

oximidoessigäther $\text{Cl} \cdot \text{CNOH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_4$ in der That diese Constitution. Derselbe löst sich nicht nur leicht in Wasser auf, wie der echte Oximidoessigäther und wird daraus beim Verdunsten an der Luft unverändert wieder zurück erhalten, sondern ist auch nach Pröpper's Analysen unzweifelhaft nach obiger Formel zusammengesetzt:

Pröpper's Analyse des Chloroximidoessigäthers.

	Gefunden						Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_6\text{ClNO}_3$
C	31.69	—	—	—	—	—	31.68 pCt.
H	4.01	—	—	—	—	—	3.96 ▶
Cl	—	23.34	23.91	23.36	—	—	23.43 ▶
N	—	—	—	—	10.08	10.11	9.24 ▶

Dieser letztere Umstand, dass das leicht zu reinigende, weil krystallisirende Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Monochloracetessigäther in der That Chloroximidoessigäther ist, hat gerade Pröpper zu dem naheliegenden Irrthum verleitet, in dem analog aus Salpetersäure und Acetessigäther gebildeten Product den Oximidoessigäther zu erblicken und die wenig gut stimmenden Analysen auf die Unreinheit des schwer zu reinigenden Oeles zurückzuführen. Ausserdem ist zu berücksichtigen, dass Pröpper's Entdeckung in die Zeit fiel, als gerade erst durch V. Meyer die ersten Oxime erhalten, ihre Eigenschaften also noch sehr wenig bekannt waren.

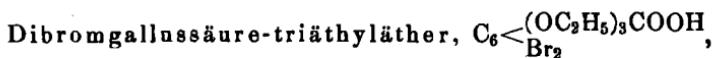
Zürich, Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

107. Heinrich Schiffer: Ueber einige Derivate der Gallussäure und des Pyrogalolls.

(Eingegangen am 20. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bereits vor geraumer Zeit habe ich auf Veranlassung von Prof. A. Hantzsch einige Versuche unternommen, hochwerthige Phenole darzustellen, von denen damals nur das von Nietzki entdeckte symmetrische Tetraoxybenzol bekannt war. Da dieses Ziel indess nicht erreicht wurde und Versuche ganz ähnlicher Art inzwischen bereits von W. Will bezw. C. Schlör veröffentlicht worden sind, so beschränke ich mich im Wesentlichen auf die Beschreibung der zu dem erwähnten Zwecke dargestellten Verbindungen.

Auch ich suchte von der Gallussäure ausgehend Tetra- und Pentaoxybenzol zu gewinnen. Bereits vor Jahren haben Hlasiwetz und Priweznik dasselbe Ziel durch Vermittelung der Mono- bzw. Dibromgallussäure vergeblich zu erreichen gestrebt. Da ich ebenfalls durch die Einwirkung von Kali auf die bromirten Säuren nur zu humusartigen Zersetzungspredicthen gelangte, so wurde, um diese Wirkung des Alkalis auf die hydroxylhaltige Substanz zu paralysiren, zunächst der Triäthyläther der Gallussäure durch Digestion mit Bromäthyl bei 100° dargestellt.



entsteht aus dem vorigen durch Behandlung mit 2 Mol. Brom in kochender Schwefelkohlenstofflösung. Der rückständige Aether wird aus heissem Benzol in durchsichtigen Prismen erhalten und krystallisiert hierbei mit 1 Mol. Krystallbenzol, welches an der Luft allmählich, rasch bei 50° entweicht. Die benzofreie Substanz schmilzt bei 107° und ist schwer in kaltem, leicht in heissem Benzol und in Alkohol löslich.

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_8$	Gefunden
Br	38.8

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_8 + \text{C}_6\text{H}_6$	Gefunden
C_6H_6	15.9

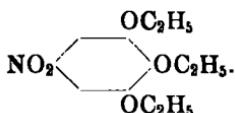
Dibromtriäthylgallussäure löst sich selbst in heissem concentrirten Kali unverändert auf, tauscht also nicht Brom gegen Wasserreste aus. Ebensowenig wird sie durch Silberoxyd angegriffen. Dies geschieht erst durch Schmelzen mit Kali, dann aber stets unter völliger Zersetzung, sodass die Versuche, hierbei zu Derivaten des Pentaoxybenzols zu gelangen, abgebrochen werden mussten.

Dieses Ziel sollte nunmehr durch Vermittelung der aus Gallussäuretriäthyläther erbältlichen Nitroderivate erreicht werden. — Während freie Gallussäure durch Salpetersäure zu Oxalsäure oxydiert wird, wird ihr Triäthyläther ziemlich glatt nitriert, freilich nicht zu einer Nitrocarbonsäure, sondern unter Abspaltung von Kohlendioxyd zu Mononitropyrogallol-triäthyläther, $\text{C}_6\text{H}_2\text{NO}_2\text{COO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$.

In eine Mischung von 10 g Salpetersäure vom spec. Gew. 1.48 mit etwa dem dreifachen Volum Eisessig werden allmählich und unter Kühlung 5 g Triäthylgallussäure eingetragen. Nachdem die anfangs dunkelrot gewordene Flüssigkeit sich wieder aufgehellt hat, wird durch Eingießen in Eiswasser der Nitrokörper ausgefällt und aus heissem Alkohol in langen seideglänzenden gelblichen Nadeln vom Schmp. 74° erhalten. Dass er kein Carboxyl mehr enthält, wurde durch seine Unlöslichkeit in Alkalien, seine neutrale Reaction und durch die Analyse erkannt:

Ber. für C ₁₂ H ₁₇ NO ₅		Gefunden	
C	56.47	55.99	— pCt.
H	6.66	6.56	— »
N	5.50	—	5.81 »

Da bei der Bildung dieses Nitropyrogalloläthers aus einem Derivat der Gallussäure das Carboxyl der letzteren durch die Nitrogruppe verdrängt wird, so besitzt das Mononitrotriäthylpyrogallol schon danach höchst wahrscheinlich die Structurformel

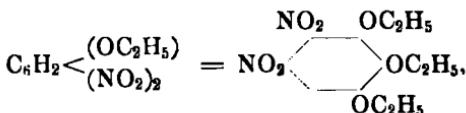


Dies wird später, basirend auf den von W. Will erhaltenen Resultaten, sicher bewiesen werden.

Nach Benedikt und Weselsky¹⁾ soll aus Triäthylpyrogallol durch Nitrirung in Eisessiglösung ein Dinitroderivat vom Schmp. 74° entstehen. Da aber alle Eigenschaften dieses angeblichen Dinitrokörpers mit denen des oben beschriebenen Mononitrokörpers übereinstimmten, so behandelte ich Triäthylpyrogallol genau nach den Angaben der genannten Chemiker, erhielt aber ebenfalls nur das auch aus Triäthylgallussäure entstehende Mononitroderivat. Die Stickstoffbestimmung erwies, dass nur eine Nitrogruppe eingetreten war:

Berechnet		Gefunden
N	5.5	5.6 pCt.

Da sich also hiernach das bisher als Dinitrokörper beschriebene Product als ein Mononitrokörper erwiesen hatte, so wurde noch das wirkliche Dinitrotriäthylpyrogallol,



dargestellt. Dasselbe entsteht beim Eintragen des Mononitrokörpers in unverdünnte Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.48, unter ziemlich heftiger Reaction und partieller Zersetzung. Beim Eingießen in Wasser fällt es, obgleich nur in geringer Menge, in voluminösen Flocken aus, und krystallisiert aus heißem Alkohol in feinen weißen Nadelchen vom Schmp. 93°.

Ber. für C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O ₇		Gefunden
N	9.33	9.45 pCt.

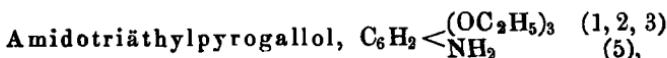
¹⁾ Monatsh. für Chem. II, 212.

Auch hier gerieth ich indess wieder in Widerspruch mit den Angaben von Benedikt und Weselsky; denn nach diesen soll direct aus Triäthylpyrogallol und concentrirter Salpetersäure eine ebenfalls bei 93° schmelzende Trinitroverbindung entstehen. Allein bei genauer Wiederholung der angegebenen Versuche erhielt ich stets nur die mit der oben beschriebenen identische Dinitroverbindung.

Es ist also das bisher als Dinitrotriäthylpyrogallol beschriebene Product thatsächlich die Mononitroverbindung und das angebliche Trinitroderivat die Dinitroverbindung.

Uebrigens hat auch W. Will¹⁾ aus dem Trimethyläther des Pyrogallols unter ganz ähnlichen Bedingungen ein Mono- und ein Dinitroderivat, nicht aber einen Trinitrokörper erhalten.

Es sollte nunmehr in bekannter Weise aus Mononitrotriäthylpyrogallol das Amido- und Oxy-Derivat und aus letzterem asymmetrisches Tetraoxybenzol gewonnen werden.



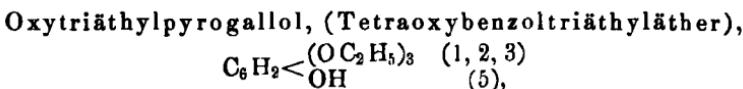
durch Reduction mit Zinn und Salzsäure entstanden, fällt aus der sauren Lösung durch Alkali in weissen Nadelchen nieder, wird durch Aether extrahirt, ist in Alkohol und Aether leicht, selbst in heissem Wasser sehr schwer löslich und schmilzt bei 104°.

Ber. für C ₁₂ H ₁₉ NO ₃	Gefunden
N 6.22 pCt.	6.33 pCt.

Chlorhydrat und Sulfat krystallisiren gut.

Das Platindoppelsalz fällt direct in kleinen Kryställchen nieder.

Berechnet	Gefunden
Pt 22.94 pCt.	22.62 pCt.



durch Behandlung des Amidokörpers in stark schwefelsaurer Lösung mit Kaliumnitrit und Erwärmung auf dem Wasserbade zuerst ölig ausschärfend, erstarrt allmählich. Das Product wurde mehrmals mit heissem Wasser ausgekocht und lieferte beim Erkalten kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 105°, die in Alkohol und Aether leicht, in kochendem Wasser schwer löslich sind und aus alkalischer Lösung unverändert gefällt werden.

Ber. für C ₁₂ H ₁₈ O ₄	Gefunden
C 63.71 pCt.	63.44 pCt.
H 7.93 >	8.07 >

¹⁾ Diese Berichte XXI, 612.

Die bisher beschriebenen Derivate des Triäthylpyrogallols sind ganz analog denen des Trimethylpyrogallols, welche von W. Will¹⁾ bereits dargestellt worden sind.

Ich versuchte nun, aus Oxypyrogalloltriäthyläther durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure das Oxypyrogallol (asymmetrisches Tetraoxybenzol) zu gewinnen, ähnlich wie der Dimethyläther des Pyrogallols nach A. W. v. Hofmann hierbei in Pyrogallol verwandelt wird. Diese Reaction scheint auch hier anfangs in diesem Sinne zu verlaufen. Nach der Digestion bei 100° war der Oxypyrogalloltriäthyläther in Lösung gegangen; beim Oeffnen des Rohres entwich viel Chloräthyl. Die roth gefärbte, von Spuren eines Harzes abfiltrirte Flüssigkeit färbte sich aber beim Eindampfen immer dunkler, und hinterliess eine tiefroth gefärbte, zähe Masse, die schon in kaltem Wasser sehr leicht löslich war und weder farblos noch krystallisiert erhalten werden konnte. Dass sie im Wesentlichen aus dem gesuchten Tetraoxybenzol bestand, ist wohl unzweifelhaft. Mit Jodwasserstoff wurden nicht bessere Resultate erhalten. Indessen wurden die Versuche, das entstandene vierwerthige Phenol rein darzustellen, abgebrochen, als mir die Inauguraldissertation von C. Schlör bekannt wurde; derselbe erhielt aus Dimethoxychinon und Jodwasserstoff zuerst ebenfalls eine syrupöse Masse, aus dieser aber durch eine Reihe von Reinigungsmethoden schliesslich einen krystallinischen Körper, dessen Menge zwar nicht einmal zur Analyse genügte, der aber als asymmetrisches Tetraoxybenzol angesprochen werden konnte.

Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, dass ich auch die Einwirkung von Salpetersäure auf Trimethylpyrogallol, da mir die Will'schen Untersuchungen anfangs entgangen waren, studirt und ebenfalls neben Mononitrotrimethylpyrogallol das Dimethoxychinon, und aus diesem den Dimethyläther des Tetraoxybenzols erhalten habe. Die Resultate von W. Will und C. Schlör konnten also, wie zu erwarten, in jeder Weise bestätigt werden. Nur werde noch hervorgehoben, dass während die Trimethylverbindung neben dem Nitrokörper stets erhebliche Mengen des gelben Chinonderivates erzeugt, der Triäthyläther sich nur nitriert, ohne eine Spur von Diäthoxychinon hierbei zu bilden.

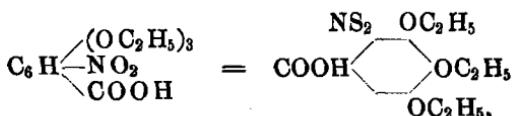
Auch Gallussäuretrimethyläther verhielt sich nicht wie Pyrogalloltrimethyläther; es entstand ebenfalls durch Eisessig-Salpetersäure nur Mononitrotrimethylpyrogallol, und durch concentrirte Salpetersäure nur das Dinitroderivat, aber kein Chinon.

Um sicher zu beweisen, dass bei der Bildung nitrirter Pyrogalloläther aus Gallussäuretrialkyläthern die eintretende Nitrogruppe die Stelle des als Kohlendioxyd austretenden Carboxyls einnimmt, wurde noch der Ester der Triäthylgallussäure nitriert. Denn da hierbei das

¹⁾ Diese Berichte XXI, 602.

Carbäthoxyl schwerlich entfernt werden würde, so mussten Nitrokörper von eindeutiger Constitution entstehen, geeignet, auch die Structur der bisher beschriebenen Substanzen in obigem Sinne zu beweisen.

Lässt man Salpetersäure in Eisessiglösung auf den Triäthylgallussäure-äthylester unter denselben Bedingungen einwirken, wie auf die Triäthylgallussäure, so fällt beim Eingießen in Wasser ein gelbes Oel nieder, welches, mit Aether extrahirt und mit Sodalösung bis zur Neutralität gewaschen, nicht erstarrte. Es wurde daher direct durch Kochen mit alkoholischem Kali verseift, und erwies sich danach als ein Mononitroderivat des obigen Esters; denn es entstand hierbei Nitrogallussäuretriäthyläther,



welche aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern krystallinisch abgeschieden und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein vom Schmelzpunkt 104° erhalten wurde. Sie bildet feine gelbliche Nadeln und ist in Alkohol und Aether leicht, aber schwer in heissem Wasser löslich.

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_7$	Gefunden
N 4.74 pCt.	4.80 pCt.

Trägt man die Nitrosäure langsam in mässig concentrirter Salpetersäure unter Kühlung ein, so scheidet sich beim Eingießen der tiefrothen Lösung in Wasser dasselbe Dinitrotriäthylpyrogallol vom Schmelzpunkt 93° in feinen Nadeln aus, welches direct aus Triäthylgallussäure erhalten wurde. Auch dies steht in Uebereinstimmung damit, dass bei allen Nitrirungen von Gallussäurederivaten stets das Carboxyl durch die Nitrogruppe verdrängt wird.

Um dies aber sicher zu beweisen, hätte aus der Nitrosäure das Carboxyl abgespalten und der so zu erhaltende Nitropyrogalloltriäthyläther mit dem durch Nitrirung von Gallussäuretriäthyläther entstehenden verglichen werden müssen. Diese beiden Mononitroverbindungen hätten alsdann isomer und nicht identisch sein sollen.

Allein der Nitrogallussäure-triäthyläther hält sein Carboxyl sehr fest; beim Erhitzen mit Wasser, bez. verdünnter Säure bleibt er bis über 200° unverändert, und bei noch höherer Temperatur zersetzt er sich, ebenso wie bei directem Erhitzen, vollständig. Daher wurde die Nitroverbindung amidirt, in der Hoffnung, mit der Amidotriäthylgallussäure den gleichen Versuch mit besserem Erfolg anstellen zu können.

Amidogallussäure-triäthyläther, $C_6H_2\begin{cases} (OC_2H_5)_3 \\ NH_2 \\ COOH \end{cases}$

Das Nitroderivat lässt sich nur sehr schwierig reduciren; selbst bei anhaltendem Kochen mit Zinn und Salzsäure in wässrig-alkoholischer Lösung bleibt stets eine bedeutende Menge unverändert, und muss durch Filtriren der erkalteten Flüssigkeit entfernt werden. Das in verdünnter Lösung entzinnnte Filtrat wird bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft und schwach ammoniakalisch gemacht; durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure wird die Amidotriäthylgallussäure krystallinisch abgeschieden und durch Lösen in siedendem Wasser rein erhalten. Sie schmilzt bei 111° , ist in Alkohol und Aether leicht, in kaltem Wasser und verdünnter Essigsäure wenig löslich, wird aber sowohl von Alkalien als auch von Mineralsäuren leicht aufgenommen.

Ber. für $C_{13}H_{19}NO_5$

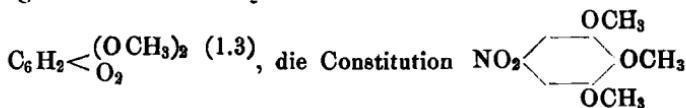
N 5.2 pCt.

Gefunden

5.3 pCt.

Beim Erhitzen zersetzt sich die Amidosäure leider nicht glatt; theilweise scheint ein Amidotriäthylpyrogallol sich dabei zu bilden. Die Darstellung grösserer Mengen desselben und dadurch die Entscheidung, ob diese Base mit dem oben beschriebenen Amidoderivat identisch oder isomer ist, wäre indess sehr mühevoll gewesen, hauptsächlich wegen der schwierigen Reduction der Nitrosäure. Diese Versuche wurden daher abgebrochen, um so mehr, als die Frage nach dem Eintritt der Nitrogruppen bezw. Stellung der Amidogruppen in den hier behandelten Verbindungen auf anderem Wege sicher beantwortet werden konnte.

In ihren mehrfach erwähnten Untersuchungen haben nämlich W. Will und C. Schlör gezeigt, dass das durch Nitrirung des Pyrogalloltrimethyläthers entstehende Nitroderivat, wegen seiner Beziehung zu dem Dimethoxychinon



besitzt. Dasselbe Nitroderivat entsteht nun auch, wie ich oben erwähnt habe, durch Nitrirung des Gallussäuretrimethyläthers; damit ist also bewiesen, dass, entsprechend der Erwartung, bei der Nitrirung von Alkyläthern der Gallussäure die zuerst eintretende Nitrogruppe das als Kohlendioxyd austretende Carboxyl wirklich verdrängt und an seine Stelle tritt. Damit ist natürlich auch die Constitution der entsprechenden Amido- und Oxykörper so bestimmt, wie es durch die obigen Formeln bereits ausgedrückt wird.

Zürich, Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.