

29. Rudolf Benedikt: Ueber Mono- und Diäthylpyrogallol.

(Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. technischen Hochschule zu Wien.)

(Eingegangen am 20. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Seit einiger Zeit mit dem Studium der Trioxybenzole beschäftigt, schien es mir nicht unwichtig, auch die bisher nicht bekannten Aethyl-derivate des Pyrogallols darzustellen.

Pyrogallol lässt sich mit Hülfe von Jodäthyl nicht äthylisiren, selbst dann nicht, wenn man eine alkoholische Lösung beider Körper im zugeschmolzenen Rohre auf 120° C. erhitzt. Nach dem Erkalten und Oeffnen des Rohres lässt sich alles Jodäthyl durch Destillation wiedergewinnen und es hinterbleibt unverändertes, nur ein wenig gebräutes Pyrogallol.

Die von v. Gorup-Besanez¹⁾ angegebene Methode der Darstellung von Guajacol lässt sich beim Pyrogallol schwer anwenden, da sie erfordert, dass ein inniges Gemisch von Pyrogallol, Aetzkali und äthylschwefelsaurem Kali hergestellt werde und sich das Pyrogallol schon während der Ausführung dieser Operation zum grossen Theile oxydirt.

Ich blieb bei folgendem Verfahren stehen: In eine Champagnerflasche wurden erst die erforderlichen Mengen Aetzkali und äthylschwefelsaures Kali gebracht, hierauf schnell je 30 Gr. Pyrogallussäure und etwa 300 CC. absoluten Alkohols zugefügt. Die Flasche wurde sofort mit einem Kautschuckpropfen verschlossen und mit starkem Drahte gut verbunden. Nach 24 stündigem Erhitzen im Wasserbade wurde die Flasche geöffnet und ihr Inhalt schnell mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt. Die saure, vom ausgeschiedenen Aethylpyrogallol milchig trübe Flüssigkeit gab die gebildeten Produkte leicht an Aether ab, der sie nach dem Abdestilliren in Form eines braunen, dicklichen Oeles zurückliess. Dieses wurde mit Wasser gewaschen und schliesslich aus einer kleinen Retorte überdestillirt.

Das Destillat erstarrte nach einiger Zeit zum Theile, die ausgeschiedenen Krystalle wurden mittelst der Pumpe abgesaugt und erst aus verdünntem Weingeist, dann aus viel siedendem Wasser umumkrystallisiert.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Krystalle ergab folgende Zahlen:

	I.	II.	Berechnet für $C_6H_3(OH)_2(OC_2H_5)$
C	62.96	62.47	62.33
H	6.72	6.65	6.49

Demnach ist dieser Körper ein Monoäthylpyrogallol.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 147, 247.

Monoäthylpyrogallol zerfliesst in Weingeist und Aether, in kaltem Wasser löst es sich sehr schwer, in heissem etwas leichter. Aus verdünntem Weingeist krystallisiert es in harten Körnern, aus Wasser in feinen Nadelchen, die jedoch bei passender Verdünnung massiver und zolllang erhalten werden können. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig, eine Eigenschaft, die mit Vortheil zu seiner Reinigung angewandt werden kann. Sein Schmelzpunkt liegt bei 95° C.

Der vom Monoäthylpyrogallol abgesaugte Theil des Rohdestillats wurde einer nochmaligen Destillation unterworfen, wobei sich zeigte, dass er beinahe constant bei 262° C. überging. Das Destillat war fast farblos und gab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

	I.	II.	Berechnet für $C_6 H_8 (O H) (O C_2 H_5)_2$
C	66.12	65.96	65.93
H	7.50	7.66	7.69

Es erwies sich hierbei als Diäthylpyrogallol.

Das Diäthylpyrogallol zeigt nahezu dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das Monoäthylpyrogallol, es siedet, wie schon erwähnt, bei 262° C. (uncor.) und ist ebenfalls mit Wasserdämpfen flüchtig. Es bleibt bei -10° C. noch flüssig.

Diese beiden Aethylpyrogallole können auch aus Tannin erhalten werden. Auch dieses giebt beim Erhitzen mit Aetzkali und äthyl-schwefelsaurem Kali in alkoholischer Lösung ein dickflüssiges Produkt, welches bei der Destillation ein Gemenge von Mono- und Diäthylpyrogallol liefert, die wie oben getrennt und gereinigt sich als vollkommen identisch mit den aus dem Pyrogallol dargestellten Körpern erwiesen.

Sowohl das Mono- als auch das Diäthylpyrogallol geben mit dem Liebermann'schen Reagens eine intensiv purpurrothe Färbung, die jedoch rasch in Braun übergeht. Diese Reaction tritt am besten zum Vorschein, wenn man in eine, auf einem Uhrglase befindliche Lösung der Aethylderivate in Schwefelsäure ein Körnchen salpetrigsauren Kalis wirft, welches sich dann sofort mit einem schön rothen Saume umzieht.