

Über Pyrogallol-dimethyläther-1,3.

Von

K. Brand und H. Collischonn.

(1. Mitteilung.)

(Eingegangen am 7. Dezember 1921.)

Der symmetrische Pyrogallol-dimethyläther, der 1,3-Dimethyläther des 1,2,3-Trioxybenzols, findet sich neben seinen Homologen, den 1,3-Dimethyläthern des 1,2,3-Trioxy-5-methylbenzols und des 1,2,3-Trioxy-5-propylbenzols, im Buchenholztee, aus dem er zum ersten Male über seinen bei 118° schmelzenden Benzoessäureester von A. W. von Hofmann¹⁾ in reinem Zustande abgeschieden wurde. Längere Zeit vorher hatte schon Baron von Reichenbach²⁾ aus dem Buchenholztee ein Oxydationsprodukt des Pyrogallol-dimethyläthers-1,3 erhalten, das er Cedriret nannte. Liebermann³⁾ hat später dieselbe Verbindung aus dem Buchenholztee dargestellt; er nannte sie Coerulignon und erkannte sie als 3,5,3',5'-Tetramethoxy-diphenchinon-4,4'. Zuerst wies C. Marx⁴⁾ auf die Identität des Liebermannschen Coerulignons mit dem Reichenbachschen Cedriret hin, und A. W. von Hofmann⁵⁾ und auch Liebermann⁶⁾ schlossen sich dieser Auffassung an. Die Neigung des Pyrogallol-dimethyläthers-1,3, in Coerulignon überzugehen, ist sehr groß und erfolgt nach den Untersuchungen von Meyerfeld⁷⁾ schon durch recht schwache Oxydations-

¹⁾ Ber. 7. 78 (1874); 8. 66 (1875); 11, 329 (1878).

²⁾ Berzel. Jahresbericht XV, 408 (1836).

³⁾ Ber. 5, 746 (1872); Ann. Chem. 169, 221 (1873).

⁴⁾ Württemberg. Gewerbebl. 1, Nr. 8, S. 85 (1874); Wagner, Jahresber. 1873, 827.

⁵⁾ Ber. 8, 66 (1875).

⁶⁾ Ber. 8, 69 (1875).

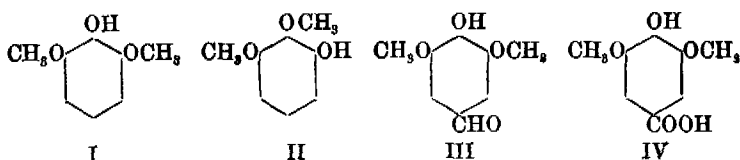
⁷⁾ Chem.-Ztg. 34, 948; Chem. Zentralbl. 1910, II, 1166.

mittel. Sie erlaubt, schon geringe Mengen des Pyrogallol-dimethyläthers-1,3 mit Sicherheit zu erkennen.

Fr. Frank und Gnädinger¹⁾ fanden Pyrogallol- und Methyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3 in dem bei der trockenen Destillation der Holzteile der Urukurifrüchte — der Palme *Attalea excelsa* — erhaltenen Teer und Teerwasser und nach P. Jeancard und C. Satie²⁾ enthält auch das Scheihöl, das Destillat einer algerischen Pflanze, Pyrogallol-dimethyläther-1,3.

A. W. von Hofmann³⁾ hat sich längere Zeit mit dem Pyrogallol-dimethyläther-1,3 beschäftigt. Er konnte den Äther mit Chlorwasserstoff in Chlormethyl und Pyrogallol spalten und damit die Beziehungen des Äthers zum Pyrogallol dartun. Bei der Oxydation des Acetyl-pyrogallol-dimethyläthers mit kräftigen Oxydationsmitteln erhielt er das 2,6-Dimethoxybenzochinon. Die Stellung der beiden Methoxygruppen wurde aber erst später durch die Untersuchungen von Will⁴⁾, von G. Ciamician und P. Silber⁵⁾ und von O. Hesse⁶⁾ sicher ermittelt. Es kommt also dem aus Buchenholztee gewonnenen Pyrogallol-dimethyläther die Formel I, dem von A. W. von Hofmann⁷⁾ und später von Herzig und Pollak⁸⁾ aus Pyrogallol hergestellten flüssigen Pyrogallol-dimethyläther die Formel II zu.

Ferner führte A. W. von Hofmann⁹⁾ den Pyrogallol-dimethyläther nach der Methode von Reimer und Tiemann mit Chloroform in Syringaaldehyd (III) und mit Tetrachlorkohlenstoff in eine Säure, wohl Syringasäure (IV) über.



¹⁾ Gummi-Zeitg. 24, 1328 (1910); Chem. Zentralbl. 1911, I, 401.

²⁾ Bl. [3] 31, 478; Chem. Zentralbl. 1904, I, 1518.

³⁾ Ber. 7, 78 (1874); 8, 66 (1875); 11, 329 (1878).

⁴⁾ Ber. 21, 602, 2020 (1888).

⁵⁾ Ber. 26, 784 (1893).

⁶⁾ Ann. Chem. 276, 330 (1893).

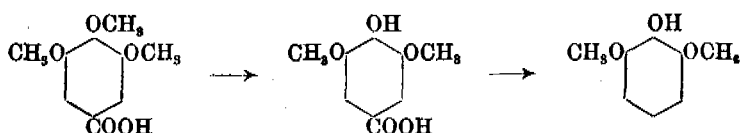
⁷⁾ Ber. 12, 1371 (1879).

⁸⁾ Ber. 36, 660 (1903).

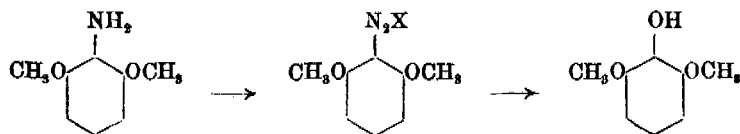
⁹⁾ Ber. 11, 1455 (1878); s. a. Graebe u. Martz, Ber. 36, 1031 (1903).

Auf die Überführung von Pyrogallol-dimethyläther-1,3 in die Liebermannsche Eupittonsäure, das Reichenbachsche Pittakall, sei hier nur hingewiesen, es wird an anderer Stelle darauf näher eingegangen werden.¹⁾

In neuerer Zeit ist noch über verschiedene Bildungsweisen des Pyrogallol-dimethyläthers-1,3 berichtet worden. Graebe und Hess²⁾ fanden den Pyrogallol-dimethyläther-1,3 unter den Einwirkungsprodukten von Dimethylsulfat auf Pyrogallol und Krauss und Crede³⁾ erhielten ihn durch teilweise Methylierung von Pyrogallol mit Natriummethylat und Brommethyl. Graebe und Martz⁴⁾ entmethylierten Gallussäure-trimethyläther zu Syringasäure⁵⁾ und spalteten aus dieser durch Erhitzen auf 240–270° Kohlensäure ab:



Die Basler Chemische Fabrik⁶⁾ erhitzt zur Darstellung des Pyrogallol-dimethyläthers-1,3 Trimethyl-gallussäuremethyl-ester, Trimethyl-gallussäure oder Trimethyl-pyrogallol mit Ätzalkalien oder Erdalkalien in alkoholischer oder wäßriger Lösung unter Druck und E. E. Turner⁷⁾ führte 2-Amino-resorcin-dimethyläther-1,3 über die Diazoniumverbindung in Pyrogallol-dimethyläther über:



¹⁾ Schweigg. Journ. 68, 1; Berzel. Jahresber. XIV, 358; Ann. Chem. 8, 228 (1833); Ber. 9, 334 (1876).

²⁾ Ann. Chem. 340, 232 (1905).

³⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 39, 1431 (1917); Chem. Zentralbl. 1918, I, 22; s. a. A. W. von Hofmann, Ber. 12, 1371 (1879).

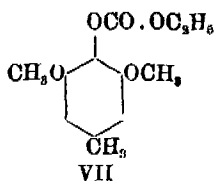
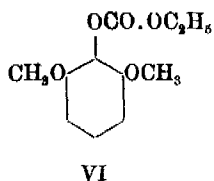
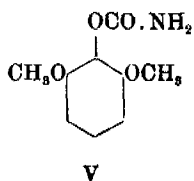
⁴⁾ Ann. Chem. 340, 220 (1905); Ber. 36, 215 (1903).

⁵⁾ Syringasäure wurde auch aus Syringin [Körner, Ber. 22, R. 106 (1889)], sowie aus Sinapinsäure [Gadamer, Ber. 30, 2330 (1897)] erhalten.

⁶⁾ D.R.P. Nr. 162 658 (1903); Chem. Zentralbl. 1905, II, 1081.

⁷⁾ Soc. 107, 469; Chem. Zentralbl. 1915, II, 182.

Alle diese Verfahren dürften aber für die Herstellung größerer Mengen von Pyrogallol-dimethyläther-1,3 nicht geeignet sein. Wie zur Zeit Hofmanns ist auch heute noch der Buchenholzteer die einzige Quelle, die erhebliche Mengen Pyrogallol-dimethyläther spendet. Von neuen Abkömmlingen des Pyrogallol-dimethyläthers-1,3 sind in den letzten Jahrzehnten nur recht wenige hergestellt worden. Die Basler Chemische Fabrik¹⁾ erhielt aus Pyrogallol-dimethyläther-1,3 und Carbaminsäurechlorid das antituberkulös wirkende Carbamat (V), Otto Rosauer²⁾ führte zur Trennung des Pyrogallol-dimethyläthers vom Methyl-pyrogallol-dimethyläther beide in die entsprechenden Äthylkohlsäureester (VI) (Schmp. 63–65°) und VII (Schmp. 111–113°) über:



und Krauss und Crede³⁾ gelang die Herstellung der Pyrogallol-dimethyläther-sulfosäure, der Dibrom-pyrogallol-dimethyläther-sulfosäure und des Dibrom-pyrogallol-dimethyläthers. Wir haben das Studium des Pyrogallol-dimethyläthers-1,3 vor einigen Semestern aufgenommen und teilen im folgenden die bisher gewonnenen Resultate mit.

Allgemeiner Teil.

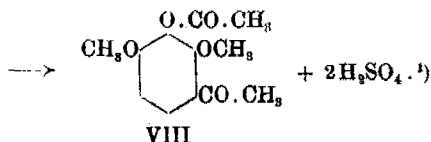
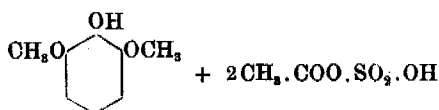
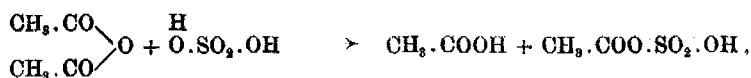
Da die Nitroverbindungen des Pyrogallol-dimethyläthers-1,3 bisher noch nicht beschrieben sind, so wandten wir uns zunächst deren Darstellung zu, und zwar gingen wir vom Acetyl-Pyrogallol-dimethyläther-1,3 aus, welcher durch Erhitzen von Pyrogallol-dimethyläther-1,3 mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure bereitet werden sollte. Wider Erwarten erhielten wir als Hauptprodukt

¹⁾ D.R.P. Nr. 181593 (1905); Chem. Zentralbl. 1907, I, 1231.

²⁾ Monatsh. f. Chemie 19, 557 (1898); Chem. Zentralbl. 1899, I, 424.

³⁾ Journ. Am. Chem. Soc. 39, 1431 (1917); Chem. Zentralbl. 1918, I, 22.

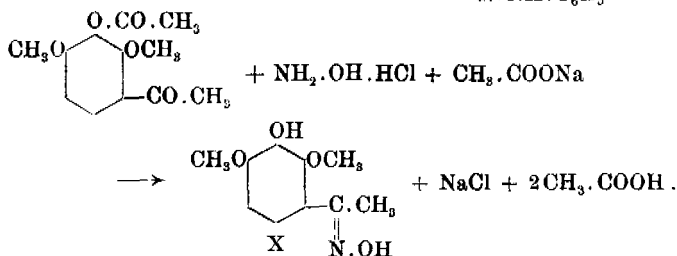
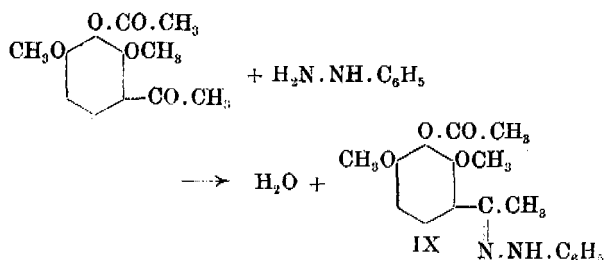
nicht den bei 52° schmelzenden Acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3, sondern eine bei $110\text{--}111^{\circ}$ schmelzende Verbindung, die sich durch ihre große Neigung zur Krystallisation vorteilhaft von dem Acetyl-pyrogallol-dimethyläther unterschied. Die Zusammensetzung der Verbindung entsprach der Formel $C_{12}H_{14}O_6$, sie ist also aus einem Mol Pyrogallol-dimethyläther und 2 Mol Essigsäure unter Austritt von 2 Molekülen Wasser entstanden. Beim Erwärmen mit Alkalilauge verliert die Verbindung nur eine Acetylgruppe unter Bildung des Phenoläthers $C_{10}H_{12}O_4$, die zweite Acetylgruppe muß mithin am Kern haften. Die nähere Untersuchung ergab, daß die aus Pyrogallol-dimethyläther und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure erhaltene Verbindung der 3-Acetyl-2,3,4-trioxy-acetophenon-dimethyläther-2,4 ist, dessen Bildung folgendermaßen erfolgte:



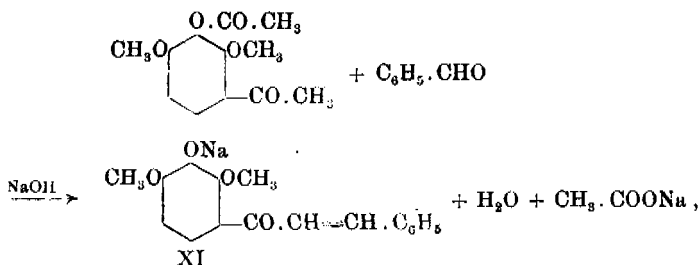
Aus dem Acetyl-trioxy-acetophenon-dimethyläther entsteht beim Erwärmen mit Natronlauge der 2,3,4-Trioxy-acetophenon-dimethyläther-2,4. Die Konstitution der genannten Verbindungen ergibt sich aus den folgenden Reaktionen:

1. Das Keton gibt mit Phenylhydrazin ein Phenylhydrazon (IX) und mit Hydroxylamin unter Abspaltung der Acetylgruppe ein Oxim (X):

¹⁾ Ob der Eintritt der Acetylgruppe in den Kern wirklich unter dem Einfluß des zwischendurch gebildeten Schwefelsäure-Essigsäureanhydrids erfolgt, ist nach der neuesten Mitteilung von M. Bergmann und Fr. Radt über die Verbindungen von Schwefelsäure mit Benzoesäurechlorid und -anhydrid nicht mehr sicher, vgl. Ber. 54, 1652 (1921).



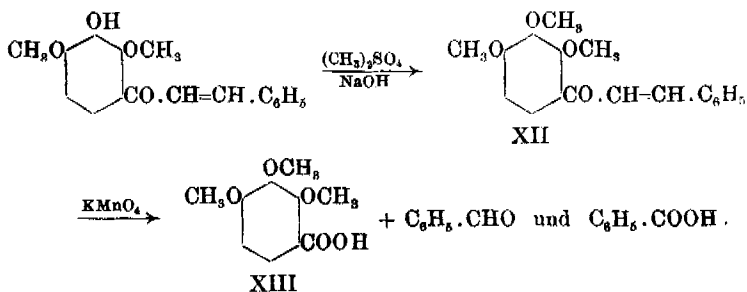
2. Unter dem Einfluß von Natronlauge vereinigt sich 3-Acetyl-2,3,4-trioxy-acetophenon-dimethyläther-2,4 mit Benzaldehyd unter Abspaltung der Phenolacetylgruppe zur entsprechenden Benzylidenverbindung (XI):



die ein Mol Brom addiert.

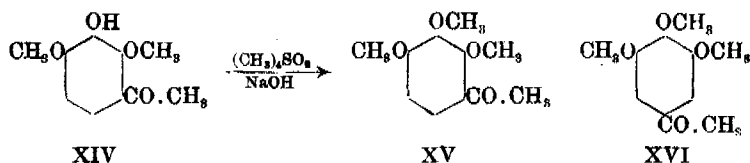
3. Benzyliden-2,3,4-trioxy-acetophenon-dimethyläther-2,4 (XI) liefert beim Schütteln mit Dimethylsulfat und Natronlauge Benzyliden-2,3,4-trioxy-acetophenon-trimethyläther (XII), der bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in den von Will¹⁾ beschriebenen, bei 99° schmelzenden Trimethyläther der 2,3,4-Trioxy-benzoesäure (XIII), deren Struktur sicher gestellt ist, und in Benzaldehyd bzw. Benzoesäure übergeht:

¹⁾ Ber. 21, 2020 (1888).



Die direkte Oxydation des Acetyltrioxyacetophenondimethyläthers zur Isosyringasäure gelang bisher nicht, entweder wurde die Verbindung überhaupt nicht verändert, oder aber bis zur Oxalsäure abgebaut.

4. Beim Methylieren mit Natronlauge und Dimethylsulfat geht 2,3,4-Trioxy-acetophenon-dimethyläther-2,4 (XIV) in den flüssigen Gallacetophenon-trimethyläther (XV) von David und v. Kostanecki¹⁾ über:



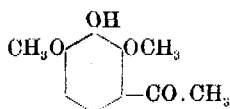
Den gleichen Gallacetophenon-trimethyläther erhielten wir beim Methylieren von Gallacetophenon-Merck, während der isomere 3,4,5-Trioxy-acetophenon-trimethyläther (Formel XVI) nach den Untersuchungen von Mauthner²⁾ bei 72° schmilzt. Der Gallacetophenon-dimethyläther (Formel XVII) schmilzt merkwürdigerweise bei der gleichen Temperatur wie sein Isomeres (Formel XVIII), das David und v. Kostanecki³⁾ durch teilweises Methylieren von Gallacetophenon und Perkin und Weizmann⁴⁾ aus Pyrogallol-trimethyläther mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid erhielten, nämlich bei 78—80°.

¹⁾ Ber. 36, 125 (1903).

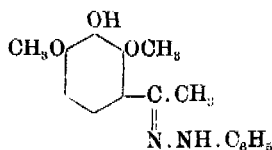
²⁾ Dies. Journ. [2] 82, 275 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1139.

³⁾ Ber. 36, 125 (1903).

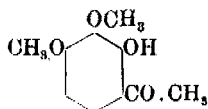
⁴⁾ Proc. 22, 269 (1906); Soc. 89, 1649 (1906); Chem. Zentralbl. 1907, I, 407.



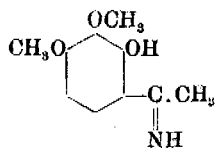
XVII



XVIIa



XVIII



XVIIIa

Während aber das Phenylhydrazon unseres Gallacetophenon-dimethyläthers (Formel XVIIa) bei 108° schmilzt, liegt der Schmelzpunkt des Phenylhydrazons des Isomeren (XVIIIa) nach den Angaben von Perkin und Weizmann bei 171° .

Die glatte Bildungsweise von 3-Acetyl-gallacetophenon-dimethyläther-2,4 aus Pyrogallol-dimethyläther-1,3 und Essigsäureanhydrid unter dem Einfluß von wenig konzentrierter Schwefelsäure war überraschend, denn zur Zeit, als wir die oben mitgeteilten Versuche abgeschlossen hatten, war eine ähnliche Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Spuren konzentrierter Schwefelsäure wohl auf Alkaloide, nicht aber auf einfache Phenoläther, insbesondere auf solche mit einer noch freien Oxygruppe bekannt. So hatten Knoll & Co.¹⁾ Morphin und Kodein mit Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure im Kern acetyliert. L. Knorr, Hörlein und Staubach²⁾ bestätigten später die Angaben von Knoll & Co. und dehnten deren Methode auf das Isokodein, Pseudokodein und Isopseudokodein aus. Diesen Alkaloiden analog verhält sich nach E. Deyhle³⁾ Narkotin, und W. Schneider und K. Schroeter⁴⁾ erhielten aus Papaverin mit sulfoessigsäurehaltigem Essigsäureanhydrid ein Acetopapaverin. Erst im letzten Hefte der Berichte beschreiben W. Schneider und

¹⁾ D.R.P. Nr. 175 068 (1908); D.R.P. Nr. 185 601.

²⁾ Ber. 42, 3511 (1909).

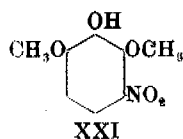
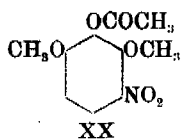
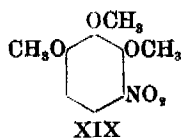
³⁾ Inaug.-Diss. Frankfurt a/M. 1919. Beitrag zur Kenntnis des Narkotins.

⁴⁾ Ber. 53, 1459 (1920).

H. F. W. Meyer¹⁾ die Herstellung von p-Methoxy-acetophenon aus Anisol, Essigsäureanhydrid und Sulfoessigsäure, letztere als Katalysator. Sie teilen ferner mit, daß sie die Reaktion ganz allgemein auf Phenoläther, auch mehrwertige, übertragen konnten, während Phenol selbst unter diesen Bedingungen nur das Acetat gibt. Pyrogallol-dimethyläther-1,3 vereinigt nach unseren Feststellungen mithin entsprechend seiner Konstitution das Verhalten des Phenols und der Phenoläther. Seine Hydroxylgruppe wird acetyliert und gleichzeitig tritt Substitution des in p-Stellung zu der einen und o-Stellung zur anderen Methoxygruppe befindlichen Wasserstoffatoms durch eine Acetylgruppe ein.

Wir haben schließlich Acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3 durch einfaches Kochen von Pyrogallol-dimethyläther mit Essigsäureanhydrid hergestellt und diesen dann nitriert. Die Nitrierung des nicht acetylierten Pyrogallol-dimethyläthers-1,3 gelingt wegen seiner starken Neigung, in Coerulignon überzugehen, nicht. Je nach den Versuchsbedingungen erhielten wir einen Mononitro- und Dinitro-acetyl-pyrogallol-dimethyläther, deren Nitrogruppenzahl durch Titration ermittelt wurde. Beim Verseifen mit Alkalilauge wurden der entsprechende Mononitro- und Dinitro-pyrogallol-dimethyläther erhalten.

Da der Nitro-pyrogallol-dimethyläther beim Behandeln mit Dimethylsulfat und Natronlauge in den bei 42° schmelzenden Nitro-pyrogallol-trimethyläther übergeht, dessen Formel XIX von Einhorn, Cobliner und Pfeiffer²⁾ festgelegt ist, so kommt unserem Nitro-acetyl-pyrogallol-dimethyläther die Formel XX und dem hieraus erhaltenen Nitro-pyrogallol-dimethyläther die Formel XXI zu:

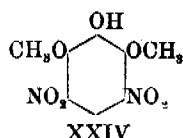
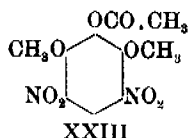
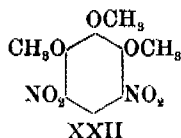


Der Dinitro-pyrogallol-dimethyläther gibt mit Dimethylsulfat und Natronlauge den Dinitro-pyrogallol-trimethyläther (XXII)

¹⁾ Ber. 54, 1484 (1921).

²⁾ Ber. 37, 100 (1904).

von Thoms und Siebeling¹⁾; seiner Acetylverbindung kommt mithin die Formel XXIII und ihm selbst die Formel XXIV zu:



Obleich der Nitro-acetyl-pyrogallol-dimethyläther (XX) auch von den üblichen chemischen Reduktionsmitteln leicht reduziert wird, so bedienen wir uns zur Gewinnung des Amino-acetyl-pyrogallol-dimethyläthers (analog XX) doch der Einfachheit wegen der elektrochemischen Reduktionsmethode. Wir konnten sowohl den salzsauren Amino-acetyl-pyrogallol-dimethyläther als auch den Acetyl- und Benzoyl-amino-acetyl-pyrogallol-dimethyläther isolieren. Salzsaurer Amino-acetyl-pyrogallol-dimethyläther läßt sich nur langsam diazotieren, die Diazoverbindung kuppelt aber in normaler Weise mit β -Naphthol und R-Salz.

Dinitro-acetyl-pyrogallol-dimethyläther (XXIII) läßt sich zwar auf elektrochemischem Wege ebenfalls glatt in das entsprechende Diamin (analog XXIII) verwandeln, doch gelang es bisher nicht, dessen salzsaures Salz oder das Diamin selbst in analysenreiner Form zu gewinnen.

Versuchsteil.

Den Pyrogallol-dimethyläther-1,3 für die im folgenden beschriebenen Versuche erhielten wir von dem Verein für chemische Industrie in Mainz, dem wir auch an dieser Stelle herzlichst für dieses Entgegenkommen danken. — Der Pyrogallol-dimethyläther-1,3 schmolz nach dem Umkrystallisieren bei 54—55°. ²⁾

1. 3-Acetyl-2,3,4-trioxy-acetophenon-dimethyläther-2,4 (VIII) (Acetylgallacetophen-2,4-dimethyläther).

Als eine Mischung von 500 g Pyrogalloldimethyläther, 1000 g Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen Schwefelsäure

¹⁾ Ber. 44, 2121 (1911).

²⁾ Graebe u. Hess, Ann. Chem. 340, 285 (1905).

mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht und die Reaktionsflüssigkeit fraktioniert destilliert wurde, ging nach dem Absieden des unveränderten Essigsäureanhydrids und der Essigsäure Acetylpyrogalloldimethyläther über, während ein beträchtlicher Rückstand im Kolben blieb, der, aus heißem Alkohol umkrystallisiert, bei 110—111° schmelzende Blättchen, den unten beschriebenen Acetyl-trioxy-acetophenon-dimethyläther liefert.

Einfacher erhält man diese Verbindung folgendermaßen:

Eine Lösung von 50 g Acetyl-pyrogallol-dimethyläther in 100 ccm Essigsäureanhydrid wurde mit 5 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt und 1½ Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit wurde ohne vorheriges Absieden des Essigsäureanhydrids so lange mit Wasserdampf behandelt, bis sich das Essigsäureanhydrid zersetzt und sich das Reaktionsprodukt ölig abgeschieden hatte. Beim Abkühlen erstarrte es krystallin und wurde nach dem Absaugen durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heißem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle in farblosen Blättchen vom Schmp. 110—111° erhalten.

0,328 g gaben 0,7266 g CO₂ und 0,1745 g H₂O.

Berechnet für C₁₄H₁₄O₅:

C	60,5
H	5,9

Gefunden:

60,4 %
5,9 „

Acetyl-gallacetophenon-dimethyläther ist sehr schwer löslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser und leicht löslich in Eisessig und heißem Alkohol.

2. 3-Acetyl-2,3,4-trioxy-acetophenon-dimethyläther-2,4-phenylhydrazon (IX).

12 g Acetyl-trioxy-acetophenon-dimethyläther wurden nach dem Lösen in 30 ccm warmem Eisessig mit einer Lösung von 6 g Phenylhydrazin in 20 ccm Eisessig versetzt und die Mischung 3 Tage sich selbst überlassen. Nach Zusatz von soviel Wasser, daß die Flüssigkeit gerade noch klar blieb, schied sich beim Impfen mit Krystallen des Phenylhydrazons eine reichliche Krystallisation von Phenylhydrazon ab, das aus verdünntem Alkohol und 50 prozent. Essigsäure umkrystallisiert, in gelben, bei 107—108° schmelzenden Krystallen erhalten wurde. In

340 Brand u. Collischonn: Pyrogallol-dimethyläther.

Wasser ist das Phenylhydrazon nicht löslich, leicht löst es sich in Alkohol und in Eisessig. An der Luft hält sich das Phenylhydrazon nicht und muß in einer Kohlensäureatmosphäre aufbewahrt werden.

0,1966 g gaben 15,25 ccm N_2 bei 18° und 761 mm.

0,1621 g „ 12,65 ccm N_2 bei 17° und 760 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{20}O_4N_2$:

N 8,54

Gefunden:

9,1 9,2 %.

In kleinen Mengen erhält man das Phenylhydrazon sehr rasch in krystalliner Form, wenn man etwas Acetyl-trioxy-acetophenon-dimethyläther im Reagenzrohr schmilzt, mit einigen Tropfen Phenylhydrazin versetzt und die noch einige Zeit erwärmte Mischung nach dem Erkalten mit warmer verdünnter Salzsäure digeriert.

3. 2,3,4-Trioxo-acetophenon-dimethyläther- 2,3-oxim (X).

8 g Acetyl-gallacetophenon-dimethyläther wurden mit 2 g krystallisiertem Natriumacetat, 4 g Hydroxylaminchlorhydrat, 20 ccm Wasser und 40 ccm Methylalkohol 2 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die beim Eingießen der Reaktionsflüssigkeit in 150 ccm Wasser sich abscheidenden Krystalle wurden nach dem Auswaschen mit Wasser, aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert, in farblosen Krystallen vom Schmp. 112° erhalten. Das Oxim löst sich leicht in Alkohol und auch in Natronlauge. Die Analyse zeigt, daß bei der Oximierung die Acetylgruppe abgespalten wurde.

0,0986 g gaben 5,8 ccm N_2 bei 20,5° und 756 mm.

0,2048 g „ 12,04 ccm N_2 bei 20° und 761 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{13}O_4N$:

N 6,6

Gefunden:

6,7 6,5 %.

$C_{12}H_{15}O_5N$ (Acetyl-gallacetophenondimethylätheroxim):

Ber. 5,53 % N.

4. Benzyliden-2,3,4-trioxy-acetophenon-dimethyl- äther-2,3 (XI).

5 g Acetyl-trioxy-acetophenon-dimethyläther wurden in 50 ccm Normalnatronlauge unter Erwärmen gelöst und die ab-

gekühlte Lösung nach Zusatz von 2,3 g Benzaldehyd und einer Lösung von 0,5 g Ätznatron in 5 ccm Wasser 2 Stunden lang geschüttelt. Die entstandene tief braunrote Lösung blieb noch 20 Stunden in der Kälte stehen und wurde dann mit so viel Eisessig versetzt, daß der zuerst ausfallende Niederschlag wieder in Lösung ging. Die zum Sieden erhitzte Flüssigkeit wurde nun mit so viel Wasser versetzt, daß sie beim Kochen noch gerade klar blieb. Beim Abkühlen fiel zuerst ein Öl aus, bald aber bildeten sich Krystalle, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und dann getrocknet wurden. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 4 g. Nach dem Umkrystallisieren aus einer Mischung von gleichen Teilen Benzol und Ligroin schmolz die Benzylidenverbindung bei 78°. In Wasser löst sich die Verbindung nicht, dagegen leicht in Alkohol, Eisessig und Äther. Mit konzentrierter Schwefelsäure oder Salzsäure färbt sie sich orangerot und gibt mit verdünnter Natronlauge eine rote Lösung. Konzentrierte Kalilauge färbt die Benzylidenverbindung dunkelrot, ohne daß Lösung eintritt; es bildet sich wohl ein in konzentrierter Kalilauge schwer lösliches Kalisalz.

0,2026 g gaben 0,5335 g CO₂ und 0,1029 g H₂O.

0,2058 g „ 0,5412 g CO₂ „ 0,1052 g H₂O.

Berechnet für C₁₇H₁₆O₄:

C 71,8

H 5,64

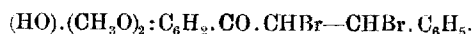
Gefunden:

71,8 71,7 %

5,64 5,7 „

Die Kondensation von Acetyl-gallacetophenon-dimethyläther mit Benzaldehyd unter dem Einfluß von gasförmiger Salzsäure in alkoholischer Lösung führte zu einer dunkelroten Flüssigkeit, aus der infolge starker Verharzung Krystalle nicht erhalten werden konnten.

5. Dibromid des Benzyliden-2,3,4-trioxy-acetophenon-dimethyläthers-2,3,



Zu einer Lösung von 5 g Benzyliden-trioxy-acetophenon-dimethyläther in 40 ccm Äther wurde so lange 10 prozent. ätherische Bromlösung gegeben, bis die braune Farbe bestehen blieb. Nach kurzer Zeit schied sich das Dibromid ab und wurde nach dem Absaugen, Waschen mit Äther und Um-

krystallisieren aus Methylalkohol in bei 147—150° — unter Zersetzung — schmelzenden Krystallen erhalten.

4,557 mg	gaben	7,67 mg	CO ₂	und	1,42 mg	H ₂ O.
3,438 mg	„	5,78 mg	CO ₂	„	1,12 mg	H ₂ O.
4,881 mg	„	4,184 mg	AgBr.			
4,587 mg	„	3,94 mg	AgBr.			

Berechnet für C₁₇H₁₆O₄Br₂:

C	46
H	3,5
Br	36

Gefunden:

45,9	45,9 %
3,5	3,6 „
36,5	36,6 „

6. Benzyliden-2,3,4-trioxy-acetophenon-trimethyläther (XII).

10 g Benzyliden-2,3,4-trioxy-acetophenon-dimethyläther-2,4 wurden in 100 ccm Normalnatronlauge gelöst und so lange mit Dimethylsulfat, das allmählich zugefügt wurde, geschüttelt, bis die rote Farbe der Lösung verschwunden war. Die abgeschiedenen gelben Krystalle wurden nach dem Absaugen durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol vom Schmp. 71—72° erhalten. Die Verbindung löst sich leicht in Aceton, Chloroform, Eisessig, schwer in kaltem Alkohol und Ligroin und fast gar nicht in Wasser.

0,2611 g	gaben	0,686 g	CO ₂	und	0,1457 g	H ₂ O.
0,2004 g	„	0,5257 g	CO ₂	und	0,1116 g	H ₂ O.

Berechnet für C₁₈H₁₈O₄:

C	72,5
H	6,1

Gefunden:

71,6	71,5 %
6,2	6,2 „

7. 2,3,4-Trioxy-benzoesäure-trimethyläther (XIII).

Zu einer Lösung von 3 g Benzyliden-trioxy-acetophenon-trimethyläther in 100 g Aceton werden allmählich unter Wasserkühlung 6 g in 300 g Aceton gelöstes Kaliumpermanganat gegeben. Die noch rot gefärbte Oxydationsflüssigkeit wurde nach dem Entfärben mit Natriumbisulfatlösung durch Destillation vom Aceton befreit und der verbleibende Rückstand nach Ansäuern mit Salzsäure der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei Benzaldehyd und Benzoesäure übergingen. Die im Destillationskolben verbleibende Verbindung wurde in Soda gelöst, die Lösung filtriert und mit Schwefelsäure angesäuert.

Das abgeschiedene Öl erstarrte beim Abkühlen mit Eis krystallin. Es wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet, erst aus Petroläther und dann aus Wasser umkrystallisiert. So wurde entsprechend den Angaben von Will¹⁾ der bei 99° schmelzende 2,3,4-Trioxy-benzoesäure-trimethyläther erhalten.

8. 2,3,4-Trioxy-acetophenon-dimethyläther-2,4
(XIV und XVII).

26 g Acetyl-2,3,4-trioxy-acetophenon-dimethyläther-2,4 wurden unter Erwärmen auf dem Wasserbade in 200 ccm doppelt normaler Natronlauge gelöst und die erhaltene Lösung nach dem Abkühlen mit Salzsäure angesäuert. Es schied sich ein alsbald krystallisierendes Öl ab, dem bei längerem Stehen farblose Krystalle folgten. Die Abscheidungen wurden nach dem Absaugen unter Zusatz von Tierkohle mehrfach aus heißem Wasser umkrystallisiert und so in farblosen Krystallen vom Schmp. 79—80° erhalten. Trioxy-acetophenon-dimethyläther löst sich leicht in Alkohol, Eisessig, Chloroform und Äther.

0,2033 g gaben 0,4613 g CO₂ und 0,1153 g H₂O.

Berechnet für C₁₆H₁₄O₄:

C 61,2
H 6,1

Gefunden:

61,9 %
6,3 „

9. 2,3,4-Trioxy-acetophenon-dimethyläther-
(2,4)-phenylhydrazon (XVIIa).

4 g Trioxy-acetophenon-dimethyläther wurden nach dem Lösen in 10 ccm Eisessig mit einer Lösung von 2,2 g Phenylhydrazin in 10 ccm Eisessig versetzt und die Mischung eine Woche lang stehen gelassen. Nach dem Erwärmen auf 50° wurde so viel Wasser zu der Flüssigkeit gegeben, daß sie gerade noch klar blieb; beim Abkühlen schied sie das Phenylhydrazon in gelben Nadeln ab. Da sich das Phenylhydrazon an der Luft schon nach kurzer Zeit in ein braunes Harz verwandelt, so kann es, ohne Zersetzung zu erleiden, nur im Kohlensäurestrom getrocknet und unter Kohlensäure aufbewahrt

¹⁾ Ber. 21, 2020 (1888).

344 Brand u. Collischonn: Pyrogallol-dimethyläther.

werden. Es schmilzt bei 108—110°, ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Eisessig.

3,915 mg gaben 9,6 mg CO₂ und 2,07 mg H₂O.

4,179 mg „ 10,3 mg CO₂ „ 2,32 mg H₂O.

4,477 mg „ 0,389 ccm N₂ bei 19° und 755 mm.

2,428 mg „ 0,214 ccm N₂ bei 20° „ 752 mm.

Berechnet für C₁₆H₁₈O₅N₂:

C 66,7

H 6,3

N 9,8

Gefunden:

66,9 66,95 %

5,9 6,2 „

10,1 10,2 „

10. 2,3,4-Trioxo-acetophenon-trimethyläther (XV).

5 g Acetyl-trioxy-acetophenon-dimethyläther wurden in 80 ccm Kalilauge (1:2) gelöst und so lange mit Dimethylsulfat geschüttelt, bis ein neuer Zusatz von Dimethylsulfat die Menge des gebildeten Öles nicht mehr vermehrte. Das entstandene Öl wurde mit Äther aufgenommen, der ätherische Auszug mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet, vom Äther befreit und der Rückstand im Vakuum destilliert. Das farblose Öl erstarrte zwar in einer Kältemischung, schmolz aber bei 15—17° wieder.

Trioxo-acetophenon-trimethyläther, aus Gallacetophenon-Merck hergestellt, verhielt sich ebenso wie der aus dem 2,3,4-Trioxo-acetophenon-dimethyläther erhaltene Trimethyläther.

11. Acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3,



500 g Pyrogallol-dimethyläther-1,3 wurden mit 1000 g Essigsäureanhydrid 6 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Dann wurde aus der Mischung die Essigsäure und das überschüssige Anhydrid abdestilliert. Der Rückstand krystallisierte langsam nach dem Impfen mit Acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3 und wurde in Alkohol aufgelöst, aus dem er durch allmähliches Füllen mit Wasser und Impfen in weißen Krystallplättchen vom Schmp. 53,5° gewonnen wurde.

12. 4-Nitro-2-acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3 (XX).

30 g pulverisierter Acetyl-pyrogallol-dimethyläther wurden ziemlich schnell — doch wurde durch Kühlung mit Wasser

oder Eis Sorge getragen, daß die Temperatur der Reaktionsflüssigkeit unter 20° blieb — in eine Mischung aus 10 ccm rauchender Salpetersäure (D. 1,5) und 90 ccm konzentrierte Salpetersäure (D. 1,4) eingetragen. Die dunkelgrüne Lösung schied beim Eingießen in 500 ccm Wasser ein dunkelgrünes Öl ab, das sich bald in eine gelbrote krystalline Masse verwandelte. Sie wurde abgesaugt und aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle wiederholt umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt der erhaltenen Krystalle bei $92-93^{\circ}$ konstant blieb. Der Mononitro-acetyl-pyrogallol-dimethyläther sieht gelbrot aus, er löst sich nicht in Wasser, leichter wird er von Eisessig, leicht von Aceton und Chloroform aufgenommen.

0,218 g gaben 0,3982 g CO_2 und 0,094 g H_2O .

0,3432 g „ 18,29 ccm N_2 bei 25° und 755 mm.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}$:		Gefunden:
C	49,8	49,8 %
H	4,56	4,8 „
N	5,7	5,9 „

Bestimmung der Nitrogruppe im 4-Nitro-2-acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3.

Die Titration der Nitrogruppe erfolgte mit Zinnchlorür und Jodlösung in der in Hans Meyer, „Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen“ ¹⁾ S. 916 angegebenen Form. Angewandt:

0,1912 g verbrauchten 49,5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{SnCl}_2 = 19,8\%$ NO_2 .

0,2430 g „ 59,5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{SnCl}_2 = 18,7\%$ „ NO_2 .

Berechnet 19,1 % NO_2 für eine Nitrogruppe.

13. 4-Nitro-pyrogallol-dimethyläther-1,3 (XXI).

25 g 4-Nitro-2-acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3 wurden mit 400 ccm Normalnatronlauge auf dem Wasserbade erwärmt und die erhaltene dunkelrote Lösung nach dem Abkühlen mit Salzsäure angesäuert. Der 4-Nitro-pyrogallol-dimethyläther-1,3 schied sich in langen dünnen, gelben Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser zwischen 67° und 68° schmolzen. Nitro-pyrogallol-dimethyläther löst sich leicht in heißem, schwer

¹⁾ 3. Auflage, Berlin 1916.

346 Brand u. Collischonn: Pyrogallol-dimethyläther.

in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Eisessig, Aceton und Chloroform. Aus Wasser umkrystallisiert enthält der Nitro-pyrogallol-dimethyläther ein Molekül Krystallwasser, welches erst zwischen 100—120° vollständig entweicht.

1,081 g gaben 0,0902 g H₂O.

Berechnet für C₈H₉O₅N.H₂O:

H₂O 8,29

Gefunden:

8,73 %.

0,2623 g gaben 0,4645 g CO₂ und 0,1102 g H₂O.

0,2737 g „ 16,75 ccm N₂ bei 18,5° und 760 mm.

Berechnet für C₈H₉O₅N:

C 48,2

H 4,5

N 7,0

Gefunden:

48,8 %

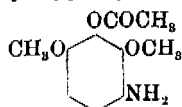
4,7 „

7,2 „.

14. 4-Nitro-pyrogallol-trimethyläther-1,2,3 (XIX).

10 g 4-Nitro-pyrogallol-dimethyläther-1,3 wurden in einem Überschuß von doppelt normaler Natronlauge gelöst und unter ständigem Schütteln so lange mit Dimethylsulfat in kleinen Mengen versetzt, bis die Flüssigkeit ihre rotbraune Farbe verloren und gelbe Krystalle abgeschieden hatte. Diese wurden abgesaugt und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. So zeigten sie blaßgelbe Farbe und den von Einhorn, Cobliner und Pfeiffer¹⁾ angegebenen Schmelzpunkt von 44°. Die Nitroverbindung löst sich nicht in Wasser, mäßig in Alkohol.

15. 4-Amino-2-acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3,



Die Reduktion wurde auf elektrochemischem Wege in der bekannten Weise ausgeführt. Als Kathode diente ein Kupferdrahtnetz, als Anode ein Bleiblech, beide waren durch eine Tonzelle voneinander getrennt. Anodenflüssigkeit war 20 prozentige Schwefelsäure, die Kathodenflüssigkeit hatte folgende Zusammensetzung: 20 g 4-Nitro-2-acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3, 75 ccm Alkohol, 15 ccm konzentrierte Salzsäure und 1 ccm Zinnchlorürlösung (15 g Zinn in 100 ccm enthalten). Sie

¹⁾ Ber. 37, 100 (1904).

wurde heiß in den Raum zwischen Tonzelle und Becherglas eingefüllt und ihr bei einer Badtemperatur von etwa 50° statt der theoretisch für die Reduktion zum Amin nötigen Strommenge von 840 A-Min. 1425 A-Min. (Spannung 8 Volt, Stromstärke 5 A) zugeführt. Die Wasserstoffentwicklung und Zinnabscheidung begann nach Zufuhr der berechneten Strommenge. Die sich anfänglich schwarzbraun färbende Kathodenlösung wurde gegen Ende der Elektrolyse blau und schied eine reichliche Krystallisation von farblosem salzsauren 4-Amino-2-acetylpyrogallol-dimethyläther-1,3 ab. Er wurde abgesaugt und nach dem Waschen mit Alkohol im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Das Filtrat hiervon wurde im Kohlensäurestrom unter vermindertem Druck eingeeengt und der rohe salzsaure 4-Amino-2-acetylpyrogallol-dimethyläther-1,3 folgendermaßen gereinigt:

5 g rohes Chlorhydrat wurden in 45 ccm siedendem Methylalkohol gelöst und das wieder zum Sieden erhitzte Filtrat so lange mit Äther versetzt, bis die Krystallabscheidung begann, die durch Abkühlen vervollständigt wurde. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit einer Alkohol-Äthermischung (1:1) gewaschen und im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

Salzsaurer 4-Amino-2-acetylpyrogallol-dimethyläther-1,3 sieht rein weiß aus, schmilzt bei 210° unter Zersetzung und löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, schwerer in Salzsäure und fast gar nicht in Äther. Das trockene Chlorhydrat ist sehr gut haltbar, während seine Lösungen sehr bald ihre Farbe ändern.

Der salzsaure 4-Amino-2-acetylpyrogallol-dimethyläther läßt sich diazotieren, wenn auch die Einwirkung der salpetrigen Säure (aus HCl und NaNO_2) nur langsam erfolgt. Die Diazoniumlösung gibt mit alkalischer β -Naphthollösung eine rote Azoverbindung, die, aus heißem Alkohol umkrystallisiert, in metallisch glänzenden Nadeln vom Schmp. $165\text{--}166^{\circ}$ erhalten wurde. Mit R-Salz liefert die Diazoniumverbindung einen Wolle färbenden, dunkelroten Farbstoff.

4,34 mg	gaben	7,63 mg	CO_2	und	2,21 mg	H_2O .
5,68 mg	„	9,96 mg	CO_2	„	2,82 mg	H_2O .
5,64 mg	„	3,38 mg	AgCl .			
5,132 mg	„	3,09 mg	AgCl .			

Berechnet für $C_{10}H_{13}O_4N \cdot HCl$:

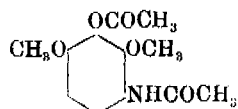
C	48,2
H	5,7
Cl	14,8

Gefunden:

48,	47,8 %
5,7	5,6 „
14,8	14,9 „

Zur Herstellung des freien 4-Amino-2-acetyl-pyrogallol-dimethyläthers-1,3 wurden 2 g des salzsauren Salzes in Wasser gelöst und die auf Zusatz von überschüssigem Natriumbicarbonat trüb gewordene Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt. Das beim Abdestillieren des Äthers aus dem mit Natriumsulfat getrockneten Ätherauszug hinterbleibende zähe Öl wurde auch nach wochenlangem Stehen in der Kälte und Abkühlen mit Eis-Kochsalzmischung nicht fest, sondern nahm eine immer dunkler werdende Farbe an.

16. 4-Acetylamino-2-acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3.



Zu einer Lösung von 2 g Amino-acetyl-pyrogallol-dimethyläther-Chlorhydrat wurden erst 2 g krystallisiertes Natriumacetat und dann $1\frac{1}{2}$ ccm Essigsäureanhydrid gegeben und die Mischung geschüttelt. Nach ganz kurzer Zeit schied sich der feste Acetylamino-acetyl-pyrogallol-dimethyläther in Krystallen ab, die nach dem Absaugen durch Umlösen aus heißem Wasser in farblosen Blättchen vom Schmp. $131-132^\circ$ erhalten wurden. Die Verbindung wird von kaltem Wasser schwer, von heißem Wasser leicht aufgenommen, auch in Alkohol ist sie leicht löslich.

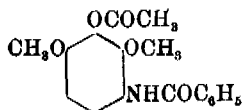
4,636 mg	gaben	9,645 mg CO_2	und	2,54 mg H_2O .
4,29 mg	„	8,885 mg CO_2	„	2,35 mg H_2O .
2,546 mg	„	0,1254 ccm N_2	bei 18° und 751 mm.	
4,994 mg	„	0,250 ccm N_2	bei 19° und 751 mm.	

Berechnet für $C_{13}H_{15}O_5N$:

C	56,9
H	5,9
N	5,7

Gefunden:

56,8	56,5 %
6,1	6,1 „
5,7	5,8 „

17. 4-Benzoylamino-2-acetyl-pyrogallol-dimethyl-
äther-1,3,


Eine Lösung von 2,5 g salzsaurem Amino-acetyl-pyrogallol-dimethyläther in 100 ccm Wasser wurde mit 30 ccm Natronlauge (1:2) versetzt und mit 1,5 g Benzoylchlorid geschüttelt. Die abgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt und das Filtrat nochmals mit 1,5 g Benzoylchlorid geschüttelt, wobei eine weitere Krystallmenge erhalten wurde. Das erhaltene Benzoylderivat zeigte nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 150—151°. 4-Benzoylamino-2-acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3 löst sich schwer in kaltem Alkohol, leicht in Aceton, Eisessig und Chloroform und sehr wenig in Wasser.

4,696 mg gaben 11,94 mg CO₂ und 2,26 mg H₂O.

5,800 mg „ 14,61 mg CO₂ „ 2,58 mg H₂O.

Berechnet für C₁₇H₁₇O₅N:

C	69,0
H	5,4

Gefunden:

69,4	68,7 %
5,4	5,0 „

18. 4,6-Dinitro-2-acetyl-pyrogallol-dimethyl-
äther-1,3 (XXIII).

30 g Acetyl-pyrogallol-dimethyläther wurden langsam in 100 ccm rauchende Salpetersäure (D. 1,5—1,525), die mit Eis gekühlt wurden, eingetragen. Nachdem die Flüssigkeit noch eine Viertelstunde unter Kühlung gestanden hatte, wurde sie in Wasser gegossen. Die Nitroverbindung schied sich — je nach den gerade getroffenen Versuchsbedingungen — in verschiedener Form aus, meist als grünes Öl, das sich bald in eine hellgelbe Krystallmasse verwandelte. Sie wurde abgesaugt, gewaschen und mehrmals aus heißem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. So erhält man bei 127—128° schmelzende gelbe Krystalle, die in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol und Eisessig schwer und in Aceton leicht löslich sind.

350 Brand u. Collischonn: Pyrogallol-dimethyläther.

0,2081 g gaben 0,3218 g CO_2 und 0,0682 g H_2O .
 0,2039 g „ 0,3162 g CO_2 „ 0,0658 g H_2O .
 0,3482 g „ 30,69 ccm N_2 bei 26° und 754,5 mm.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_2$:		Gefunden:	
C	41,96	42,2	42,3 %
H	3,5	3,6	3,6 „
N	9,8	9,7	— „

Die Bestimmung der Anzahl Nitrogruppen wurde in derselben Weise ausgeführt, wie unter Nr. 12 angegeben wurde.

0,1959 g verbrauchten 80 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Stannochloridlösung = 31,24 % NO_2 . Berechnet für 2 Nitrogruppen: 32,17 % NO_2 .

19. 4,6-Dinitro-pyrogallol-dimethyläther-1,3 (XXIV).

10 g Dinitro-acetyl-pyrogallol-dimethyläther wurden mit 100 ccm Normalnatronlauge auf dem Wasserbade erwärmt, bis vollständige Lösung eingetreten war. Auf Zusatz von Salzsäure fiel der Dinitro-pyrogallol-dimethyläther aus der schwarzrot gefärbten Lösung in gelben Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei 162 — 163° schmolzen. Dinitro-pyrogallol-dimethyläther löst sich in kaltem Wasser schwer, leichter in heißem, leicht in Alkohol und in Eisessig.

0,2132 g gaben 0,3078 g CO_2 und 0,0646 g H_2O .
 0,2239 g „ 0,3236 g CO_2 „ 0,0673 g H_2O .
 0,2067 g „ 20,55 ccm N_2 bei 21° und 753 mm.
 0,2191 g „ 22,15 ccm N_2 bei 20° „ 753 mm.

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_7\text{N}_2$:		Gefunden:	
C	39,3	39,4	39,4 %
H	3,3	3,4	3,3 „
N	11,5	11,4	11,7 „

Um eine vollständige Zerstörung des Dinitro-pyrogallol-dimethyläthers zu vermeiden, darf bei der Verseifung seiner Acetylverbindung die Natronlauge nicht stärker, als oben angegeben wurde, angewandt werden.

20. 4,6-Dinitro-pyrogallol-trimethyläther-1,2,3 (XXII).

5 g Dinitro-pyrogallol-dimethyläther wurde in einem Überschuß von doppelt normaler Natronlauge gelöst und so lange unter ständigem Schütteln mit Dimethylsulfat in kleinen Mengen versetzt, bis sich die Farbe der Lösung aufhellte, und sich

der Dinitro-pyrogallol-trimethyläther in Krystallen abschied. Die Methylierung erfolgte sehr langsam, zweckmäßig unterstützt man sie durch zeitweises Erwärmen der Flüssigkeit, doch wird diese auch dann nicht hellgelb. Die abgesaugten Krystalle wurden aus verdünntem Alkohol in hellgelben Krystallen erhalten, die entsprechend den Angaben von Thoms und Siebeling¹⁾ bei 87—88° schmolzen.

3,159 mg gaben 4,86 mg CO₂ und 1,09 mg H₂O.

4,589 mg „ 0,441 cem N₂ bei 18° und 757 mm.

Berechnet für C₉H₁₀O₇N₂:

C 41,9

H 3,8

N 10,86

Gefunden:

41,97 %

3,86 „

11,2 „ .

Dem Verein für chemische Industrie in Mainz danken wir noch vielmals für Ausführung einer Anzahl von Analysen.

Gießen, Chem. Labor. der Universität, August 1921.

¹⁾ Ber. 44, 2121 (1911).