

Fraktionierung erhielt man trisilyliertes L-Cystein in 73-proz. Ausbeute. Sdp._{0.2} 84°, n_D^{20} 1.4559 und $[\alpha]_D^{20}$: -4.6° (in Essigester).

C₁₂H₃₁NO₂SSi₃ (337.8) Ber. C 42.69 H 9.25 N 4.15
Gef. C 42.65, 42.47 H 9.29, 9.29 N 4.03, 3.92

Die optische Drehung des eingesetzten wasserfreien L-Cysteinhydrochlorids betrug $[\alpha]_D^{20}$: +7.6° (6*n* HCl); durch Methanolyse des trisilylierten L-Cysteins in Freiheit gesetztes Cystein wies eine Drehung von $[\alpha]_D^{20}$: +7.3° (6*n* HCl) auf.

N-Cbo-Glycyl-DL-serin und *N-Cbo-Glycyl-L-cystein*: Die Synthese der beiden *N-Cbo*-Dipeptide wurde nach Methode B durchgeführt, wobei im Falle des *N-Cbo-Glycyl-L-cysteins* unter Stickstoffatmosphäre gearbeitet und die Hydrolyse mit sauerstofffreiem Wasser durchgeführt werden mußte. Die angesäuerte Reaktionslösung wurde dreimal mit je 50 ccm Äther extrahiert und anschließend dreimal mit je 50 ccm Essigester ausgeschüttelt. Nach Trocknen wurden die Essigesterauszüge unter 12 Torr bei Raumtemperatur auf ein kleines Volumen eingengt, wobei das *N-Cbo-Glycyl-DL-serin* in Blättchen kristallisierte, während das *N-Cbo-Glycyl-L-cystein* nach Zusatz von Petroläther zunächst amorph ausfiel.

Ein Teil des *N-Cbo-Glycyl-L-cysteins* befand sich in der äther. Lösung, woraus es nach Trocknen und Einengen der Lösung als erste Fraktion auskristallisierte. Es gab eine stark positive Nitroprussidnatriumreaktion (analytische Daten s. Tab.).

N-Cbo-Glycyl-L-cystein ließ sich auch nach Methode A unter Berücksichtigung der oben erwähnten Vorsichtsmaßregeln darstellen. Die Aufarbeitung der hydrolysierten und vom Tetrahydrofuran befreiten Reaktionslösung erfolgte, wie oben beschrieben.

LEOPOLD HORNER und SIEGFRIED GÖWECKE¹⁾

Zur Kenntnis der *o*-Chinone, XVI²⁾

Additionsreaktionen mit 3-Methoxy-*o*-chinon

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Eingegangen am 2. November 1960)

HCl-Addition an 3-Methoxy-*o*-chinon und nachfolgende Entmethylierung liefert 5-Chlor-pyrogallol, Benzolsulfinsäure-Addition und anschließende Methylierung führt zum 2.3.4-Trimethoxy-diphenylsulfon. Thiophenol wird in 6-Stellung eingelagert. — An das (nicht faßbare) Intermediärprodukt der Purpurogallinbildung aus Pyrogallol, das 3-Hydroxy-*o*-chinon, wird Benzolsulfinsäure zu 3.4.5-Trihydroxy-diphenylsulfon addiert; dessen Permethylierungsprodukt wie auch das 2.3.4-Trimethoxy-Isomere werden zum Konstitutionsbeweis auf unabhängigen Wegen synthetisiert.

Systematische Untersuchungen über die Anlagerung von Reaktionspartnern des Typs HX und von nucleophilen Komponenten an *o*-Chinone unterschiedlicher Struktur wurden bis jetzt noch nicht durchgeführt.

¹⁾ Auszug aus der geplanten Dissertat. S. GÖWECKE, Univ. Mainz.

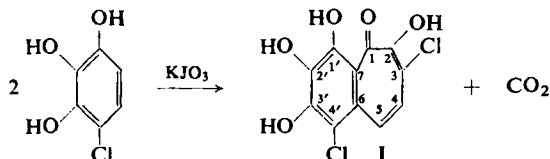
²⁾ XV. Mittel.: L. HORNER und W. DÜRCKHEIMER, Z. Naturforsch. 14b, 744 [1959].

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, diese Lücke zu schließen. Ein erster Beitrag bezieht sich auf das 3-Methoxy-*o*-chinon, welches aus 3-Methoxy-brenzcatechin und Tetrachlor-*o*-chinon³⁾ leicht zugänglich geworden ist.

An früheren Arbeiten, die sich mit der Addition an *o*-Chinone befassen, seien genannt: Die Anlagerung von HCl an *o*-Benzochinon zu einem Gemisch von 3- und 4-Chlor-brenzcatechin⁴⁾, die gemeinsame Einwirkung von Oxydationsmitteln und Benzolsulfinsäure auf Pyrogallol bzw. Brenzcatechin zu Pyrogallol-?-phenylsulfon⁵⁾ bzw. Brenzcatechin-?-phenylsulfon, eine Reihe von Additionsreaktionen an das 4.5-Dimethyl-*o*-chinon⁶⁾, die Anlagerung von Sulfid an 3-Hydroxy-*o*-chinon⁷⁾ und die THIELE-WINTER-Additionen an 4-Methyl- bzw. 3.5-Dimethyl-*o*-chinon⁸⁾. Aus dem 3.5-Di-tert.-butyl-*o*-chinon⁹⁾ wird bei Einwirkung von Acetanhydrid unter Bildung des Triacetates des 2-Hydroxy-6-tert.-butyl-hydrochinons eine tert.-Butylgruppe eliminiert.

ANLAGERUNG VON CHLORWASSERSTOFF

Für die Synthese monochlorierter Benzotropolonderivate definierter Struktur aus *o*-Chinonen und monochlorierten Pyrogallolen¹⁰⁾ benötigten wir 4- bzw. 5-Chlor-pyrogallol. 4-Chlor-pyrogallol (Schmp. 143°) entsteht nach A. PERATONER und C. VITALE¹¹⁾ aus Pyrogallol und Sulfurylchlorid. Die gleiche Verbindung soll nach D. GINSBERG¹²⁾ in 80-proz. Ausbeute aus Pyrogallol mit tert.-Butylhypochlorit in Tetrachlorkohlenstoff zugänglich sein. Wir haben beide Vorschriften nachgearbeitet und sind hinsichtlich Ausbeute und Reinheit der Umsetzungsprodukte zu anderen Ergebnissen gekommen. Mit tert.-Butylhypochlorit haben wir immer nur dunkle Harze erhalten, aus denen durch Vakuumsublimation in 20-proz. Ausbeute farblose Kristalle erhalten werden konnten, neben 4-Chlor-pyrogallol noch erhebliche Mengen an nicht umgesetztem Pyrogallol enthaltend. Das mit Sulfurylchlorid dargestellte 4-Chlor-pyrogallol schmilzt nicht, wie A. PERATONER¹¹⁾ und C. GRAEBE¹³⁾ beschreiben, bei 143°. Wir selbst fanden für das anfallende Substanzgemisch bei dieser Arbeitsweise den Schmelzpunkt 153–156°. Endgültige Klarheit erbrachte schließlich die Direktchlorierung von Pyrogallolcarbonat, die zu einer Verbindung vom Schmp. 163° führt. Sie ist, wie das Papierchromatogramm zeigt, mit der Hauptkomponente des mit Sulfurylchlorid wie auch mit tert.-Butylhypochlorit erhaltenen Gemisches identisch^{13b)}.



3) L. HORNER und W. DÜRCKHEIMER, Z. Naturforsch. **14b**, 741 [1959].

4) R. WILLSTÄTTER und H. E. MÜLLER, Ber. dtsh. chem. Ges. **44**, 2182 [1911].

5) O. HINSBERG und A. HIMMELSCHNEIDER, Ber. dtsh. chem. Ges. **29**, 2023 [1896].

6) L. HORNER und K. STURM, Liebigs Ann. Chem. **597**, 1 [1955].

7) W. MAYER und R. FIKENTSCHEER, Angew. Chem. **69**, 102 [1957].

8) H. BUDZIKIEWICZ, W. METLESICS und F. WESSELY, Mh. Chem. **91**, 117 [1960].

9) W. FLAIG, Th. PLOETZ und H. BIERGANS, Liebigs Ann. Chem. **597**, 196 [1955].

10) L. HORNER und W. DÜRCKHEIMER, Z. Naturforsch. **14b**, 743 [1959].

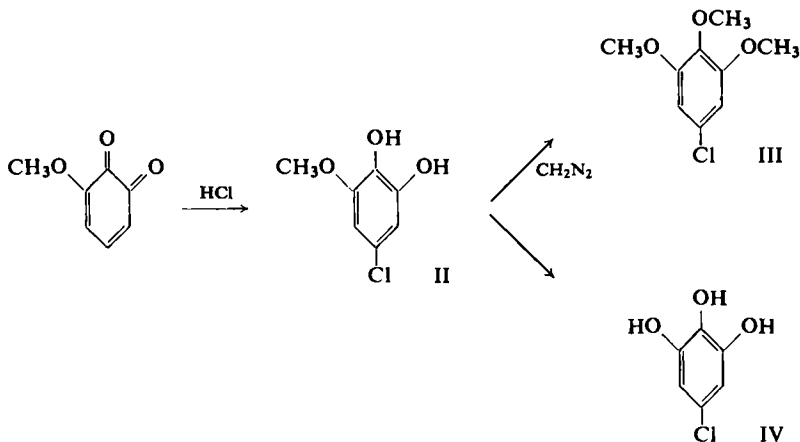
11) Gazz. chim. ital. **28** I, 227 [1898]; C. **1898** I, 1053.

12) J. Amer. chem. Soc. **73**, 2723 [1951].

13) a) C. GRAEBE und M. SUTER, Liebigs Ann. Chem. **340**, 228 [1905]; b) Auch für das 4.5-Dichlor- und das Perchlorpyrogallol gibt PERATONER einen um 10–15° zu tief liegenden Schmp. an.

Letzte Zweifel an der Konstitution des 4-Chlor-pyrogallols (Schmp. 163°) wurden durch das Ergebnis der oxydativen Kondensation zu einem Benzotropolonderivat zerstreut. Mit Kaliumjodat erhält man das 3,4'-Dichlor-purpurogallin (I). 5-Chlor-pyrogallol ist zur Benzotropolon-Bildung nicht befähigt.

5-Chlor-pyrogallol entsteht glatt und in guter Ausbeute durch Anlagerung von HCl an 3-Methoxy-*o*-chinon und anschließende Ätherspaltung.



Durch Einwirkung von Diazomethan auf II erhält man den festen 5-Chlor-pyrogalloltrimethyläther (III), der bereits von C. GRAEBE und M. SUTER^{13a)} dargestellt worden war. Das 4-Chlor-Isomere ist dagegen flüssig. Wie papierchromatographisch gezeigt werden kann, entsteht bei der Anlagerung nur der 5-Chlor-pyrogallol-1-methyläther (II). Im Papierchromatogramm lassen sich lediglich geringe Mengen von Pyrogallolmonomethyläther nachweisen. Vermutlich ist während der Aufarbeitung von II Chlor durch Wasserstoff verdrängt worden.

Die Entmethylierung des 5-Chlor-monomethyläthers II mit 48-proz. Bromwasserstoffsäure in Eisessig liefert das noch nicht beschriebene 5-Chlor-pyrogallol (IV). Ein reineres 5-Chlor-pyrogallol ergibt die Spaltung mit Aluminiumchlorid¹⁴⁾; mit HBr wird, wie das Papierchromatogramm zeigt, in geringem Umfang Chlor gegen Wasserstoff ausgetauscht.

ANLAGERUNG VON BENZOLSULFINsäURE

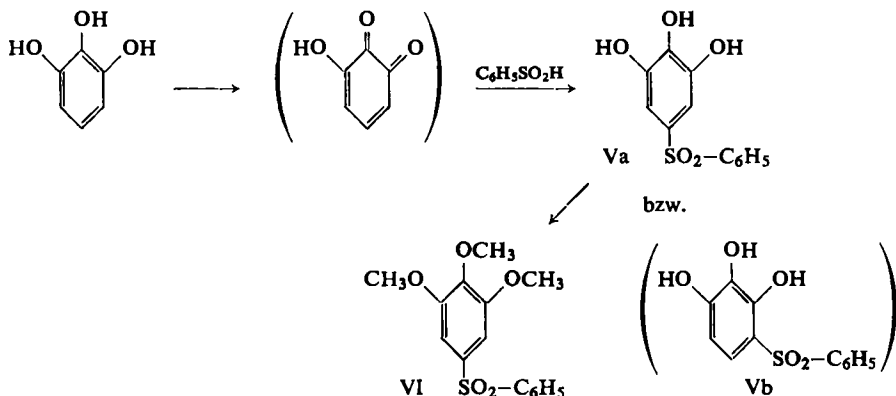
Ein wichtiges Beweisstück für die primäre Oxydation des Pyrogallols zum 3-Hydroxy-*o*-chinon bei der Purpurogallinbildung ist die Umsetzung mit Benzolsulfinsäure zum Sulfon Va bzw. Vb, die bereits von O. HINSBERG und A. HIMMELSCHEN⁵⁾ beschrieben worden ist.

Wir wissen jetzt, daß die von uns zunächst angenommene Konstitution Va¹⁵⁾ zutrifft.

¹⁴⁾ A. LÜTTRINGHAUS und G. v. SÄÄF, *Angew. Chem.* **51**, 915 [1938].

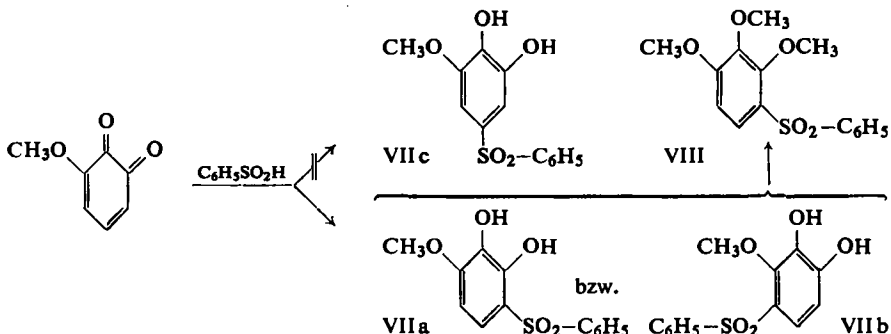
¹⁵⁾ L. HORNER und W. DÜRCKHEIMER, *Z. Naturforsch.* **14b**, 744 [1959].

Zum Strukturbeweis wurde das Sulfon Va zunächst mit Diazomethan bzw. Dimethylsulfat/Alkali in den Trimethyläther VI umgewandelt. Dieser wurde dann auf sicherem



Wege, von der Gallussäure ausgehend, synthetisiert. Die einzelnen Etappen waren: Gallussäuretrimethyläther^{16,17)}, dessen Säurechlorid^{16,18)}, Säureamid¹⁹⁾ und Hofmannscher Säureamid-Abbau zum 5-Amino-pyrogalloltrimethyläther^{19,20)}, Diazotierung und Umsetzung mit Natriumthiophenolat^{21,22)} führte zum 3,4,5-Trimethoxydiphenylsulfid und durch anschließende Oxydation mit 30-proz. Wasserstoffperoxyd in Eisessig zum Sulfon VI. Die auf diesem Wege gewonnene Verbindung war identisch mit dem über 3-Hydroxy-*o*-chinon durch Sulfinssäure-Addition und anschließende Methylierung erhaltenen Sulfon VI.

Erwartungsgemäß addiert 3-Methoxy-*o*-chinon spontan Benzolsulfinssäure und liefert in 70-proz. Ausbeute ein ausgezeichnet kristallisierendes Sulfon (VIIa bzw. VIIb). Nach Permethylierung entsteht ein Trimethoxydiphenylsulfon (VIII), das nicht identisch ist mit Verbindung VI.



16) W. H. PERKIN JR. und C. WEIZMANN, J. chem. Soc. [London] **89**, 1655 [1906].

17) C. GRAEBE und E. MARTZ, Liebigs Ann. Chem. **340**, 219 [1905].

18) ST. V. KOSTANECKI und J. TAMBOR, Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 4022 [1906].

19) C. GRAEBE und M. SUTER, Liebigs Ann. Chem. **340**, 223 [1905].

20) G. P. SCHIEMENZ und H. ENGELHARD, Chem. Ber. **92**, 865 [1959].

21) J. H. ZIEGLER, Ber. dtsh. chem. Ges. **23**, 2469 [1890].

22) G. E. HILBERT und T. B. JOHNSON, J. Amer. chem. Soc. **51**, 1532 [1929].

Die Methylierung verläuft nur langsam und über einen isolierbaren Dimethyläther. Diese Beobachtung läßt sich durch Annahme der Konstitution VII a für das Primäraddukt verständlich machen, in welchem eine Hydroxylgruppe wegen Chelatbeziehung zur Sulfongruppe nur träge reagiert.

Wir haben die auf das Prinzip des Ausschlusses gegründete Strukturzuordnung von VIII durch eine unabhängige Synthese gestützt.

Aus Pyrogalloltrimethyläther erhält man mit Jod/Jodsäure den 4-Jod-pyrogalloltrimethyläther²³⁾. In Analogie zu den Arbeiten von F. MAUTHNER²⁴⁾ erhält man mit Natriumthiophenolat in Gegenwart von Kupferpulver das 2.3.4-Trimethoxy-diphenylsulfid, das zum Sulfon VIII oxydiert werden kann. Letzteres ist identisch mit dem durch Benzolsulfinsäure-Addition an 3-Methoxy-*o*-chinon und anschließende Methylierung erhaltenen Produkt.

Es ergibt sich somit der überraschende Befund, daß Benzolsulfinsäure an 3-Hydroxy- bzw. 3-Methoxy-*o*-chinon in verschiedener Weise addiert wird.

Eine theoretische Deutung dieser und aller anderen Befunde soll erst dann versucht werden, wenn wir ein größeres Tatsachenmaterial überblicken können.

ADDITION VON THIOPHENOL

Thiophenol lagert sich mit 78-proz. Ausbeute an 3-Methoxy-*o*-chinon an und wird nicht zum Disulfid oxydiert. Die Konstitutionsaufklärung war einfach: Methylierung mit Diazomethan und anschließende Oxydation mit Wasserstoffperoxyd führt zum Sulfon VIII. Thiophenol tritt demnach wie die Benzolsulfinsäure in die 6-Stellung ein.

THIELE-ADDITION

Acetanhydrid reagierte unter den üblichen Bedingungen unter schwacher Wärmetönung mit 3-Methoxy-*o*-chinon. Bei der Aufarbeitung erhielt man ein bei 0° glasartig erstarrendes Harz, welches keinerlei Kristallisationstendenz zeigte und bei dem Versuch der Entacetylierung mit HCl in Methanol nur schwarze Schmierien lieferte.

Der RESEARCH CORPORATION, New York, danken wir für die Gewährung von Mitteln.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

4-Chlor-pyrogallol

a) *Aus Pyrogallol und Sulfurylchlorid*: Einer Lösung von 10 g (80 mMol) feingepulvertem Pyrogallol in 45 ccm trockenem Äther läßt man bei 0° 11 g (80 mMol) Sulfurylchlorid langsam zutropfen und überläßt die Reaktionsmischung 24 Stdn. sich selbst. Man kocht 2 Stdn. unter Rückfluß, um die Reaktion zu vervollständigen und zieht sodann den Äther i. Vak. ab.

Aus dem Destillationsrückstand läßt sich durch Sublimation bei 130–140°/0.5 Torr ein Substanzgemisch gewinnen, das bei 153–156° schmilzt. Ausb. 11 g (86% d. Th.). Die Substanz wird aus 100 Teilen Benzol umkristallisiert. Der Schmp. erhöht sich dabei nicht.

b) *Aus Pyrogallolcarbonat*: 5 g (33 mMol) Pyrogallolcarbonat²⁵⁾ werden weitgehend in wasser- und alkoholfreiem Chloroform gelöst und mit einer Lösung von 2.47 g (35 mMol)

²³⁾ H. O. WIRTH, O. KÖNIGSTEIN und W. KERN, Liebigs Ann. Chem. 634, 84 [1960].

²⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 3593 [1906].

²⁵⁾ A. EINHORN, J. COBLINER und H. PFEIFFER, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 106 [1904].

Chlor in 90 ccm Chloroform versetzt. Unter schwacher Erwärmung entweicht HCl und das 4-Chlor-pyrogallolcarbonat scheidet sich alsbald an der Kolbenwand ab. Nach 12 Std. wird für eine weitere Stunde unter Rückfluß erhitzt und nach dem Erkalten filtriert. 4.5 g Rohprodukt. Durch Abdunsten der Mutterlauge kann noch 1 g erhalten werden. Ausb. 90% d. Th.

Dieses rohe 4-Chlor-pyrogallolcarbonat wird sofort mit der 4–5fachen Menge Wasser einige Min. unter Rückfluß gekocht, wobei es unter CO₂-Entwicklung in Lösung geht. Nach dem Erkalten äthert man dreimal mit wenig Äther aus und erhält nach dem Trocknen mit CaCl₂ und Eindunsten der äther. Lösung das 4-Chlor-pyrogallol in quantitat. Ausb. Nach Sublimation bei 120–125°/0.6 Torr und mehrmaligem Umkristallisieren aus viel Benzol erhält man fein verfilzte Nadelchen vom Schmp. 162–163.5° (Lit.¹¹): 143°).

C₆H₃ClO₃ (160.6) Ber. C 44.88 H 3.14 Cl 22.08 Gef. C 45.32 H 3.53 Cl 21.03

Die Substanz enthält immer noch etwas Pyrogallol, wie die Analysendaten zeigen.

Tribenzoat des 4-Chlor-pyrogallols: 2 g (12.5 mMol) 4-Chlor-pyrogallol werden unter Rühren in 100 ccm 10-proz. Natronlauge gelöst und unter N₂ mit 11 ccm *Benzoylchlorid* versetzt. Nach 20–30 Min. ist die Reaktion beendet. Nach 2stdg. Stehenlassen wird die noch halbweiche, farblose Masse abfiltriert und in 40 ccm warmem Äthanol gelöst. Nach einigen Tagen haben sich 1.3 g des *Benzoats* in großen, farblosen Platten abgeschieden. Der Schmp. liegt nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol bei 145–146° (Lit.¹¹): 140°. Ausb. 1.3 g (22% d. Th.).

C₂₇H₁₇ClO₆ (472.9) Ber. C 69.15 H 3.74 Cl 7.50 Gef. C 68.58 H 3.62 Cl 6.94

3,4'-Dichlor-purpurogallin (I): 1.5 g (9.4 mMol) 4-Chlor-pyrogallol werden, in 15 ccm H₂O gelöst, tropfenweise mit einer Lösung von 1 g KJO₃ in 30 ccm H₂O versetzt. Unter CO₂-Entwicklung fällt I sofort aus und kann abfiltriert werden. Ausb. 1 g (74% d. Th.). Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig, dann aus Dioxan/Wasser (1:1) sowie aus Äthanol Schmp. 211–212°.

C₁₁H₆Cl₂O₅ (289.0) Ber. C 45.70 H 2.09 Cl 24.53 Gef. C 45.72 H 2.20 Cl 24.40

Additionsreaktionen an 3-Methoxy-o-chinon

Anlagerung von HCl an 3-Methoxy-o-chinon zu 5-Chlor-pyrogallol-1-methyläther (II): 16.9 g (120 mMol) 3-Methoxy-o-chinon werden in 200 ccm Tetrahydrofuran suspendiert und mit 15 ccm konz. Salzsäure versetzt. Unter starker Erwärmung bildet sich sofort eine klare, rote Lösung, die nach 30 Min. i. Vak. eingedampft wird. Es bleibt ein braunes Öl zurück, das alsbald erstarrt. Man reinigt durch Destillation unter N₂, wobei 14.7 g (70% d. Th.) eines farblosen Produktes bei 144°/2–2.5 Torr konstant übergehen. Schmp. 61–63°.

Etwas höhere Ausbeuten (80% d. Th.) erhält man bei Reinigung durch Vakuumsublimation bei 135–140°/1–1.5 Torr. Bei größeren Ansätzen ist eine Destillation vorzuziehen. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Petroläther (80–100°) schmelzen die langen, farblosen Nadeln bei 67–68°. Sie verändern beim Liegen an der Luft sofort ihr Aussehen und werden stumpf und unansehnlich. Die Analyse ergibt nur ungenaue Werte.

Bei der absteigenden Papierchromatographie (Lösungsmittelgemisch Butanol/Eisessig/Wasser (40:10:50)) findet man R_F(abst.) 0.88 (Enolreaktion hellrot).

Im Papierchromatogramm ist noch ein weiterer schwacher, dunkelroter Fleck sichtbar, der als Pyrogallolmonomethyläther identifiziert wurde.

5-Chlor-pyrogalloltrimethyläther (III): 2 g (11.5 mMol) II werden in 40 ccm Äther gelöst und mit einem großen Überschuß einer äther. *Diazomethan*-Lösung versetzt. Es setzt nur

eine schwache Gasentwicklung ein. Nach 48 Stdn. wird das überschüss. Diazomethan mit Eisessig zerstört und der Äther abdestilliert. Es hinterbleibt ein fester Rückstand, der dreimal aus Methanol/Wasser (1:1) umkristallisiert wird und dann bei 72° schmilzt. Kleine, farblose Nadelchen.

$C_9H_{11}ClO_3$ (202.6) Ber. C 53.35 H 5.47 Cl 17.50 OCH_3 45.9

Gef. C 53.23 H 5.43 Cl 17.65 OCH_3 43.7

5-Chlor-pyrogallol (IV)

a) *Durch Entmethylierung von II mit HBr*: 2 g (11.5 mMol) II werden in 20 ccm Eisessig gelöst, 5 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure hinzugefügt und 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die völlig schwarz gewordene Lösung bringt man i. Vak. zur Trockne und reinigt den schwarzen Rückstand durch Sublimation bei 170–180°/1.5 Torr: 2.1 g (92% d. Th.). Nach nochmaliger Sublimation erhält man farblose Kristalle, die bei 156–163° schmelzen. Papierchromatographisch lassen sich vier Stoffe nebeneinander nachweisen (Lösungsmittelgemisch: *n*-Butanol/Eisessig/Wasser (40:10:50)).

	<i>R_F</i> -Wert	Reaktion mit $FeCl_3$	Substanz
1. Fleck	0.88	hellrot	5-Chlor-pyrogallol-1-methyläther (II)
2. Fleck	0.84	gelb, später schwarz	5-Chlor-pyrogallol (IV)
3. Fleck	0.83	dunkelrot	Pyrogallolmonomethyläther
4. Fleck	0.72	gelbbraun	Pyrogallol

Durch Umkristallisieren konnte keine Trennung erzielt werden.

b) *Durch Entmethylierung von II mit $AlCl_3$* : Unter starkem Rühren läßt man zu 4.5 g (34 mMol) $AlCl_3$ in 150 ccm Benzol eine Lösung von 1.7 g (10 mMol) II in Benzol zutropfen. Unter starkem Rühren wird zum Sieden erhitzt, wobei Methylchlorid und etwas HCl entweichen. Nach 2stdg. Kochen wird das schwarze Reaktionsgemisch auf eine Mischung von 20 ccm konz. Salzsäure und 30 g Eis gegossen und die wäbr. Phase nach kräftigem Durchmischen abgetrennt. Man schüttelt nochmals zweimal mit je 30 ccm Benzol aus, trocknet die vereinigten benzol. Lösungen mit Na_2SO_4 und destilliert das Benzol ab. Die Vakuumsublimation des Rückstandes bei 170–175°/0.5 Torr liefert 1.1 g (69% d. Th.) 5-Chlor-pyrogallol (IV). Aus Benzol lange, farblose Spieße vom Schmp. 166–168°.

Papierchromatographisch ist außer IV nur etwas Pyrogallol nachweisbar.

5-Chlor-pyrogallol ist gegen Autoxydation wesentlich empfindlicher als das 4-Chlor-Isomere. Analysiert wurde das Acetylderivat vom Schmp. 123–124°.

$C_{12}H_{11}ClO_6$ (286.7) Ber. C 50.27 H 3.87 Cl 12.37 Gef. C 50.20 H 3.93 Cl 12.48

*Methylierung des 3.4.5-Trihydroxy-diphenylsulfons (Va)*⁵⁾: 1.5 g (5.7 mMol) Va werden in 10 ccm Dioxan mit einer Diazomethan-Lösung methyliert. Nach 12 Stdn. hat sich der Trimethyläther an der Kolbenwand in kleinen Kristallen abgeschieden. Rohausbeute 1.25 g. Nach dem Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff Schmp. 150–152°. Keine Depression im Gemisch mit dem aus 5-Amino-pyrogalloltrimethyläther dargestellten Sulfon VI (s. unten).

3.4.5-Trimethoxy-diphenylsulfid: 5 g (27 mMol) 5-Amino-pyrogalloltrimethyläther werden in der Wärme in 30 ccm Wasser und 6.3 ccm konz. Salzsäure gelöst und ohne Rücksicht auf teilweise wieder ausfallendes Hydrochlorid bei 0° mit einer Lösung von 1.9 g $NaNO_2$ in 10 ccm Wasser diazotiert. Nach beendeter Diazotierung stellt man durch Zusatz einer konz.

Natriumacetatlösung auf etwa p_H 5 ein und läßt die jetzt hellrote Lösung in eine auf 70° erwärmte Lösung von 3.2 g (34 mMol) *Thiophenol* und 2.1 g NaOH in 15 ccm Wasser langsam unter kräftigem Rühren eintropfen. Unter N_2 -Entwicklung bildet sich ein hellroter Niederschlag. Nun wird 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt, um Reste des Diazoniumsalzes vollständig zu zerstören. Man säuert mit 20 ccm konz. Salzsäure an, fügt 6 g Zn-Staub hinzu und kocht 1 Stde. unter Rückfluß und unter Rühren, um evtl. gebildetes Diphenyldisulfid zu entfernen. Das gebildete *Thiophenol* wird anschließend mit Wasserdampf abgeblasen. Die erkaltete, wäßr. Phase wird dreimal mit je 30 ccm Äther extrahiert und die äther. Lösung je zweimal mit 2 *n* NaOH, 2 *n* HCl und Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen mit $CaCl_2$ wird der Äther abdestilliert. Das zurückbleibende, braune Öl destilliert bei 165–175°/0.4 Torr. Man erhält 3.3 g (41% d. Th.) eines gelblichen, hochviskosen Öles, ein beträchtlicher, fester Destillationsrückstand hinterbleibt.

3.4.5-Trimethoxy-diphenylsulfon (VI): 3.3 g (12 mMol) *3.4.5-Trimethoxy-diphenylsulfid* werden, in 25 ccm Eisessig gelöst, mit 4.5 ccm 30-proz. Perhydrol versetzt. Man läßt 1 Stde. bei Raumtemperatur stehen und erhitzt eine weitere Stde. unter Rückfluß. Anschließend werden weitere 4 ccm H_2O_2 zugefügt; dann wird nochmals 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen scheiden sich 1.5 g farblose Kristalle vom Schmp. 148.5–152° ab. Aus dem Filtrat erhält man weitere 0.9 g. Ausb. 66% d. Th. Durch Umkristallisieren aus Methanol, Eisessig und anschließend aus Tetrachlorkohlenstoff steigt der Schmp. auf 152–153.5°.

$C_{15}H_{16}O_5S$ (308.4) Ber. C 58.43 H 5.23 S 10.40 Gef. C 58.66 H 5.12 S 10.32

Addition von Benzolsulfinsäure an 3-Methoxy-o-chinon zum 2.3-Dihydroxy-4-methoxy-diphenylsulfon (VIIa): 11.5 g (81 mMol) Benzolsulfinsäure werden in 150 ccm Tetrahydrofuran gelöst, dann setzt man 10 g (73 mMol) 3-Methoxy-o-chinon zu. Unter Erwärmung geht das Chinon in Lösung. Nach 1 Stde. wird die hellrote Lösung i. Vak. zur Trockne gebracht, wobei das zurückbleibende rote Öl beim Kühlen alsbald durchkristallisiert. Ausb. 14.1 g (70% d. Th.). Schmp. 120–138°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol/Wasser (1:1) und aus Chloroform erhält man das *Sulfon* in großen, durchsichtigen, flachen Kristallen vom Schmp. 144–145°.

$C_{13}H_{12}O_5S$ (280.3) Ber. C 55.70 H 4.32 S 11.14 Gef. C 55.90 H 4.31 S 11.19

R_F (aufst.) in n-Butanol/Eisessig/Wasser (40:10:50) 0.95 (Enolreaktion grünschwarz).

2.3.4-Trimethoxy-diphenylsulfon (VIII): 3 g (16.7 mMol) des aus 3-Methoxy-o-chinon und Benzolsulfinsäure gewonnenen *Sulfons* werden in 20 ccm absol. Dioxan gelöst und wie üblich mit *Diazomethan* methyliert. Das nach Abziehen des Äthers zurückbleibende farblose Öl wird beim Anreiben fest. Ausb. 2.4 g (73% d. Th.). Nach dem Umkristallisieren aus Methanol/Wasser (4:1) und anschließend aus Methanol erhält man kleine, farblose Nadelchen vom Schmp. 65.5–66.5°.

$C_{15}H_{16}O_5S$ (308.4) Ber. C 58.43 H 5.23 S 10.40 Gef. C 58.59 H 5.27 S 10.32

Partielle Methylierung von VIIa: 2 g (7.1 mMol) des aus 3-Methoxy-o-chinon und Benzolsulfinsäure dargestellten *Sulfons* werden in 50 ccm Methanol gelöst; dann setzt man soviel einer äther. *Diazomethan*-Lösung zu, bis eine vorübergehende Gelbfärbung bestehen bleibt. Nach 1 Stde. wird der Äther i. Vak. abgezogen und der teilweise noch ölige Rückstand in warmem Methanol/Wasser (1:1) gelöst. Nach 8 Tagen ist das ausgefallene Öl durchkristallisiert. Ausb. 1.4 g, Schmp. 75–105°. Zur Abtrennung geringer, permethylierter Anteile wird in Äther gelöst und zweimal mit 2 *n* NaOH ausgeschüttelt. Beim Ansäuern mit HCl fällt der *Dimethyläther* aus; aus Benzol bzw. Methanol Schmp. 125–126°. Löslich in $NaHCO_3$ -Lösung, sehr schwache, grüne Enolreaktion mit $FeCl_3$.

$C_{14}H_{14}O_5S$ (294.3) Ber. C 57.14 H 4.80 S 10.89 Gef. C 57.45 H 4.91 S 10.87

Methylierung des Sulfons VIIa mit Dimethylsulfat: 2 g (7.1 mMol) des aus 3-Methoxy-*o*-chinon und Benzolsulfinsäure dargestellten Sulfons werden in 20 ccm 2 *n* NaOH gelöst; die hellgelbe Lösung wird unter kräftigem Schütteln mit insgesamt 3 ccm Dimethylsulfat versetzt. Nach 30 Min. wird für eine weitere halbe Stde. unter Rückfluß gekocht und nach dem Erkalten mit Äther ausgeschüttelt. Aus der äther. Phase läßt sich das 2.3.4-Trimethoxy-diphenylsulfon (VIII) (Schmp. 65–66°), aus der alkalischen durch Ansäuern mit HCl der Dimethyläther isolieren, der zunächst als zähes Öl ausfällt und erst bei gelegentlichem Anreiben durchkristallisiert. Schmp. 123–124°. Beide Substanzen entstehen etwa zu gleichen Teilen.

2.3.4-Trimethoxy-diphenylsulfid: Einer Lösung von 1.25 g (54 mMol) Natrium in 17 ccm absol. Äthanol setzt man 6.4 g (58 mMol) Thiophenol zu und engt anschließend ein. Zum Rückstand gibt man 0.2 g Kupferpulver und 14.7 g (50 mMol) 4-Jod-pyrogalloltrimethyläther und erhitzt 3 Stdn. unter N₂ auf 230–240°. Das schwarze Reaktionsprodukt wird in wenig warmem Äthanol aufgenommen, mit verd. Schwefelsäure stark angesäuert und nach Zusatz von 6 g Zn-Staub unter mechanischem Rühren 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt, um entstandenes Diphenyldisulfid zu reduzieren. Man treibt den nicht umgesetzten 4-Jod-pyrogalloltrimethyläther und das Thiophenol mit Wasserdampf über und extrahiert den Zinkschlamm und die zurückbleibende wäbr. Lösung mehrmals mit Äther. Der dunkelrote Ätherextrakt wird filtriert und je 2 mal mit 2 *n* NaOH und Wasser ausgeschüttelt. Man trocknet über CaCl₂ und destilliert aus der hellgelben Lösung den Äther ab. Der ölige Rückstand wird i. Vak. destilliert. Man erhält 3.1 g eines farblosen Öles vom Sdp._{0.3–0.4} 160–163°.

2.3.4-Trimethoxy-diphenylsulfon (VIII): 3.1 g (11 mMol) 2.3.4-Trimethoxy-diphenylsulfid werden in Eisessig analog dem 3.4.5-Isomeren mit H₂O₂ zum Sulfon oxydiert. 2.3 g Rohprodukt, Schmp. 54–61°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol Schmp. 64–65°. Keine Depression des Misch-Schmp. mit dem durch Benzolsulfinsäure-Addition an 3-Methoxy-*o*-chinon und anschließende Permethylierung gewonnenen Sulfon VIII.

*Addition von Thiophenol an 3-Methoxy-*o*-chinon*: Der Lösung von 6.2 g (56 mMol) Thiophenol in 100 ccm Tetrahydrofuran werden 7 g (51 mMol) 3-Methoxy-*o*-chinon zugesetzt. Das Chinon geht unter Erwärmung sofort in Lösung. Nach 1 Stde. wird das Tetrahydrofuran i. Vak. abgezogen. Nach 2 Tagen ist der braune, ölige Rückstand fest geworden und wird aus wenig Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert. Ausb. 9.8 g (78% d. Th.), Schmp. 92–94.5°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff und aus Methanol/Wasser unter Zusatz von Aktivkohle erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 95.5–96.5°. In alkalischer Lösung ist die Substanz sehr oxydationsempfindlich.

C₁₃H₁₂O₃S (248.3) Ber. C 62.88 H 4.87 S 12.91 Gef. C 63.32 H 5.01 S 12.55

2.3.4-Trimethoxy-diphenylsulfid: 3 g (12 mMol) des vorstehenden 2.3-Dihydroxy-4-methoxy-diphenylsulfids werden in Äther mit Diazomethan in üblicher Weise methyliert. Die Methylierung verläuft nur sehr langsam. Nach 48 Stdn. wird mit 2 *n* NaOH ausgeschüttelt, um phenolische Bestandteile zu entfernen; der Äther wird abgedampft und der Rückstand i. Vak. destilliert. Man erhält 2.9 g eines schwach gelblich gefärbten Öles vom Sdp._{1.5} 195–200°.

Oxydation zum 2.3.4-Trimethoxy-diphenylsulfon (VIII): Das vorstehende 2.3.4-Trimethoxy-diphenylsulfid wird, wie oben beschrieben, in Eisessig mit H₂O₂ zum Sulfon oxydiert. Nach dem Abdestillieren des Eisessigs erhält man ein Öl, das beim Anreiben durchkristallisiert. Nach dem Umkristallisieren schmelzen die farblosen Kristalle bei 64–65.5°. Keine Depression des Misch-Schmp. mit dem durch Benzolsulfinsäure-Addition an 3-Methoxy-*o*-chinon und anschließende Methylierung sowie mit dem aus 4-Jod-pyrogalloltrimethyläther erhaltenen Sulfon.

*Thiele-Addition an 3-Methoxy-*o*-chinon*: 10 g (72 mMol) 3-Methoxy-*o*-chinon werden in 150 ccm Acetanhydrid suspendiert, auf 35° erwärmt und mit 4 Tropfen konz. Schwefelsäure

versetzt. Unter Farbumschlag nach Rot und Erwärmung geht das Chinon langsam in Lösung. Es wird 1 Stde. bei Raumtemperatur stehengelassen und sodann eine weitere Stde. auf 95° erwärmt. Nach dem Erkalten gießt man die Lösung in viel Eiswasser. Es scheidet sich ein zähes, braunes Harz ab, das bei 0° zu einer glasigen Masse erstarrt. Alle Versuche, ein kristallines Produkt zu erhalten, waren bis jetzt erfolglos. Auch Entacetylierungsversuche führten nicht zu definierten Verbindungen.

LEOPOLD HORNER, SIEGFRIED GÖWECHE¹⁾
und WALTER DÜRCKHEIMER

Zur Kenntnis der *o*-Chinone, XVII²⁾

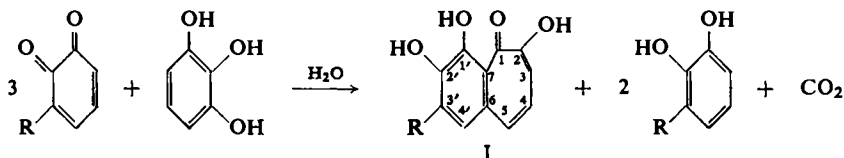
**Darstellung und Additionsverhalten von *o*-Chinonen des
6.7-Benzotropolons**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Eingegangen am 2. November 1960)

o-Chinone, die sich vom 1'.2'-Dihydroxy-benzotropolon ableiten, lagern Verbindungen des Typs HX im Sinne einer 1.4- bzw. 1.8-Addition in die 4'- bzw. 3-Stellung ein. Aus Purpurogallochinon und HCl entsteht 3-Chlor-purpurogallin, mit HBr 4'-Brom-purpurogallin. Die unterschiedliche Reaktionsweise wird begründet. Benzolsulfinsäure tritt in das Purpurogallochinon sowohl in 3- als auch in 4'-Stellung ein. — Thiophenol reduziert Purpurogallochinon und bildet in nur geringem Umfange eine Additionsverbindung noch unbekannter Konstitution. Auch die Thiele-Addition verläuft uneinheitlich. In mäßiger Ausbeute kann die 3-Acetoxy-Verbindung isoliert werden. Aus Purpurogallin und 1 Mol. Sulfurylchlorid entsteht in guter Ausbeute 4'-Chlor-purpurogallin, mit 2 Moll. Sulfurylchlorid 3.4'-Dichlor-purpurogallin.

Benzotropolone können aus *o*-Chinonen und Pyrogallolderivaten nach einem Eintopfverfahren in guter Ausbeute dargestellt werden³⁾. Aus 3 Moll. *o*-Benzochinon und 1 Mol. Pyrogallol erhält man z. B. 1'.2'-Dihydroxy-benzotropolon (I, R = H).



¹⁾ Auszug aus der geplanten Dissertat. S. GÖWECHE, Univ. Mainz.

²⁾ XVI. Mitteil.: L. HORNER und S. GÖWECHE, Chem. Ber. 94, 1267 [1961], vorstehend.

³⁾ L. HORNER und W. DÜRCKHEIMER, Z. Naturforsch. 14b, 743 [1959]; dort finden sich weitere Hinweise auf ältere Literatur.