

IV. Ueber 1,3-Pyrogalloldimethyläther und über 2,6-Dimethoxychinon;

von *C. Graebe* und *Hans Hess*.

Als wir vor ungefähr zwei Jahren unsere Arbeit begonnen hatten, war über partielle Methylierung des Pyrogallols fast nichts bekannt. Hofmann hat nur kurz angegeben, dass hierbei dasjenige Product, welches Cedrret liefert, in geringer Menge sich bildet. Im Anschluss an die Arbeit von Graebe und Martz über Syringasäure unternahmen wir es, die Einwirkung von Dimethylsulfat in dieser Richtung zu untersuchen und zwar wesentlich, um zu ermitteln, ob sich auf diese Weise der 1,3-Pyrogalloldimethyläther darstellen lässt. Inzwischen haben Herzig und Pollak¹⁾ ihre Beobachtungen über partielles Methylieren von Pyrogallol mittelst Jodmethyl veröffentlicht. Sie erhielten bei Anwendung gleicher Moleküle von Pyrogallol und Kalihydrat ein Gemenge der beiden Monomethyläther, von Dimethyläther und unverändertem Pyrogallol. Zu genau demselben Resultate sind wir bei Benutzung von Dimethylsulfat gelangt²⁾.

Bei diesen Methylierungen wie bei der Darstellung von Pyrogallotrimethyläther nach Ullmann³⁾ ist es zweckmässig, die Versuche in einem Ballon auszuführen und die Luft durch Leuchtgas zu verdrängen, ehe man das Alkali hinzufügt. Man erhält direct ein weniger gefärbtes Product. Es wurden gleiche Moleküle Aetznatron (Lösung von 10 pC.) und Pyrogallol angewandt und unter Umschütteln ein Ueberschuss von Dimethylsulfat, ungefähr $1\frac{1}{2}$ Mol., langsam zufließen gelassen. Die Flüssigkeit erwärmt sich und nimmt eine rothbraune Färbung an. Man erwärmt noch kurze Zeit auf dem Wasserbade und zieht mit Aether aus. Beim Destilliren geht ungefähr ein

¹⁾ Monatsh. f. Chem. **25**, 506 (1904).

²⁾ H. Hess, Dissert. Genf 1904.

³⁾ Diese Annalen **327**, 116 (1903).

Drittel, 34 pC. des angewandten Pyrogallols, zwischen 258° und 265° über, welches wie Analyse I zeigt, wesentlich aus Monomethyläther besteht. In die Acetylverbindung übergeführt und dann diese verseift, wurde ein Oel erhalten, welches bei 262° (Analyse II) destillirte, also fast genau bei derselben Temperatur wie der 1,3-Pyrogalloldimethyläther, doch ist es dem analytischen Resultate nach ein Monomethyläther.

I. 0,3057 g gaben 0,6673 CO₂ und 0,1664 H₂O.

II. 0,2049 g „ 0,4484 CO₂ „ 0,0999 H₂O.

	Berechnet für C ₇ H ₈ O ₃	Gefunden	
		I.	II.
C	60,00	59,53	59,71
H	5,71	5,76	5,41

Da dieses Oel mit Phtalsäureanhydrid keine Fluoresceinbildung zeigt und es bei weiterem Methylieren neben Trimethylpyrogallol den 1,3-Dimethyläther liefert, so muss es dem 1-Methyläther entsprechen. Dass derselbe aber noch nicht ganz rein war, geht aus der inzwischen von Herzig und Pollak publicirten Arbeit hervor, welche den 1-Monomethyläther aus der Methylpyrogallolcarbonsäure rein und vom Schmelzpunkt 37—40° erhalten hatten. Unser flüssiger Aether muss aber der Hauptmenge nach aus dem 1-Monomethyläther bestehen, da er dasselbe Acetylderivat und zwar als Hauptproduct liefert, das Herzig und Pollak beschrieben haben. Dieselben geben den Schmelzpunkt zu 91—93° an, wir fanden 91,5°.

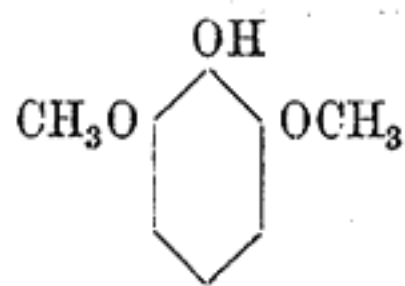
0,1617 g gaben 0,3476 CO₂ und 0,0781 H₂O.

	Berechnet für Diacetylmethyläther, C ₁₁ H ₁₂ O ₅	Gefunden	
C	58,90	58,63	
H	5,40	5,40	

Mit Hülfe von Eisenchlorid haben wir nachgewiesen, dass in dem nicht durch das Acetat gereinigten Methyläther sich geringe Mengen des 1,3-Dimethyläthers befinden; es bildete sich etwas Cedrret. Bei den Versuchen den 1-Methyläther weiter zu methylieren entstand gleichfalls der symmetrische Dimethyl-

äther, doch wurden bei Anwendung von 2 g Methyläther aus dem Methylirungsproduct nur 0,23 g Cedriret erhalten, was 0,25—0,3 g Dimethyläther entspricht.

1,3-Pyrogalloldimethyläther,



Dieser interessante Aether ist bekanntlich derjenige Bestandtheil des Buchenholztheers, der bei der Oxydation das von Reichenbach entdeckte Cedriret liefert. A. W. Hofmann war es zuerst gelungen, ihn in krystallisirtem Zustande zu isoliren, doch war dies eine sehr umständliche Arbeit, die, wie er angab, auch nur durch industrielle Hülfe möglich war. Der Güte des Vereins für chemische Industrie in Mainz hatte der Eine von uns ein sehr schönes Präparat von vorzüglicher Reinheit zu verdanken. Aus einer Mittheilung von Herrn Dr. Collischonn geht hervor, dass die Isolirung des krystallisirten Pyrogalloldimethyläthers aus dem Buchenholztheer eine recht schwierige war. Jetzt können jedoch leicht hunderte von Kilo dargestellt werden; leider fehlt aber bisher eine Verwendung.

Hofmann hatte angegeben, dass unter den Producten, welche beim Methyliren des Pyrogallols mit Jodmethyl entstehen, sich auch derselbe Dimethyläther befinden muss, da dieselben beim Oxydiren mit Kaliumbichromat Cedriret liefern, doch hat er das synthetisch dargestellte Product nicht isolirt; seinen Angaben nach kann aber nicht viel von demselben entstanden sein. Wie oben bei den Methylirungsversuchen des Pyrogallols mit Dimethylsulfat angegeben ist, enthält der so dargestellte Pyrogallolmethyläther geringe Mengen des 1,3-Dimethyläthers. Wenn man den in einem Mol. Natronhydrat gelösten Monomethyläther einer weiteren Methylirung unterwirft, so bildet sich ebenfalls nur sehr wenig symmetrischer Dimethyläther. Herzig und Pollak haben in ihrer Untersuchung

des Methylirens von Pyrogallol das Auftreten des 1,3-Dimethyläthers nicht nachgewiesen. Es ist daher bisher nicht gelungen vom Pyrogallol ausgehend den im Buchenholztheer enthaltenen Dimethyläther in fester Form zu gewinnen. Dagegen kann man ihn verhältnissmässig leicht und vollkommen rein aus der Syringasäure erhalten. Da sich diese Säure leichter reinigen lässt wie das Dimethylpyrogallol, so ist es zweckmässig, von einer Syringasäure von vollkommen richtigem Schmelzpunkt auszugehen.

Die Syringasäure wird in einem Destillirkölbchen, welches in ein Oelbad taucht, zuerst auf 240—250° während etwa zwei Stunden erhitzt, dann steigert man die Temperatur des Bades auf 260—265° und erhält sie auf dieser Höhe so lange als etwas überdestillirt. Schliesslich erhitzt man noch kurze Zeit auf 270°. Man erhält sofort erstarrenden Dimethyläther von richtigem oder fast richtigem Schmelzpunkt. War die angewandte Syringasäure nicht ganz rein, so schmilzt der Aether tiefer und ist schwieriger vollkommen zu reinigen. Auch wenn man gleich anfangs zu schnell erhitzt, erhält man ein weniger schönes Product. Aus zehn Theilen Syringasäure wurden 6,9—7 Theile Dimethylpyrogallol erhalten (Theorie 7,7). Für den Fall dass kein Dimethylpyrogallol aus Buchenholztheer zur Verfügung steht, kann dies Verfahren sehr gut zur Gewinnung von 1,3-Pyrogalloldimethyläther benutzt werden, da die Syringasäure leicht aus Gallussäure darzustellen ist.

Der Schmelzpunkt des von dem Verein für chemische Industrie in Mainz gelieferten, sowie des aus Syringasäure erhaltenen Pyrogalloldimethyläthers liegt bei 54,8° und sein Siedepunkt bei 262,7° (23,3° niedriger als Phtalsäureanhydrid). Hofmann hat für diese Constanten die Zahlen 51—52° und 253° angegeben. 100 Theile Wasser lösen bei 13° 1,75 Theile Dimethyläther.

Das *Pikrat* hatte R. v. Goedicke⁴⁾ mit einem Präparate erhalten, dessen Siedepunkt etwas zu niedrig lag, wir haben

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 3045 (1893).
Annalen der Chemie **340**. Bd.

es daher zum Vergleich mit reinem Dimethyläther dargestellt und zwar genau nach demselben Verfahren; durch Vermischen molekularer, in Alkohol von 50 pC. gelöster Mengen. Es hatten sich orangegelbe Nadeln vom Schmelzp. 61° gebildet; Goedicke hat ihn bei 53° beobachtet. Bei Versuchen, den Dimethyläther aus dem Pikrat durch Zersetzen mit Ammoniak zu regenerieren, schied sich Cedriret aus und die Lösung enthielt pikraminsaures Ammoniak. Kocht man das Pikrat mit Wasser, so erfolgt keine Cedriretbildung und es lässt sich der Pyrogalloldimethyläther verflüchtigen, wenn auch sehr langsam. Bequemer lässt sich die Spaltung durch Auflösen des Pikrats in Benzol und Schütteln mit einer Lösung von Ammoniumbicarbonat bewirken. Es bildet sich kein oder nur ganz geringe Mengen von Cedriret. Immerhin wurde bei Anwendung dieses Verfahrens zur Analyse etwas zu viel Pikrinsäure erhalten: 61,8 pC. statt 59,8 pC., welche der Formel $C_8H_{10}O_3 + C_6H_2(NO_2)_3OH$ entsprechen. Zum Reinigen des Pyrogalloldimethyläthers scheint aber das Pikrat nicht zweckmässig zu sein.

Bei der Einwirkung der verschiedensten Oxydationsmittel entsteht bekanntlich aus dem 1,3-Dimethyläther Cedriret. Die beste und zwar eine fast quantitative Ausbeute wurde mit Natriumnitrit in saurer Lösung erhalten, wobei Stickoxyd auftritt; 10 g Dimethyläther liefern 9,5—9,6 g Cedriret (Theorie 9,88). Dimethoxychinon entstand hierbei nicht in nachweisbarer Menge. Man löst den Pyrogalloldimethyläther in Essigsäure, fügt Wasser hinzu und lässt etwas mehr wie zwei Mol. Natriumnitrit zutropfen. Ebenso gut kann man den Aether in verdünntem Alkohol lösen, die gleiche Gewichtsmenge in Wasser gelöstes Natriumnitrit zufügen und dann ansäuern. In beiden Fällen scheidet sich das Cedriret sogleich aus. Beim Oxydiren mit Eisenchlorid lieferten zehn Theile Pyrogalloldimethyläther nur 8,5 Theile Cedriret. Eine gleichzeitige Bildung von Dimethoxychinon erfolgt auch hierbei nicht.

Das Acetat des Pyrogalloldimethyläthers wurde von Hofmann nur als nicht-krystallisirbare Masse erhalten und daher

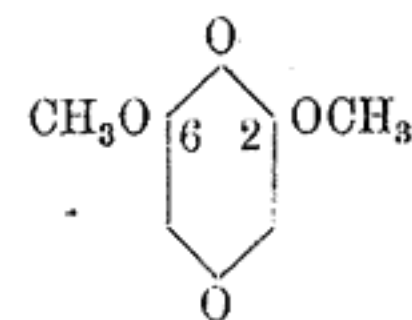
nicht analysirt. Unter den Präparaten, welche wir dem Verein für chemische Industrie verdanken, befindet sich ein prachtvoll krystallisirtes Acetylderivat, welches bei $53,5^{\circ}$ schmilzt. Aus Alkohol von 50 pC. lässt es sich gut krystallisiren, aus Eisessig scheidet es sich dagegen ölig aus.

0,1602 g gaben 0,3585 CO_2 und 0,0902 H_2O .

	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_4$	Gefunden
C	61,22	61,05
H	6,12	6,26

Das Acetat ist gegen Oxydationsmittel sehr beständig. Eisenchlorid greift es weder in der Kälte noch beim Kochen an. Auch beim Erwärmen mit Eisessig und Natriumbichromat wird es kaum verändert. Dagegen entsteht beim Erwärmen mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. in alkoholischer Lösung Dimethoxychinon, doch mit weniger guter Ausbeute wie aus Pyrogalloltrimethyläther; Cedriret war dabei nicht entstanden.

2,6-Dimethoxychinon,



Dieses schöne Chinon wurde von A. W. Hofmann durch Oxydation des Propylpyrogalloldimethyläthers erhalten. Will zeigte dann, dass es bei Einwirkung von Salpetersäure auf Pyrogalloltrimethyläther neben einem Nitroderivate des letzteren entsteht. Wir haben eine Reihe von Versuchen angestellt, um zu ermitteln, unter welchen Bedingungen die besten Ausbeuten erhalten werden. Um die Bildung eines Nitroderivates zu vermeiden, hatten wir versucht das Trimethylpyrogallol mittelst Natriumchromat und Schwefelsäure in wässriger Lösung, mit Natriumchromat in Eisessig und mit Chromsäure und Eisessig zu oxydiren. Es wurden in allen drei Fällen nur sehr geringe Mengen von Dimethoxychinon erhalten; ein Theil des Trimethyl-

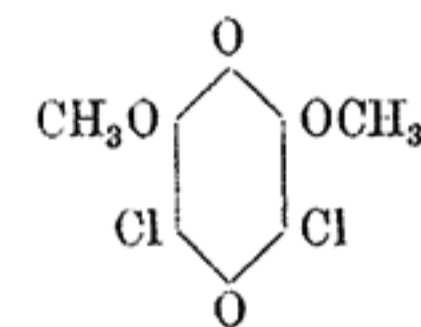
äthers wurde unverändert zurückgewonnen und ein anderer Theil war vollständig zerstört. Beim Uebergiessen von Pyrogalloltrimethyläther mit Salpetersäure von verschiedener Concentration ergab sich, dass die von Will benutzte Säure von 1,2 spec. Gew. die besten Ausbeuten an Chinon lieferte: 10 g Pyrogalloldimethyläther gaben 4,7—5 g Chinon und 2,7—3 g Nitroderivat. Salpetersäure von 1,12 spec. Gew. lieferte dieselbe Menge Nitroderivat, aber etwas weniger Chinon, und bei Anwendung einer Säure von 1,38 spec. Gew. wurden 1,9 g Chinon, dagegen 4,8 g Nitropyrogalloltrimethyläther erhalten. Gleichzeitig bildet sich immer etwas Oxalsäure. Bei Versuchen, die Oxydation in einer Lösung von Eisessig oder Alkohol zu bewirken, ergab sich, dass die Darstellung des Dimethoxychinons am besten in alkoholischer Lösung erfolgt; die Ausbeute stieg bis auf 60 pC. und man erhält es direct ganz rein. Die Darstellung gelang ebenso gut mit 1 g wie mit grösseren Mengen. 20 g Pyrogalloltrimethyläther wurden unter Erwärmen in 100 ccm Alkohol von 95 pC. gelöst und dann 100 ccm Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. zugegeben und erwärmt, bis eine ziemlich starke Reaction eintrat, worauf die Flamme weggenommen wurde. Die Flüssigkeit blieb im Sieden und es begann sehr bald Ausscheidung gelber Krystalle. Nach 15—20 Minuten liess die Reaction nach. Wird die Darstellung in einem Becherglase vorgenommen, so muss man den verdampften Alkohol ersetzen, damit sich nur Chinon und kein Nitroderivat ausscheidet. Zweckmässiger ist es, einen geräumigen Kolben mit aufsteigendem Kühler zu wählen und zwar für obige Mengen einen Kolben von 400—500 ccm Inhalt. Sowie die Flüssigkeit Lufttemperatur angenommen hat, filtrirt man und wäscht gut mit Alkohol aus. Lässt man längere Zeit stehen, so beginnt auch das Nitroderivat auszukrystallisiren. Es wurden auf diese Weise direct 11—12 g reines Dimethoxychinon erhalten. Aus der alkoholischen Mutterlauge konnten nach dem Concentriren 4,5 g Nitropyrogalloltrimethyläther isolirt werden. Bei keinem Versuche gelang es, die Bildung dieses Nitroderivates ganz zu ver-

hindern. Auch die Syringasäure kann, wie aus den oben gemachten Angaben hervorgeht, ganz gut zur Darstellung von Dimethoxychinon benutzt werden. Die Ausbeuten sind fast ebenso gut; es ist aber eine Operation mehr nöthig, doch liefert Gallussäure beim Methyliren eine bessere Ausbeute wie Pyrogallol.

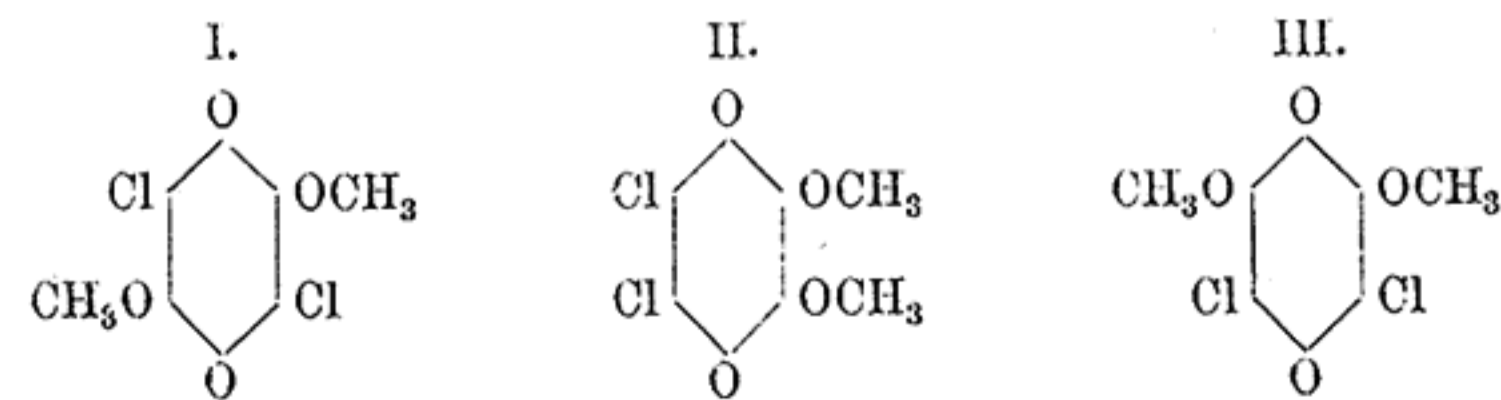
Mittelst salpetriger Säure lässt sich der Pyrogalloltrimethyläther gleichfalls in Dimethoxychinon verwandeln, doch waren die Resultate weniger gut wie mit Salpetersäure.

Den corrigirten Schmelzpunkt des Dimethoxychinons (Quecksilberfaden des Thermometers ganz im Bade) haben wir etwas höher gefunden wie früher angegeben wurde und zwar bei 255°.

3,5-Dichlor-2,6-dimethoxychinon
(*Ischloranilsäuredimethyläther*),



Kehrmann⁵⁾ hat die interessante Beobachtung gemacht, dass Chloranil, welches beim Behandeln mit wässrigen Alkalien nur Chloranilsäure liefert, durch in Methylalkohol gelöstes Kalihydrat in ein Gemisch zweier isomerer Aether übergeführt wird, von denen der eine mit dem aus chloranilsaurem Silber und Jodmethyl erhaltenen identisch ist. Diesem kommt daher die Formel I zu.



Die isomere, von Kehrmann als β -Aether bezeichnete Verbindung musste also entweder Formel II oder III ent-

⁵⁾ Journ. f. pract. Chem. **40**, 368 (1889); **43**, 260 (1891).