit durch Herrn Dr. C. Hlawatsch kristallographisch untersucht worden ist, den von uns dargestellten Dibrommononitropyrogallooltrimethyläther durch Herrn Dr. Hlawatsch mit dem Kohn-Grünschen Präparat in kristallographischer Hinsicht vergleichen lassen. Auch dabei hat sich die vollständige Identität beider Substanzen ergeben. Bei der vorsichtigen Bromierung des Pyrogallooltrimethyläthers mit zwei Molen Brom in Tetrachlorkohlenstofflösung treten somit die beiden Bromatome in die Stellungen 4, 6 (I).

Schon Will², der Entdecker des 5-Nitropyrogallooltrimethyläthers, hatte vor vielen Jahren seine Bromierung vorgenommen. Er beschreibt einen dabei entstehenden Nitromonobrompyrogallooltrimethyläther, das 1, 2, 3-Trimethoxy-4-Brom-5-Nitrobenzol vom F. P. 92°. Offenbar ist Will's Bromierung eine wesentlich gemäßigte gewesen als die unsere.

Der zweite isomere, ebenfalls in der XII. Mitteilung beschriebene, bei 308—313° siedende Dibrompyrogallooltrimethyläther muß demnach die 4, 5-Dibromverbindung (IV) sein.

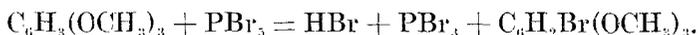


Aus diesem Ergebnis hat sich weiterhin die Stellung des Bromatoms in dem von M. Kohn und S. Grün ebenfalls beschriebenen Monobrompyrogallooltrimethyläther vom Siedepunkt 265° ermitteln lassen. Da der Kohn-Grünsche Monobrompyrogallooltrimethyläther bei weiterer Bromierung, wie der XII. Mitteilung zu entnehmen ist, den niedriger siedenden Dibrompyrogallooltrimethyläther, also die 4, 6-Dibromverbindung liefert, kann der M. Kohn-Grünsche Monobrompyrogallooltrimethyläther nur das 4-Bromderivat, das 1, 2, 3-Trimethoxy-4-Brombenzol (V), sein.

Übrigens müssen wir bemerken, daß die Darstellung des Monobrompyrogallooltrimethyläthers (V), die nach den Angaben von M. Kohn und S. Grün durch Bromierung mit Chinolinsulfatdibromid vorgenommen wird, von uns durch ein wesentlich besseres und rascher durchführbareres Verfahren ersetzt worden ist.

² Berl. Ber. 27, 612.

Unsere Methode besteht darin, daß man ein Mol Phosphor-pentabromid auf ein Mol Pyrogalloltrimethyläther bei Wasserbadtemperatur ohne Anwendung eines Verdünnungsmittels wirken läßt:



Dieses günstige Ergebnis hat uns veranlaßt, auch die Einwirkung des Phosphor-pentachlorids auf den Pyrogalloltrimethyläther zu versuchen. Auf diese Weise wurde ein flüssiger, bei 252–256° unter Atmosphärendruck unzersetzt destillierender Monochlorpyrogalloltrimethyläther erhalten.

Die Einwirkung des Phosphor-pentachlorids ist demnach in der gleichen Weise verlaufen wie die des Phosphor-pentabromids. Auf Grund dieser Bildung des Chloräthers wird man ihn als die 4-Chlorverbindung (VI) betrachten müssen.

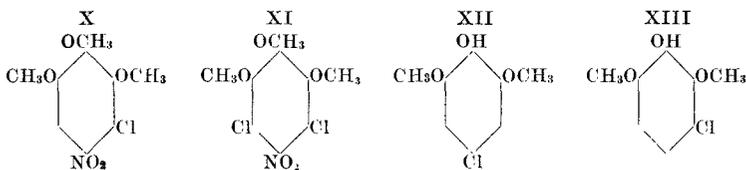
Daß hier wirklich die 4-Chlorverbindung vorliegt, steht übrigens außer jedem Zweifel. Denn unser Chloräther ist identisch mit dem von Gräbe und Suter² durch Methylierung aus dem 4-Chlorpyrogallol wie auch durch Diazotierung aus dem 4-Aminopyrogalloltrimethyläther und Ersatz der Aminogruppe durch Halogen erhaltenen 4-Chlorpyrogalloltrimethyläther. Unser Chlorpyrogalloltrimethyläther ist hingegen verschieden vom 5-Chlorpyrogalloltrimethyläther (VII), den Gräbe und Suter durch Diazotieren des 5-Aminopyrogalloltrimethyläthers und Behandlung der Diazoverbindung nach Sandmayer erhalten und genau beschrieben haben. Der Gräbe-Suter'sche 5-Chloräther (VII) ist ein fester, bei 72° schmelzender Körper, während unser Chlorpyrogalloltrimethyläther (VI) flüssig ist.

Im Hinblick auf den symmetrischen Bau des Moleküls bei der 5-Chlorverbindung (VII) ist es übrigens auch von vornherein wahrscheinlich, daß sie höher schmilzt als die asymmetrisch konstituierte 4-Chlorverbindung (VI). Bei der Nitrierung mit rauchender Salpetersäure liefert der 4-Chlorpyrogalloltrimethyläther ein Dinitroderivat, das 1,2,3-Trimethoxy-4-Chlor-5,6-Dinitrobenzol (VIII).

Beim Übergießen des 4-Chlorpyrogalloltrimethyläthers mit überschüssigem Brom entsteht der 4-Chlor-5,6-Dibrompyrogalloltrimethyläther (IX).

Wir haben für das Dinitroderivat (VIII) auch noch einen anderen Weg der Darstellung gefunden. Wenn man Wills Nitropyrogalloltrimethyläther mit Chlorgas bei Wasserbadwärme behandelt, so gelingt es, nur ein Chloratom einzuführen; es wird der 4-Chlor-5-Nitropyrogalloltrimethyläther (X) gebildet und die Nitrierung des letzteren mit rauchender Salpetersäure führt wiederum zum 4-Chlor-5,6-Dinitropyrogalloltrimethyläther (VIII).

² Annalen 340, 229.



Wenn man jedoch überschüssiges Chlorgas bei Wasserbadtemperatur auf den Willischen 5-Nitropyrogalloltrimethyläther (III) in Gegenwart von Eisen als Katalysator wirken läßt, so gelingt es, auch ein zweites Chloratom einzuführen und man erhält den Dichlormononitropyrogalloltrimethyläther vom Schmelzpunkt 104°, das 1, 2, 3-Trimethoxy-4, 6-Dichlor-5-Nitrobenzol (XI). Der symmetrische Pyrogalloldimethyläther reagiert auch mit Sulfurylchlorid.

Es entwickelt sich Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd und es entsteht ein Monochlorpyrogalloldimethyläther.



Die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf die Phenole ist namentlich von den italienischen Chemikern Peratoner und Genco⁴ eingehend untersucht worden. Ihre Arbeiten haben ergeben, daß zunächst ein zum phenolischen Hydroxyl *p*-ständiges Wasserstoffatom bei der Sulfurylchloridreaktion durch Chlor vertreten wird.

Wir mußten daher erwarten, daß der bei der Behandlung des symmetrischen Pyrogalloldimethyläthers mit Sulfurylchlorid gebildete Körper das 1, 3-Dimethoxy-2-oxy-5-Chlorbenzol (XII) sein wird.

Wäre diese Auffassung die richtige, so müßte bei der Methylierung der von Gräbe und Suter entdeckte kristallisierte 5-Chlorpyrogalloltrimethyläther (VII) erhalten werden. Man erhält aber bei der Methylierung den früher beschriebenen flüssigen 4-Chlorpyrogalloltrimethyläther (VI).

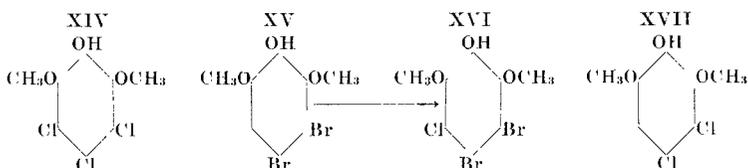
Dieses Ergebnis ist noch dadurch weiter bestätigt worden, daß der auf dem oben angegebenen Wege, ausgehend vom symmetrischen Pyrogalloldimethyläther gewinnbare Chlorpyrogalloltrimethyläther bei der Nitrierung mit rauchender Salpetersäure den schon früher erwähnten 4-Chlor-5, 6-Dinitropyrogalloltrimethyläther (VIII) liefert.

Es kann somit keinem Zweifel unterliegen, daß bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf den symmetrischen Pyrogalloldimethyläther das 1, 3-Dimethoxy-2-oxy-4-Chlorbenzol (XIII) entsteht.

Der orientierende Einfluß des phenolischen Hydroxyls tritt zurück gegenüber dem orientierenden Einfluß der beiden Methoxyle. Letzterer ist offenbar so stark, daß er den neu eintretenden Substituenten, das Chloratom, zwingt, die *m*-Stellung zum Hydroxyl aufzusuchen.

⁴ Gaz. chim. ital. 28, I, 197 f.

Die Einwirkung dreier Mole Chlor auf eine Tetrachlorkohlenstofflösung des symmetrischen Pyrogalloldimethyläthers ergibt den Trichlorpyrogalloldimethyläther, das 1,3-Dimethoxy-2-oxy-4,5,6-Trichlorbenzol (XIV). Die Einwirkung eines Moles Chlor auf den in der XII. Mitteilung beschriebenen Dibrompyrogalloldimethyläther vom F. P. 75° (XV) ergibt den Chlor-dibrompyrogalloldimethyläther, das 1,3-Dimethoxy-2-oxy-4,5-Dibrom-6-Chlorbenzol (XVI).



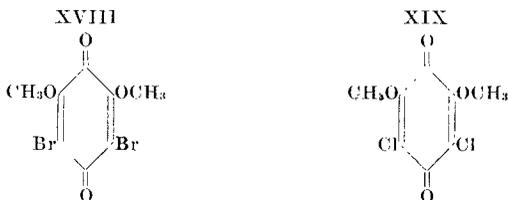
Für den kristallisierten Dibrompyrogalloldimethyläther (XV), welcher bei der Bromierung des symmetrischen Pyrogalloldimethyläthers mit zwei Molen Brom nach den Angaben der XII. Mitteilung⁵ in Tetrachlorkohlenstofflösung entsteht, ist, da er bei der Methylierung den 4,5-Dibrompyrogalloltrimethyläther (IV) liefert, die Stellung 4,5 für die Bromatome einwandfrei bewiesen.

Man würde demnach dem in der gleichen Weise bereiteten Dichlorpyrogalloldimethyläther ebenfalls die analoge Struktur, also die der 4,5-Dichlorverbindung (XVII), zuschreiben müssen.

Der in der Arbeit von M. Kohn und S. Grün beschriebene Tribrompyrogalloldimethyläther wurde von uns zu oxydieren versucht. Wir haben verschiedene Oxydationsmittel verwendet. Von rauchender Salpetersäure wird diese Substanz leicht angegriffen.

Das Reaktionsprodukt ist jedoch ein schweres, scharf riechendes Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Von Chromsäure wird der Tribrompyrogalloldimethyläther auch angegriffen. Dabei entsteht zunächst eine bordeauxrot gefärbte Substanz, welche von uns in reinem Zustande nicht gewonnen werden konnte. Bei Anwendung größerer Mengen von Chromsäure erhält man das Dibromdimethoxychinon (XVIII), indem die Hydroxylgruppe in 2 aboxydiert und das dazu μ -ständige Bromatom ausgestoßen und durch Sauerstoff substituiert wird.

Das hier gewonnene Dibromdimethoxychinon ist von



⁵ Monatshefte f. Chemie 46, 75 u. 76, 89 f. (1925).

seinem Entdecker A. W. Hofmann⁶ als nadelförmig kristallisierend bezeichnet worden, während Will⁷, der später wiederum die genannte Substanz unter Händen hatte, es als blättrige Kristallmasse vom F. P. 175° beschreibt. Wir haben bei wiederholten Versuchen in Übereinstimmung mit Wills Beobachtungen nur blättrige Kristalle gewonnen.

Die Identität des von uns erhaltenen Chinons mit dem Hofmann-Willischen steht jedenfalls außer jedem Zweifel. Ebenso haben wir den Trichlorpyrogalloldimethyläther (XIV) der Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung unterworfen. Dabei entsteht das Dichlordimethoxychinon (XIX).

Nicht nur die Analysenzahlen entscheiden dafür, sondern auch der Schmelzpunkt und alle anderen Eigenschaften beweisen seine Identität mit dem nach den Angaben von Gräbe und Heß⁸ durch direkte Chlorierung des 2,6-Dimethoxychinons entstehenden 3,5-Dichlordimethoxychinon (XIX).

Die Ausbeute an den genannten beiden Chinonen bei der Oxydation des Tribrom-, bzw. des Trichlorpyrogalloldimethyläthers mit Chromsäure läßt freilich viel zu wünschen übrig, so daß sie als praktische Darstellungsmethode derzeit nicht in Betracht kommen kann.

Darstellung des 4-Brompyrogalloltrimethyläthers (V) durch Einwirkung von Phosphor-pentabromid auf Pyrogalloltrimethyläther.

20 g Pyrogalloltrimethyläther (1 Mol) werden mit 50 g Phosphor-pentabromid (1 Mol) in einem mit einem Steigrohr versehenen Kolben auf dem siedenden Wasserbade so lange erhitzt, bis das Phosphor-pentabromid sich ganz verflüssigt und die Bromwasserstoffentwicklung aufgehört hat. Das Reaktionsprodukt wird unter Kühlung im Wasser eingegossen und das sich ausscheidende schwere Öl ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird mit verdünnter Kalilauge gewaschen. Aus der getrockneten ätherischen Lösung wird der Äther verjagt und der verbleibende Rückstand aus einem Fraktionierkölbchen mit tiefangesehtem Rohr destilliert. Der Bromäther geht bei 748 mm zwischen 258—270° (unkorr.) ohne Zersetzung über.

Die Nitrierung des 4-Bromäthers mit rauchender Salpetersäure ergibt den Dinitromonobrompyrogalloltrimethyläther vom F. P. 134—135°. (In Übereinstimmung mit den Angaben von M. Kohn und S. Grün⁹.)

⁶ Berl. Ber. 11, 332.

⁷ Berl. Ber. 27, 609.

⁸ Annalen 340, 240.

⁹ A. n. O.

5-Nitro-4,6-Dibrompyrogalloltrimethyläther
(II) (1,2,3-Trimethoxy-4,6-Dibrom-5-Nitrobenzol).

5 g des 5-Nitropyrogalloltrimethyläthers (dargestellt nach der Vorschrift von Will¹⁰) werden mit 28 cm³ Brom in einer Porzellanschale übergossen. Es tritt eine heftige Reaktion unter Aufzischen ein. Das Reaktionsprodukt wird auf dem siedenden Wasserbade erhitzt, bis das ganze Brom vertrieben ist. Es bleibt eine harte Masse zurück, welche aus Alkohol in weißen Nadeln vom F. P. 112—114° kristallisiert.

Die Analysen ergaben:

- I. 3·340 mg Substanz lieferten 0·109 cm³ N bei 21° u. 732 mm.
 II. 3·809 mg „ „ 1·630 mg Br.
 III. 0·2300 g „ „ nach Zeisel 0·4450 g AgJ.
 IV. 0·1726 g „ „ „ Zeisel 0·3307 g AgJ.

(Gef.: I. 3·65% N; II. 42·80% Br; III. 25·57% OCH₃; IV. 25·32% OCH₃.
 Ber. für C₉H₉O₅Br₂N: 3·77% N, 43·1% Br, 25·09% OCH₃.)

Herr Dr. C. Hlawatsch teilt über die Kristallform der Substanz mit: Von den mir übergebenen Kristallen wurden zwei gemessen, die Winkel stimmten innerhalb der Fehlergrenzen mit denjenigen überein, die für die von M. Kohn und S. Grün¹¹ dargestellten angegeben wurden.

ξ ₀		90—η		ξ ₀		90—η	
gemessen		Grad		berechnet		Grad	
a (100)	90 —	90	—	90	—	90	—
b (010)	— —	—	—	—	—	—	—
c (101)	— 31 43	90	—	31 35	—	90	—
d (101)	+ 31 54	90	—	+ 31 50	—	90	—
m (110)	90 —	29 03	—	90	—	28 50	—
o (111)	— 31 39	46 12	—	31 35	—	46 16	—

Sie unterschieden sich von denselben nur durch das Fehlen der Fläche ρ (111), wodurch der monosymmetrische Charakter noch mehr zum Ausdruck kam, und sind mit dem früheren Produkte als sicher ident anzusehen. Auch optisch ließ sich kein Unterschied feststellen.

4-Chlorpyrogalloltrimethyläther (VI).

20 g Pyrogalloltrimethyläther (1 Mol) werden mit 25 g Phosphorpentachlorid (1 Mol) in einem mit einem Steigrohr versehenen Kolben auf dem siedenden Wasserbade so lange erhitzt, bis das Phosphorpentachlorid sich ganz verflüssigt und die Chlorwasserstoffentwicklung aufgehört hat. Das Reaktionsprodukt wird unter Kühlung in Wasser eingegossen und das

¹⁰ Berl. Ber. 21, 612.

¹¹ A. a. O.

sich ausscheidende schwere Öl ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Der nach dem Verjagen des Äthers verbleibende Rückstand wird aus einem Fraktionierkölbchen mit tief angesetztem Rohr destilliert. Der Chloräther geht bei $748\frac{1}{2}$ mm mit zwischen 252 bis 256° (unkorr.) ohne Zersetzung über.

Die Analysen ergaben:

- I. 0.1472 g Substanz lieferten nach Zeisel 0.5125 g AgJ.
 II. 0.1390 g " " " Zeisel 0.4875 g AgJ.

Gef.: I. 46% OCH_3 ; II. 46.35% OCH_3 .
 Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Cl}$: 45.96% OCH_3 .

Gräbe und Suter¹² haben den 4-Chlorpyrogalloltrimethyläther nicht destilliert, daher fehlt bei ihnen eine Siedepunktsangabe.

4-Chlor-5,6-Dinitropyrogalloltrimethyläther (VIII).

(1, 2, 3-Trimethoxy-5, 6-Dinitro-4-Chlorbenzol.)

15 g 4-Chlorpyrogalloltrimethyläther (gewonnen durch Chlorierung des Pyrogalloltrimethyläthers mit Phosphorpentachlorid werden in 30 cm^3 Eisessig aufgelöst und bei Eiskühlung in 45 cm^3 stärkster rauchender Salpetersäure unter Umrühren tropfenweise eingetragen. Die dabei entstandene rote Lösung wird in kaltes Wasser gegossen. Der ausgefallene flockige Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gründlich nachgewaschen und aus wenig Alkohol umkristallisiert. Man erhält weiße Prismen, die vakuumtrocken bei 116 — 118° schmelzen.

Die Analysen ergaben:

- I. 3.666 mg Substanz lieferten 5.030 mg CO_2 und 1.13 mg H_2O .
 II. 7.46 mg " " " 0.645 cm^3 N bei 717 mm und 16° C.
 III. 4.078 mg " " " 0.504 mg Cl.

Gef.: I. 37.43% C, 3.45% H; II. 9.635% N; III. 12.36% Cl.
 Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_7\text{N}_2\text{Cl}$: 36.94% C, 3.10% H, 9.57% N, 12.13% Cl.

4-Chlor-5-Nitropyrogalloltrimethyläther (X).

(1, 2, 3-Trimethoxy-4-Chlor-5-Nitrobenzol.)

Ein Mol des 5-Nitropyrogalloltrimethyläthers (dargestellt nach der Vorschrift von Will¹³ bringt man durch Erhitzen im siedenden Wasserbade zum Schmelzen und leitet in die geschmolzene Masse überschüssiges Chlor (etwa 6 Mole) unter gleichzeitiger Erhitzung auf dem siedenden Wasserbade ein. Man läßt dann das Reaktionsprodukt erkalten und kristallisiert die erstarrte Masse aus Alkohol. Man erhält eine wollige Kristallmasse von dünnen Nadeln, die bei 77 — 78° schmelzen.

¹² A. a. O.

¹³ Berl. Ber. 21, 612.

Die Analysen ergaben:

I. 3.218 mg	Substanz lieferten	5.190 mg CO ₂ und 1.12 mg H ₂ O.
II. 3.469 mg	" "	0.166 cm ³ N bei 20.5° u. 725 mm.
III. 5.082 mg	" "	0.2636 cm ³ N bei 20° u. 741 mm.
IV. 3.733 mg	" "	0.525 mg Cl.
V. 0.1587 g	" "	nach Zeisel 0.4509 g AgJ.
VI. 0.1371 g	" "	" Zeisel 0.3952 g AgJ.

Gef.: I. 44% C, 3.9% H; II. 5.44% N; III. 5.89% N; IV. 14.06% Cl;
 V. 37.55% OCH₃; VI. 38.09% OCH₃.
 Ber. für C₉H₁₀O₅NCl: 43.66% C, 4.07% H, 14.33% Cl, 5.66% N, 37.60% OCH₃.

4-Chlor-5,6-Dibrompyrogalloltrimethyläther (IX).

(1, 2, 3-Trimethoxy-5, 6-Dibrom-4-Chlorbenzol.)

8 g 4-Chlorpyrogalloltrimethyläther werden in 16 cm³ Eisessig in einer Porzellanschale gelöst und mit 12.8 g Brom übergossen. Das Reaktionsprodukt wird über Nacht stehen gelassen und dann in Wasser gegossen. Es scheidet sich ein weißer, flockiger Niederschlag aus, welcher abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert wird. Man erhält weiße, nadelige Prismen, die vakuumtrocken bei 57—58° schmelzen.

Die Analyse ergab:

21.357 mg	Substanz lieferten	23.715 mg CO ₂ und 5.175 mg H ₂ O.
Gef.: 30.30% C, 2.71% H.		
Ber. für C ₉ H ₉ O ₃ ClBr ₂ : 30% C, 2.52% H.		

5,6-Dinitro-4-Chlorpyrogalloltrimethyläther (VIII).

(1, 2, 3-Trimethoxy-5, 6-Dinitro-4-Chlorbenzol.)

Gewonnen durch Nitrierung des 4-Chlor-5-Nitropyrogalloltrimethyläthers (X).

6 g des 4-Chlor-5-Nitropyrogalloltrimethyläthers werden in 30 cm³ rauchender Salpetersäure eingetragen und ganz schwach erwärmt. Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches wird in kaltes Wasser eingegossen, wobei ein gelber Niederschlag ausfällt. Nachdem der Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gut gewaschen ist, kristallisiert man aus Alkohol um. Man erhält weiße Prismen, die bei 118—119° schmelzen.

Die Analysen ergaben:

I. 4.157 mg	Substanz lieferten	5.665 mg CO ₂ und 1.14 mg H ₂ O.
II. 6.928 mg	" "	0.5685 cm ³ N bei 19° und 741 mm.
III. 3.732 mg	" "	0.465 mg Cl.
IV. 0.1183 g	" "	nach Zeisel 0.2825 g AgJ.
V. 0.1305 g	" "	" Zeisel 0.316 AgJ.

Gef.: I. 37.18% C, 3.07% H; II. 9.35% N; III. 12.46% Cl; IV. 31.56% OCH₃; V. 32% OCH₃.
 Ber. für C₉H₉O₇N₂Cl: 36.94% C, 3.10% H, 9.57% N, 12.12% Cl, 31.82% OCH₃.

4,6-Chlor-5-Nitropyrogalloltrimethyl-
äther (XI).

(1,2,3-Trimethoxy-4,6-Chlor-5-Nitrobenzol.)

Erhalten durch Chlorierung des 5-Nitropyrogalloltrimethyl-
äthers (III).

Zu einem Mol 5-Nitropyrogalloltrimethyläther (dargestellt nach der Vorschrift von Will¹⁴ gibt man eine ganz kleine Menge feinsten Eisenpulvers. Man bringt durch Erhitzen im siedenden Wasserbade zum Schmelzen und leitet in die geschmolzene Masse überschüssiges Chlor (etwa 12 Mole) unter gleichzeitiger Erhitzung im siedenden Wasserbade ein. Man läßt das Reaktionsprodukt erkalten und kristallisiert aus siedendem Alkohol um. Man erhält dünne, aufeinander-geschichtete Tafeln vom F. P. 103—104°.

Die Analyse ergab:

3.882 mg Substanz lieferten 0.968 mg Cl.

Gef.: 24.94% Cl.

Ber. für $C_9H_9O_5NCl_2$: 25.15% Cl.

4-Chlorpyrogalloldimethyläther (XIII).
(1,3-Dimethoxy-2-Oxy-4-Chlorbenzol.)

20 g Pyrogalloldimethyläther (ein Mol) werden mit 17.5 g (ein Mol) Sulfurylchlorid in einem mit Steigrohr versehenen Kolben auf dem siedenden Wasserbade so lange erhitzt, bis die Schwefeldioxydentwicklung aufgehört hat. Nachdem die Reaktion beendet ist, wird das Reaktionsprodukt unter Kühlung in Wasser gegossen und das abgeschiedene schwere Öl mit Äther ausgezogen. Aus der getrockneten ätherischen Lösung wird der Äther abdestilliert und der Rückstand in einem Fraktionierkölbchen mit tiefangeseztem Rohr der Destillation unterworfen. Die Substanz geht bei 754 mm zwischen 270—275° (unkorr.) unter geringer Zersetzung über.

Unter einem Druck von 18 mm geht die Substanz bei 175° über.

Die Analysen ergaben:

I. 0.1457 g Substanz lieferten nach Zeisel 0.3477 g AgJ.

II. 0.2164 g " " " " Zeisel 0.5123 g AgJ.

Gef.: I. 31.54% OCH_3 ; II. 31.28% OCH_3 .

Ber. für $C_8H_9O_3Cl$: 32.92% OCH_3 .

Der Grund für die etwas zu niedrigen Methoxylzahlen liegt vielleicht darin, daß eine kleine Menge des Pyrogalloldimethyläthers durch den entweichenden Chlorwasserstoff entmethyliert worden ist oder eine Spur einer höheren Chlorverbindung zugegen ist.

¹⁴ A. u. O.

4-Chlorpyrogalloltrimethyläther (VI).

(1, 2, 3-Trimethoxy-4-Chlorbenzol.)

Gewonnen durch Methylierung des 4-Chlorpyrogalloldimethyläthers (XIII).

Der rohe 4-Chlorpyrogalloldimethyläther wird in alkalischer Lösung durch Schütteln mit überschüssigem Dimethylsulfat in der üblichen Weise methyliert. Nach einiger Zeit fällt ein schweres Öl aus. Man bringt das Gemisch in einen weithalsigen Kolben und erwärmt zur Vervollständigung der Reaktion unter Rückflußkühlung eine Stunde auf dem siedenden Wasserbade, wobei zu beachten ist, daß die überstehende Flüssigkeit auch nach beendeter Methylierung stark alkalisch reagieren muß. Nach dem Erkalten wird das abgeschiedene Öl mit Äther ausgezogen und die ätherische Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers wird der Rückstand der Destillation unterworfen. Der Äther geht bei 749 *mm* bei 250–260° (unkorr.) ohne Zersetzung über.

Die Analysen ergaben:

- I. 0·1382 *g* Substanz lieferten nach Zeisel 0·482 *g* AgJ.
 II. 0·1704 *g* „ „ „ Zeisel 0·5955 *g* AgJ.
 Gef.: I. 46·00% OCH₃; II. 46·18% OCH₃.
 Ber. für C₉H₁₁O₃Cl: 45·96% OCH₃.

4-Chlor-5, 6-Dinitropyrogalloltrimethyläther (VIII).

(1, 2, 3-Trimethoxy-5, 6-Dinitro-4-Chlorbenzol.)

Gewonnen durch Nitrierung des 4-Chlorpyrogalloltrimethyläthers (VI), welcher durch Methylierung des 4-Chlorpyrogalloldimethyläthers (XIII) erhalten wurde.

20 *g* destillierten Monochlorpyrogalloltrimethyläthers werden bei starker Kühlung in 60 *cm*³ rauchende Salpetersäure tropfenweise eingetragen und umgerührt; die rot gefärbte Lösung wird unter Umrühren in mehreren Anteilen in kaltes Wasser gegossen. Der entstandene flockige Niederschlag wird abgesaugt, gut mit Wasser nachgewaschen und aus wenig Alkohol umkristallisiert. Man erhält weiße Prismen, die vakuumtrocken bei 116–118° schmelzen.

Die Analysen ergaben:

- I. 19·830 *mg* Substanz lieferten 26·595 *mg* CO₂ u. 5·285 *mg* H₂O.
 II. 8·070 *mg* „ „ 0·70 *cm*₃ N bei 715 *mm* u. 17°.
 III. 3·844 *mg* „ „ 0·476 *mg* Cl.
 IV. 0·2252 *g* „ „ nach Zeisel 0·5378 *g* AgJ.
 V. 0·1111 *g* „ „ Zeisel 0·2696 *g* AgJ.
 Gef.: I. 36·58% C, 2·98% H; II. 9·6% N; III. 12·38 Cl; IV. 31·56% OCH₃;
 V. 32·07% OCH₃.
 Ber. für C₉H₉O₇N₂Cl: 36·94% C, 3·1% H, 9·57% N, 12·12% Cl,
 31·82% OCH₃.

Trichlorpyrogalloldimethyläther (XIV).
(1,3-Dimethoxy-2-Oxy-4,5,6-Trichlorbenzol.)

Durch Chlorierung einer Tetrachlorkohlenstofflösung von einem Mol des symmetrischen Pyrogalloldimethyläthers mit etwas mehr als drei Molen, mit Kohlendioxyd verdünnten Chlorgases bei guter Kühlung wurde rohes 1,3-Dimethoxy-2-Oxy-4,5,6-Trichlorbenzol gewonnen. Nach beendigter Einwirkung des Chlorgases wird das in der Tetrachlorkohlenstofflösung ausgeschiedene Rohprodukt abgesaugt, mit Petroläther ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Man erhält eine wollige Kristallmasse, die aus dünnen Nadeln besteht und bei 121—122° schmilzt.

Die Analyse ergab:

20·375 mg Substanz lieferten 27·825 mg CO₂ u. 5·170 mg H₂O.

Gef.: 37·26% C, 2·84% H.

Ber. für C₈H₇O₃Cl₃: 37·31% C, 2·74% H.

Benzoylderivat des Trichlorpyrogalloldimethyläthers.

5 g des Trichlorpyrogalloldimethyläthers werden mit Benzoylchlorid und Kalilauge in üblicher Weise benzoiliert. Nachdem man die Substanz abgesaugt, mit verdünnter Kalilauge verrieben und gut mit Wasser ausgewaschen hat, wird sie aus Alkohol kristallisiert. Man erhält weiße Prismen, die bei 102° schmelzen.

Die Analyse ergab:

20·10 mg Substanz lieferten 36·86 mg CO₂ u. 5·88 mg H₂O.

Gef.: 50·03% C, 3·27% H.

Ber. für C₁₃H₁₁O₄Cl₃: 49·81% C, 3·077% H.

4,5-Dibrom-6-Chlorpyrogalloldimethyläther (XVI).

(1,3-Dimethoxy-2-Oxy-4,5-Dibrom-6-Chlorbenzol.)

10 g Dibrompyrogalloldimethyläther (dargestellt nach der Vorschrift von M. Kohn und S. Grün¹⁵ werden in einer Tetrachlorkohlenstofflösung mit einem Mol mit Kohlendioxyd verdünnten Chlorgases chloriert. Das ausgeschiedene Rohprodukt wird abgesaugt und aus verdünntem Alkohol oder aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert. Man erhält weiße, dünne Nadeln, die vakuumtrocken bei 123—124° schmelzen.

Die Analysen ergaben:

I. 3·440 mg Substanz lieferten 3·47 mg CO₂ u. 0·69 mg H₂O.

II. 3·556 mg „ „ „ 2·00 mg Halogen.

Gef.: I. 27·52% C, 2·24% H; II. 56·24% Halogen.

Ber. für C₈H₇O₃Br₂Cl: 27·72% C, 2·04% H, 56·40% Halogen.

¹⁵ A. u. O.

Benzoylderivat des 4,5-Dibrom-6-Chlor-
pyrogalloldimethyläthers.

5 g des 4,5-Dibrom-6-Chlorpyrogalloldimethyläthers werden mit Benzoylchlorid übergossen und nach Zusatz von 20%iger Kalilauge einige Zeit in einer Flasche geschüttelt. Die alkalische Lösung wird abdekantiert, der Rückstand mit verdünnter Kalilauge verrieben, abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und schließlich aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält weiße Prismen, die vakuumtrocken bei 119—120° schmelzen.

Die Analysen ergaben:

- I. 0·1987 g Substanz lieferten 0·2879 g CO₂ u. 0·0471 g H₂O.
 II. 3·596 mg „ „ 5·235 mg CO₂ u. 0·86 mg H₂O.
 III. 3·670 mg „ „ 1·595 mg Halogen.
 Gef.: I. 39·53% C, 2·65% H; II. 39·71% C, 2·67% H; III. 43·47% Halogen.
 Ber. für C₁₃H₁₁O₄Br₂Cl: 39·99% C, 2·46% H, 43·36% Halogen.

4,5-Dichlorpyrogalloldimethyläther (XVII)
(1,3-Dimethoxy-2-Oxy-4,5-Dichlorbenzol).

Man leitet in eine Tetrachlorkohlenstofflösung eines Mols symmetrischen Pyrogalloldimethyläthers unter Kühlung zwei Mole mit Kohlendioxyd verdünnten Chlorgases ein. Der Tetrachlorkohlenstoff wird aus einer offenen Schale und bei Zimmertemperatur verdunstet. Man erhält dabei einen festen Rückstand, der aus verdünntem Alkohol umkristallisiert wird. Man erhält weiße Prismen mit spitzen Enden, die vakuumtrocken bei 103—104° schmelzen.

Die Analysen ergaben:

- I. 3·858 mg Substanz lieferten 6·010 mg CO₂ u. 1·25 mg H₂O.
 II. 3·306 mg „ „ 1·045 mg Cl.
 III. 0·1068 g „ „ nach Zeisel 0·2240 g AgJ.
 IV. 0·1246 g „ „ Zeisel 0·2606 AgJ.
 Gef.: I. 42·50% C, 3·63% H; II. 31·61% Cl; III. 27·71% OCH₃; IV. 27·64% OCH₃.
 Ber. für C₈H₈O₃Cl₂: 43·09% C, 3·62% H, 31·82% Cl, 27·81% OCH₃.

Benzoylderivat des 4,5-Dichlorpyrogalloldimethyläthers.

5 g des 4,5-Dichlorpyrogalloldimethyläthers werden mit Benzoylchlorid übergossen und nach Zusatz von 20%iger Kalilauge einige Zeit geschüttelt. Der entstandene Niederschlag wird von der alkalischen Lösung abdekantiert, mit verdünnter Kalilauge verrieben, abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und schließlich aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält weiße tafelige Kristalle von rhombischem Umriß, die bei 122—123° schmelzen.

Die Analyse ergab:

- 3·426 mg Substanz lieferten 0·763 mg Halogen.
 Gef.: 22·27% Halogen.
 Ber. für C₁₃H₁₀O₄Cl₂: 21·69% Halogen.

4,5-Dichlor-6-Brompyrogalloldimethyläther (1,3-Dimethoxy-2-Oxy-4,5-Dichlor-6-Brombenzol).

12 g 4,5-Dichlorpyrogalloldimethyläther werden in feingepulvertem Zustande in einer kleinen Porzellanschale mit 2 cm^3 Brom übergossen. Nachdem die Reaktion beendigt ist, verjagt man das überschüssige Brom auf dem siedenden Wasserbade. Der Rückstand wird aus schwach verdünntem Alkohol umkristallisiert. Man erhält weiße, feine, dünne Nadeln, die bei 117—118° schmelzen.

Die Analyse ergab:

19·685 mg Substanz lieferten 23 095 mg CO_2 u. 4·430 mg H_2O .

Gef.: 32·00% C, 2·52% H.

Ber. für $C_8H_7O_3Cl_2Br$: 31·80% C, 2·33% H.

2,6-Dimethoxy-3,5-Dibromchinon (XVIII).

6 g Tribrompyrogalloldimethyläther (dargestellt nach der Vorschrift von M. Kohn und S. Grün¹⁶ werden in einem weithalsigen Kolben in 30 cm^3 Eisessig aufgelöst. Zu dieser Lösung werden in sehr kleinen Mengen 5 g Chromsäure (etwa mehr als zwei Mole) in wenig Wasser gelöst und unter Umschütteln zugegeben. Die Lösung erwärmt sich stark, man mäßigt die Reaktion durch zeitweise Kühlung. Man läßt das Reaktionsprodukt über Nacht stehen; dabei fällt ein kristallinischer Niederschlag aus. Derselbe wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. Man erhält rotgelbe, blättrige Kristalle, die bei 175° schmelzen. Der Schmelzpunkt stimmt mit den Angaben von A. W. Hofmann¹⁷ und von Will¹⁸ überein.

2,6-Dimethoxy-3,5-Dichlorchinon (XIX).

10 g des Trichlorpyrogalloldimethyläthers werden in einem weithalsigen Kolben in 40 cm^3 Eisessig aufgelöst. Zu dieser Lösung werden in sehr kleinen Anteilen 8 g Chromsäure (in sehr wenig Wasser gelöst) und unter Umschütteln zugegeben. Die Lösung erwärmt sich stark und man mäßigt die Reaktion durch zeitweise Kühlung. Man läßt über Nacht stehen, dabei fällt ein kristallinischer Niederschlag aus. Derselbe wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. Man erhält ziegelrote Blättchen, die bei 159° schmelzen. Der Schmelzpunkt stimmt mit den Angaben von Gräbe und Hes¹⁹ überein.

Die Analyse ergab:

3·116 mg Substanz lieferten 0·950 mg Halogen.

Gef.: 30·49% Halogen.

Ber. für $C_8H_6O_4Cl_2$: 29·94% Halogen.

¹⁶ A. a. O.

¹⁷ Berl. Ber. 11, 332.

¹⁸ Berl. Ber. 21, 609.

¹⁹ A. a. O.