

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⁾

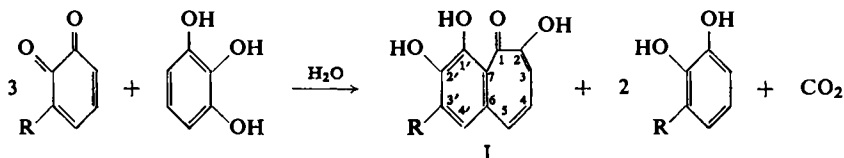
**Darstellung und Additionsverhalten von *o*-Chinonen des
6.7-Benzotropolons**

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).

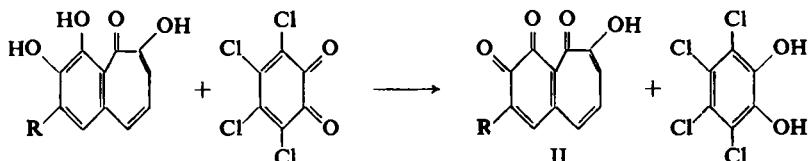


¹⁾ Auszug aus der geplanten Dissertat. S. GÖWECHE, Univ. Mainz.

²⁾ XVI. Mittell.: 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.

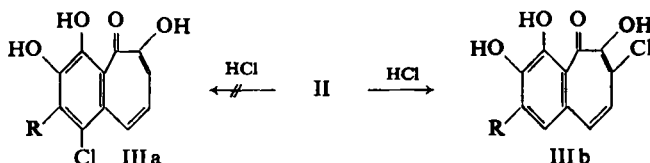
Benzotropolone mit Hydroxygruppen in 1'.2'-Stellung lassen sich leicht mit Tetrachlor-*o*-chinon in *o*-Chinone II überführen⁴⁾.



In der vorliegenden Untersuchung wird die Darstellung von II und einigen seiner Derivate beschrieben und der Verlauf von Anlagerungsreaktionen studiert.

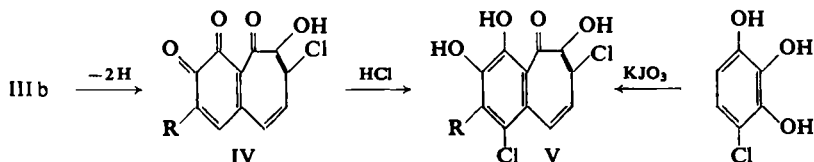
ANLAGERUNG VON CHLORWASSERSTOFFSÄURE AN PURPUGALLOCHINON

Purpurogallin (I, R = OH) kann mit Tetrachlor-*o*-chinon leicht zum Purpurogallochinon (II, R = OH) dehydriert werden⁴⁾. Bei der Anlagerung von Chlorwasserstoffsäure hätten wir erwartet, daß unter 1.4-Addition das Chlor in die 4'-Stellung einträte (III a, R = OH).



Wir konnten jedoch durch Synthese und Abbau beweisen, daß das Chloratom in der 3-Stellung des Benzotropolons gebunden ist (III b, R = OH).

Hierzu wurde das Monochlorpurpurogallin (III b, R = OH) nochmals mit Tetrachlor-*o*-chinon dehydriert und erneut Chlorwasserstoffsäure angelagert. Es entstand ein Dichlorpurpurogallin (V, R = OH), welches auch direkt aus 4-Chlor-pyrogallol mit Kaliumjodat gewonnen werden konnte. Danach kann das Chlor des Primär-Adduktes nur in 3- oder 4'-Stellung stehen. Da uns heute die strukturellen Voraussetzungen für die Bildung von Benzotropolonen aus *o*-Chinonen und Pyrogallol-derivaten bekannt sind⁵⁾, besteht an der Konstitution von V kein Zweifel mehr.



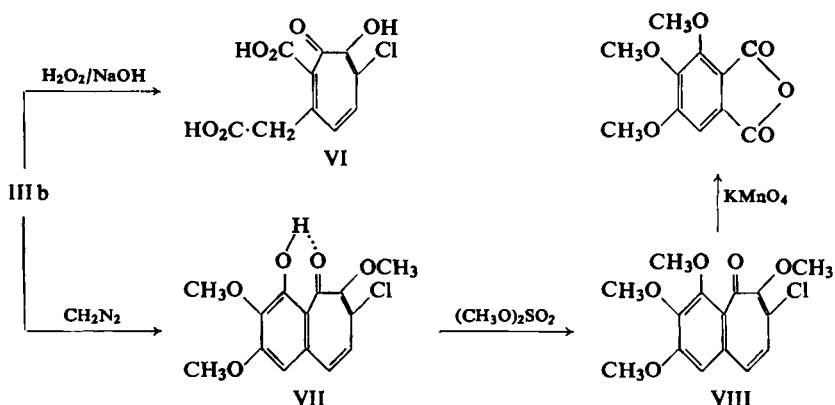
Zwischen den Alternativformeln III a und III b wurde auf folgenden Wegen entschieden:

Das Addukt aus Purpurogallochinon und Chlorwasserstoffsäure (III, R = OH) wurde mit Diazomethan in den Trimethyläther (VII) übergeführt und dessen chelatisierte, 1'-ständige Hydroxylgruppe schließlich mit Dimethylsulfat/Alkali methyliert

⁴⁾ L. HORNER und W. DÜRCKHEIMER, Z. Naturforsch. 14b, 741 [1959].

⁵⁾ L. HORNER und W. DÜRCKHEIMER, Z. Naturforsch. 14 b, 744 [1959].

(VIII). Bei der Oxydation von VIII mit Kaliumpermanganat analog der Vorschrift von J. A. BARLTROP und J. S. NICHOLSON⁶⁾ erhielt man ein chlorfreies 3,4,5-Tri-methoxy-phthalsäureanhydrid.



Eine Vergleichsprobe des Anhydrids wurde nach der Vorschrift der beiden genannten Autoren aus Purpurogallintetramethyläther dargestellt. Damit ist gezeigt, daß das Halogen nicht im Benzolkern gebunden sein kann. Als abschließender Beweis für die Stellung des Chloratoms am Tropolonring kann der Abbau mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Alkali}$ nach R. D. HAWORTH⁷⁾ gelten, bei welchem eine Tropolondicarbonsäure $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ClO}_6$ der wahrscheinlichen Konstitution VI erhalten wurde. Deren Eigenschaften sprechen dafür, daß das Chlor im Tropolonkern und nicht in der Seitenkette gebunden ist.

Ein Purpurogallinderivat mit Chlor in 3-Stellung kann auch aus 3-Methoxy-*o*-chinon und 4-Chlor-pyrogallol erhalten werden (III b, R = OCH_3). Die Ätherspaltung mit Bromwasserstoffsäure zu III b (R = OH) gelang nicht, wohl aber die zweifache Methylierung zum 3-Chlor-purpurogallin-2,2'.3'-trimethyläther (VII), der auch über die HCl-Anlagerungsverbindung erhalten worden war (s. oben).

Die Anlagerung von HCl an Purpurogallochinon ist unseres Wissens das erste Beispiel einer Addition, bei welcher das Anion in den Nachbarring eintritt. Ein β -Naphthochinon mit besetzter 3- und 4-Stellung ist nicht mehr zur Addition befähigt.

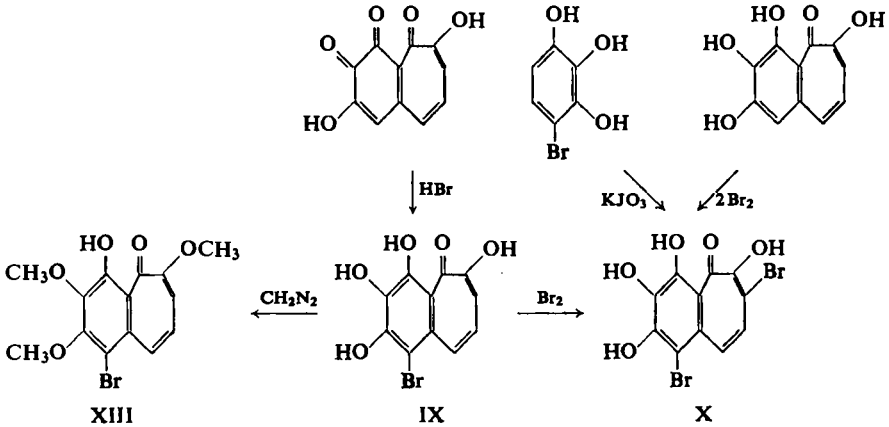
ANLAGERUNG VON BROMWASSERSTOFFSÄURE AN PURPUROGALLOCHINON

Auch Bromwasserstoffsäure reagiert spontan mit Purpurogallochinon (II, R = OH) zu einem Monobrompurpurogallin, in welchem das Halogen in 3- oder 4'-Stellung gebunden sein kann. Die gleiche Verbindung erhält man auch durch Einwirkung von 1 Mol. Brom auf Purpurogallin. Die Zweitbromierung führt erwartungsgemäß zum 3,4'-Dibrom-purpurogallin X, welches man durch direkte Bromierung aus Purpurogal-

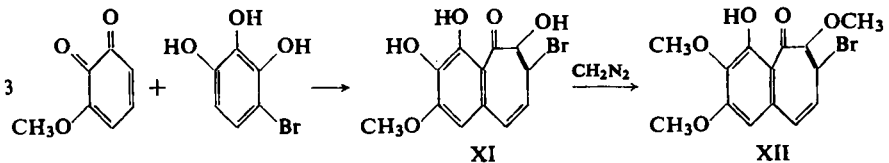
⁶⁾ J. chem. Soc. [London] 1948, 120.

⁷⁾ R. D. HAWORTH, B. P. MOORE und P. L. PAUSON, J. chem. Soc. [London] 1948, 1045; R. D. HAWORTH und J. D. HOBSON, ebenda 1951, 561; W. D. CROW und R. D. HAWORTH, ebenda 1951, 1325; W. D. CROW, R. D. HAWORTH und P. R. JEFFERIES, ebenda 1952, 3705.

lin 8.9) und durch Oxydation von 4-Brom-pyrogallol mit Kaliumjodat¹⁰⁾ erhält. Die Verbindung X bildet sich auch in geringem Umfang aus Purpurogallochinon und Bromwasserstoffsäure neben IX.



Die Entscheidung, ob das Brom in 3- oder 4'-Stellung gebunden ist, kann durch die Umsetzung von 3-Methoxy-*o*-chinon mit 4-Brom-pyrogallol herbeigeführt werden, die mit Sicherheit 3-Brom-purpurogallin-3'-monomethyläther (XI) ergibt. Mit Diazomethan erhält man hieraus den Trimethyläther XII, der verschieden ist von dem durch Bromwasserstoffanlagerung an Purpurogallochinon und anschließende Methylierung gewonnenen Trimethyläther XIII.



Hieraus folgt, daß sowohl bei der Reaktion von HBr mit Purpurogallochinon als auch bei der Direktbromierung des Purpurogallins das erste Bromatom in die 4'-Stellung eintritt.

Es ist bemerkenswert, daß sowohl 3-Brom- als auch 3-Chlor-purpurogallin-trimethyläther bei 164° schmelzen und auch im Gemisch keine sichtbare Depression ergeben.

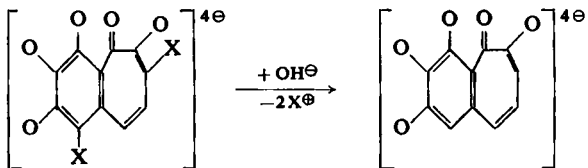
Recht ungewöhnlich verhält sich das in 3- bzw. 4'-Stellung ein- oder zweifach durch Chlor oder Brom substituierte Purpurogallin gegenüber 20-proz. Natronlauge. Bei gelindem Erwärmen auf 90° unter Stickstoff wird das Halogen quantitativ durch Wasserstoff ersetzt. Das Halogen verläßt überraschend leicht das anionide Purpurogallin als Kation¹¹⁾.

8) H. F. DEAN und M. NIERENSTEIN, Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 3876 [1913].

9) A. G. PERKIN und A. B. STEVEN, J. chem. Soc. [London] 83, 195 [1903].

10) Thesis of A. CRITSCHLOW, The University Sheffield 1952.

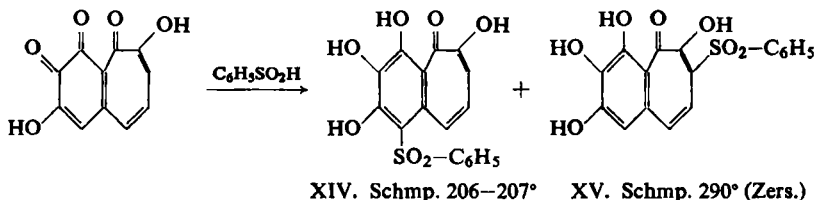
11) Über ähnliche Beobachtungen von R. D. HAWORTH und P. B. TINKER berichtet P. L. PAUSON, Chem. Reviews 55, 110 [1955].



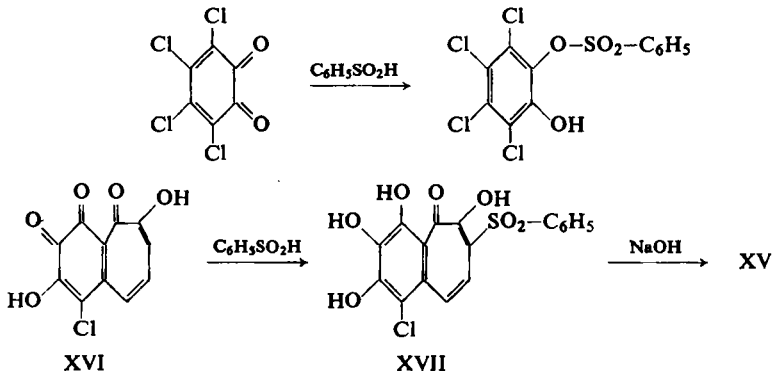
Unter den Bedingungen der Oxydation mit NaOH/H₂O₂ nach R. D. HAWORTH erhält man aus 4'-Chlor- (IIIa, R = OH) bzw. 4'-Brom-purpurogallin (IX) die VI entsprechende Tropolondicarbonensäure VI (H statt Cl). Auch hier wird das Halogen gegen Wasserstoff ausgetauscht. Wie bereits erwähnt, entsteht aus 3-Chlor-purpurogallin die Monochlordicarbonensäure VI.

ANLAGERUNG VON BENZOLSULFINsäURE AN PURPUROGALLOCHINON

Benzolsulfinsäure vereinigt sich sehr leicht mit Chinonen zu Sulfonen¹²⁾. Auch das Purpurogallochinon (II, R = OH) macht keine Ausnahme. Es entstehen zwei isomere Sulfone, welche durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden können. Nach den Erfahrungen mit HCl bzw. HBr darf man wohl den Isomeren die Formeln XIV bzw. XV zuordnen.



Eine Anlagerung der Benzolsulfinsäure an das Dicarbonylsystem des *o*-Chinons, die beim Tetrachlor-*o*-chinon beobachtet wird, kann als ausgeschlossen gelten.



Die Entscheidung zwischen den Formeln XIV und XV gelingt durch Anlagerung von Benzolsulfinsäure an 4'-Chlor-purpurogallochinon (XVI), das aus Purpurogallin mit 1 Mol. Sulfurylchlorid unter anschließender Dehydrierung mit Tetrachlor-*o*-chinon

¹²⁾ O. HINSBERG, Ber. deutsch. chem. Ges. 27, 3259 [1894]; vgl. auch XVI. Mitteil. 2); dort findet sich weitere Literatur.

gewonnen werden kann. Man erhält das 4'-Chlor-3-benzolsulfonyl-purpurogallin (XVII), von dem sich in 20-proz. Natronlauge Chlor leicht kationisch ablöst, eine Verbindung liefernd, welche mit XV identisch ist.

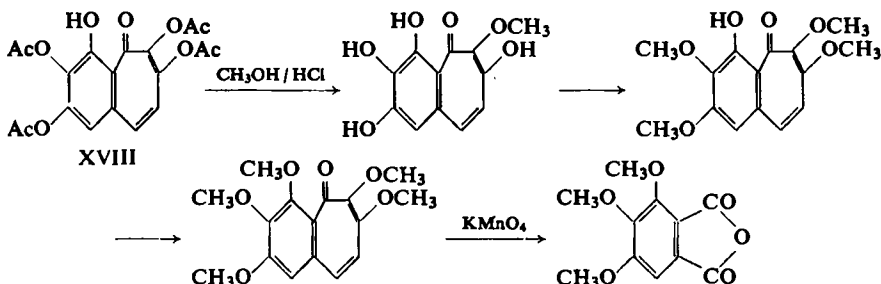
Das 2. isomere Sulfon (Schmp. 206–207°, Zers.) hat demnach die Konstitution XIV. Der direkte Konstitutionsbeweis für XIV über das 3-Chlor-4'-benzolsulfonyl-purpurogallin, ausgehend vom 3-Chlor-purpurogallochinon, ließ sich nicht führen.

VERSUCHE ZUR ANLAGERUNG VON THIOPHENOL AN PURPUROGALLOCHINON

Wie in der XVI. Mitteilung²⁾ gezeigt, addiert sich Thiophenol glatt an 3-Methoxy-*o*-chinon. Das Purpurogallochinon wirkt dagegen bevorzugt als Dehydrierungsmittel. Es entsteht als Hauptprodukt Diphenyldisulfid und nur in untergeordneter Menge ein Thioäther des Purpurogallins mit noch unbekannter Verknüpfungsstelle für den Schwefel. Wegen der sehr ähnlichen Löslichkeitseigenschaften des Thiophenoladduktes mit dem durch Reduktion entstandenen Purpurogallin konnte noch keine Trennung in präparativem Maßstabe erzielt werden. Papierchromatographisch und an der Cellulosesäule lassen sich jedoch die beiden Verbindungen trennen.

ANLAGERUNG VON ACETANHYDRID AN PURPUROGALLOCHINON

Obwohl sich bei der Anlagerung von Acetanhydrid nach J. THIELE¹³⁾ das Purpurogallochinon quantitativ umsetzt, konnte aus dem Gemisch der Reaktionsprodukte in nur 10–24-proz. Ausbeute ein Tetraacetylprodukt herausgearbeitet werden. Für dieses bewiesen wir durch oxydativen Abbau nach vorausgehender Entacetylierung und Verätherung die Konstitution XVIII:



Dieser indirekte Beweis erscheint uns insofern schlüssig, als wir bis jetzt noch keine Additionen in die 4- bzw. 5-Stellung beobachtet haben.

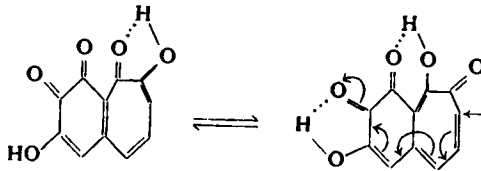
DEUTUNG DES REAKTIONSVERLAUFES

Das Purpurogallochinon nimmt unter den *o*-Chinonen, die sich von Zweikernverbindungen ableiten, durch seine Fähigkeit zum Einbau von Anionen in den nicht-chinoiden Ring eine Sonderstellung ein. Anlagerungen in die 4'-Stellung (1.4-Addition) sind normal und bedürfen keiner Diskussion.

Die Addition in 3-Stellung wird verständlich, wenn man nach Umordnung des Bindungssystems und Verlagerung des Wasserstoffs eine 1.8-Addition annimmt.

¹³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 31, 1247 [1898].

Die Faktoren, die darüber entscheiden, ob und in welchem Umfang eine Addition nach dem 1.4- bzw. 1.8-Prinzip stattfindet, sind uns vorläufig noch unbekannt.



Eine besondere Betrachtung verdient jedoch das unterschiedliche Verhalten von Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure. Erstere lagert sich in 1.8, letztere anscheinend in 1.4 an. Eine eingehende Untersuchung lehrt jedoch, daß sich die Reaktion mit HBr grundlegend von der HCl-Addition unterscheidet. Wir konnten auf Grund von Analogiereaktionen wahrscheinlich machen, daß Purpurogallochinon Bromwasserstoffsäure im 1. Reaktionsschritt zu elementarem Brom oxydiert, welches dann das gebildete Purpurogallin in 4'-Stellung substituiert. Da diese Alternative im Gegensatz zur heute allgemein angenommenen 1.4- bzw. 1.6-Addition steht und ihr daher prinzipielle Bedeutung zukommt, haben wir uns um einen experimentellen Beweis bemüht.

Voraussetzung für diese Beweisführung ist ein Chinon, (wie Tetrachlor- bzw. -brom-*o*-chinon), dessen Hydrochinon gegen elementares Brom beständig ist. Behandelt man z. B. Tetrachlor-*o*-chinon in Gegenwart von Styrol mit Bromwasserstoffsäure, so bilden sich fast quantitativ α,β -Dibrom-äthylbenzol und Tetrachlorbrenzcatechin. Ein gleiches Verhalten zeigt 3,4'-Dibrom-purpurogallochinon; das entbundene, elementare Brom kann wohl mit dem zugesetzten Styrol reagieren, nicht mehr jedoch mit 3,4'-Dibrom-purpurogallin, welches gegen eine weitere Substitution durch Brom unter den angewandten Bedingungen resistent ist. Die Entbindung von Brom nach Einwirkung von HBr auf Tetrachlor-*o*-chinon wurde schon von TH. ZINCKE¹⁴⁾ beschrieben und galt damals als wichtige Stütze für die Annahme der primären Oxydation von Halogenwasserstoffsäuren HX zu X₂ mit nachfolgender Substitution.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß Purpurogallochinon Bromwasserstoffsäure zunächst zu elementarem Brom oxydiert, welches danach im Sinne einer elektrophilen Substitution in die 4', in untergeordnetem Maße aber auch gleichzeitig in die 3-Stellung eintritt. Die gegen Oxydation stabilere Chlorwasserstoffsäure lagert sich dagegen im Zuge einer 1.8-Addition direkt an das Purpurogallochinon an. Eine vorausgehende Oxydation von Chlorwasserstoffsäure zu Chlor kann als ausgeschlossen gelten, da elementares Chlor mit Purpurogallin unübersichtlich reagiert und bevorzugt in die 4'-Stellung eintreten müßte. Das 4'-Chlor-purpurogallin (IIIa, R = OH) entsteht jedoch in vorzüglicher Ausbeute, wenn man Purpurogallin mit 1 Mol. Sulfurylchlorid in Dioxan behandelt; mit 2 Moll. erhält man 3,4'-Dichlor-purpurogallin (V, R = OH).

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS ZUR FÖRDERUNG DER CHEMIE und den FARBWERKEN HOECHST danken wir für die gewährte Unterstützung.

¹⁴⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 20, 1779 [1887].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Purpurogallin (I, R = OH) wurde nach der Vorschrift von TH. W. EVANS und W. M. DEHN¹⁵⁾, das *Purpurogallochinon* (II, R = OH) durch Dehydrierung mit Tetrachlor-*o*-chinon⁴⁾ dargestellt.

3-Chlor-purpurogallin (IIIb, R = OH): 20 g (92 mMol) *Purpurogallochinon* (II, R = OH) suspendiert man in 250 ccm Dioxan und setzt 55 ccm konz. Salzsäure zu. Nach kurzem Schütteln geht das *o*-Chinon unter schwacher Erwärmung sofort in Lösung, und die tiefviolette Farbe schlägt nach Rotbraun um. Man beläßt 1 Stde. bei Raumtemperatur, erhitzt sodann zum Sieden und versetzt bis zum Auftreten eines Niederschlages mit Wasser (600 ccm). Beim Abkühlen kristallisiert das *3-Chlor-purpurogallin* in feinen, rotbraunen Nadelchen aus und schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Dioxan/Wasser (1:2) bei 213–214° (Zers.). Ausb. 72–82% d. Th.

C₁₁H₇ClO₅ (254.6) Ber. C 51.88 H 2.77 Cl 13.92 Gef. C 51.87 H 3.21 Cl 13.79

3-Chlor-purpurogallochinon (IV, R = OH): 10 g (39.5 mMol) *3-Chlor-purpurogallin* (IIIb, R = OH) löst man unter gelindem Erwärmen in 100 ccm Dioxan und setzt nach dem Erkalten 10.5 g (42 mMol) *Tetrachlor-*o*-chinon* zu. Das *3-Chlor-purpurogallochinon* scheidet sich sofort als schwarzes Kristallpulver ab. Es wird nach 2stdg. Aufbewahren im Eisschrank abgesaugt und mit Äther gut ausgewaschen. Das Chinon ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Ausb. 9.9 g (99% d. Th.), Schmp. (Zers.) im Bereich 155–160°, ab 135° Sinterung.

3,4'-Dichlor-purpurogallin (V, R = OH)

a) *Durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an 3-Chlor-purpurogallochinon* (IV, R = OH): 4 g (16 mMol) IV (R = OH) werden in 65 ccm Dioxan suspendiert und 14 ccm konz. Salzsäure zugesetzt. Beim Schütteln geht das Chinon in Lösung. Man beläßt 1/2 Stde. bei Raumtemperatur, erhitzt zum Sieden und setzt 50 ccm Wasser zu. Beim Erkalten kristallisieren 4 g (87% d. Th.) *3,4'-Dichlor-purpurogallin* in dunkelroten, feinen Nadeln aus, die bereits sehr rein sind. Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol oder aus Dioxan/Wasser (1:1) Schmp. 213–214°. Mit der nach b) dargestellten Vergleichsprobe trat keine Depression ein.

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

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

3-Chlor-purpurogallin-2,2'.3'-trimethyläther (VII): 9 g (35.4 mMol) *3-Chlor-purpurogallin* (IIIb, R = OH) werden, in 60 ccm Dioxan suspendiert, mit 300 ccm äther. *Diazomethan*-Lösung versetzt (25% Überschuß). Unter momentaner, kräftiger Stickstoffentwicklung geht das *3-Chlor-purpurogallin* in Lösung, und ein Teil des *Trimethyläthers* scheidet sich alsbald ab. Rohausb. 8.5 g (81% d. Th.). Zweimaliges Umkristallisieren aus Äthanol liefert gelbrote, stark verfilzte, feine Nadelchen vom Schmp. 164–165°.

C₁₄H₁₃ClO₅ (296.7) Ber. C 56.67 H 4.42 Cl 11.95 OCH₃ 31.38
Gef. C 56.75 H 4.37 Cl 12.05 OCH₃ 29.85

3-Chlor-purpurogallintetramethyläther (VIII): 6.4 g (21.6 mMol) des feingepulverten *Trimethyläthers* VII werden in einer Lösung von 40 g KOH in 100 ccm Wasser suspendiert

¹⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. 52, 3647 [1930].

und in 2 Anteilen mit 10 ccm *Dimethylsulfat* versetzt. Gelindes Erwärmen bringt die Reaktion sofort in Gang. Nach 2 stdg. Schütteln wird die erkaltete Lösung, aus der sich der *Tetramethyläther* bereits in dicken Brocken ausgeschieden hat, mit Wasser verdünnt und angesäuert. Man erhält 6.6 g (98% d. Th.) eines braunen Rohproduktes, das zweimal unter Zusatz von Aktivkohle aus Äthanol umkristallisiert wird. Schwach gelbliche Kristalle vom Schmp. 100–101°.

$C_{15}H_{15}ClO_5$ (310.7) Ber. C 57.98 H 4.87 Cl 11.41 Gef. C 58.24 H 4.92 Cl 11.32

*Oxydation des Tetramethyläthers VIII mit $KMnO_4$ analog Barltrop und Nicholson*⁶⁾: Man löst 2 g (6.5 mMol) VIII in 50 ccm Aceton, das durch mehrstdg. Kochen mit $KMnO_4$ unter Rückfluß gereinigt war, und fügt 250 ccm einer 2-proz. wäbr. $KMnO_4$ -Lösung hinzu. Die Oxydationslösung erwärmt sich schwach und wird 2½ Stdn. bei Raumtemperatur geschüttelt. Anschließend wird das ausgeschiedene Mangandioxyd durch Einleiten von gasförmigem SO_2 in Lösung gebracht, mit NaOH alkalisch gestellt, wobei farbloses Manganhydroxyd ausfällt, und die Lösung i. Vak. bis auf ein kleines Restvolumen eingeeengt. Nach starkem Ansäuern mit konz. Salzsäure wird 12 Stdn. im Kutscher-Stuedel-Apparat mit Äther extrahiert, der Ätherextrakt mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther anschließend abdestilliert. Es hinterbleibt eine geringe Menge eines zähen, braunen Öles, das bei der Durcharbeitung mit sehr wenig Äthanol kristallin wird. Man erhält auf diese Weise 240 mg eines bräunlich gefärbten Rohproduktes, das bei 140–141° schmilzt. Man löst in 60 ccm heißem Äther, behandelt mit Aktivkohle, wodurch alle färbenden Bestandteile entfernt werden, und versetzt nach Filtration mit 60 ccm Petroläther (80–100°). Nach einigen Tagen haben sich lange, farblose Spieße von 3.4.5-*Trimethoxy-phthalsäureanhydrid* abgeschieden, die bei 145–146° schmelzen. Die Umkristallisation ist sehr verlustreich. Mit einer aus Purpurogallintetramethyläther dargestellten Vergleichsprobe tritt keine Depression ein.

$C_{11}H_{10}O_6$ (238.2) Ber. C 55.46 H 4.23 Gef. C 55.33 H 4.11

3-Chlor-6-carboxymethyl-7-carboxy-tropolon (VI): 10 g (39.5 mMol) *3-Chlor-purpurogallin* (IIIb, R = OH) werden, in 500 ccm 5 n NaOH gelöst, bei 90° mit etwa 22 ccm 30-proz. *Wasserstoffperoxyd* oxydiert⁷⁾. Der Ätherextrakt hinterläßt beim Abdestillieren des Äthers ein dunkelrotes Öl, das bei der Durcharbeitung mit wenig Eisessig 5.2 g (51% d. Th.) einer schwach gelbgefärbten Substanz ergibt. Nach dem Umkristallisieren aus 10 ccm Eisessig schmilzt die Verbindung bei 168–170° (Zers.).

$C_{10}H_7ClO_6$ (258.6) Ber. C 46.44 H 2.73 Cl 13.71 Gef. C 46.71 H 2.89 Cl 13.60

3-Chlor-purpurogallin-3'-monomethyläther (IIIb, R = OCH₃): Einer Suspension von 10 g (72 mMol) *3-Methoxy-o-chinon* in 130 ccm Wasser läßt man langsam eine Lösung von 3.5 g (22 mMol) *4-Chlor-pyrogallol* in 40 ccm Wasser zutropfen. Es setzt eine langsame CO_2 -Entwicklung ein, und das Reaktionsprodukt beginnt sich abzuscheiden. Man rührt weitere 5 Min. und zerstört dann sofort mit Natriumdithionit-Lösung das nicht umgesetzte *3-Methoxy-o-chinon*, wobei die Farbe der Lösung nach Rot umschlägt. Man läßt 2 Stdn. stehen und saugt dann ab. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig erhält man 1.8 g (33% d. Th.) IIIb (R = OCH₃) in feinen, dunkelbraunen Nadelchen. Schmp. 212–214° (Zers.). Mit *Diazomethan* erhält man hieraus den *3-Chlor-purpurogallin-2.2'.3'-trimethyläther* (VII) vom Schmp. 165–166°. Mit einer Vergleichsprobe aus *3-Chlor-purpurogallin* keine Depression.

4'-Brom-purpurogallin (IX)

a) *Durch Anlagerung von Bromwasserstoffsäure an Purpurogallochinon*: 23.4 g (107 mMol) *Purpurogallochinon* werden, in 230 ccm Dioxan suspendiert, mit 25 ccm 48-proz. *Bromwasserstoffsäure* versetzt. Das Chinon geht sofort unter Erwärmung in Lösung. Nach 1 Stde.

kocht man auf und setzt 250 ccm Wasser zu. Das 4'-Brom-purpurogallin (IX) fällt sehr schleimig aus und läßt sich nur schwierig abfiltrieren. Man erhält 21.3 g (66.5% d. Th.) Rohprodukt vom Schmp. 203—204° (Zers.). Durch Umfällen aus Dioxan/Wasser läßt sich die Substanz reinigen und schmilzt dann bei 210—212°. Durch Nachfällung mit Wasser erhält man nochmals 3 g einer wesentlich stärker verunreinigten Substanz.

$C_{11}H_7BrO_5$ (299.1) Ber. C 44.17 H 2.36 Br 26.72 Gef. C 44.52 H 2.28 Br 26.19

b) Aus Purpurogallin und Brom: 4 g (18 mMol) Purpurogallin werden in 100 ccm Eisessig suspendiert und mit 3.5 g (22 mMol) Brom versetzt. Nach einer Woche ist die Umsetzung beendet, und das ausgefallene 4'-Brom-purpurogallin (IX) kann abfiltriert werden. Man erhält 4.4 g Rohprodukt (81% d. Th.). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus viel Eisessig Zers.-P. 209—211°. Mit der nach a) gewonnenen Substanz keine Depression.

3.4'-Dibrom-purpurogallin (X)

a) Aus Purpurogallin: 10 g (46 mMol) Purpurogallin werden in 350 ccm Eisessig suspendiert und mit der Lösung von 17 g Brom (94 mMol) in 40 ccm Eisessig versetzt. Nach einer Woche ist das Purpurogallin vollständig in Lösung gegangen, während sich X in dunkelroten Kristallen abgeschieden hat, bereits rein genug für weitere Umsetzungen. Ausb. 12.5 g (74% d. Th.). Schmp. 206—207°, bei 210° Zers.

b) Aus Brom-pyrogallol: Analog wie 4-Chlor-pyrogallol werden 2 g (10 mMol) Brom-pyrogallol¹⁶⁾ in 25 ccm Wasser gelöst, mit 1 g KJO₃ in 30 ccm Wasser umgesetzt. Man erhält 1.2 g eines Rohproduktes, das sich nach dem Umkristallisieren aus Eisessig oder Äthanol bei 206—208° zersetzt.

c) Aus 4'-Brom-purpurogallin (IX): Aus 1 g (3.3 mMol) IX erhält man mit 0.6 g (3.7 mMol) Brom wie bei der Direktbromierung des Purpurogallins die Dibromverbindung ebenfalls in guter Ausbeute. Schmp. 207—208° (Zers.). Die drei auf verschiedenen Wegen gewonnenen Verbindungen schmelzen im Gemisch ohne Depression.

3-Brom-purpurogallin-3'-monomethyläther (XI): Einer Suspension von 2.2 g (16 mMol) 3-Methoxy-*o*-chinon in 30 ccm Wasser läßt man unter mechanischem Rühren eine Lösung von 1 g (4.9 mMol) 4-Brom-pyrogallol in 30 ccm Wasser langsam zutropfen. Es entwickelt sich sofort Kohlendioxyd und das Purpurogallinderivat beginnt auszufallen. Nach vollständiger Zugabe rührt man noch einige Minuten weiter und reduziert dann das überschüss. 3-Methoxy-*o*-chinon mit Natriumdithionit. Es wird aus Eisessig umkristallisiert. 0.9 g (60% d. Th.) kleine, rotbraune Nadelchen vom Schmp. 217—218° (Zers.).

$C_{12}H_9BrO_5$ (313.2) Ber. C 46.03 H 2.90 Br 25.52 Gef. C 46.62 H 3.00 Br 25.32

3-Brom-purpurogallin-2.2'.3'-trimethyläther (XII): 1 g (3.2 mMol) XI wird, in 20 ccm Dioxan suspendiert, mit überschüss. Diazomethan-Lösung methyliert. Rohausb. 0.72 g. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus wenig Äthanol goldgelbe, verfilzte Kristalle vom Schmp. 163—164°.

$C_{14}H_{13}BrO_5$ (341.2) Ber. C 49.29 H 3.84 Br 23.42 Gef. C 49.52 H 4.05 Br 23.49

4'-Brom-purpurogallin-2.2'.3'-trimethyläther (XIII) und 3.4'-Dibrom-purpurogallintetra-methyläther: 6 g (20 mMol) 4'-Brom-purpurogallin (IX) (aus Purpurogallochinon und HBr) werden, in 20 ccm Dioxan suspendiert, mit 300 ccm äther. Diazomethan-Lösung versetzt (20% Überschuß). Unter kräftiger N₂-Entwicklung setzt die Methylierung ein, wobei IX vollständig in Lösung geht. Nach der Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. hinterbleibt ein halbkristallines Öl, aus dem sich durch Zusatz von wenig Äther 2.1 g (31% d. Th.) XIII isolieren lassen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol und aus Äther/Petroläther

¹⁶⁾ A. EINHORN, J. COBLINER und H. PFEIFFER, Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 100 [1904].

sowie aus Methanol/Wasser (1:1) schmelzen die verfilzten, gelbroten Kristalle bei 134.5 bis 135.5°.

$C_{14}H_{13}BrO_5$ (341.2) Ber. C 49.49 H 3.84 Br 23.42 Gef. C 49.48 H 4.06 Br 23.84

Die äther. Filtrate des Rohproduktes werden eingedunstet und ergeben 5.5 g eines zähen, braunen Harzes. Dieses passiert, in 25 ccm wasser- und alkoholfreiem Chloroform gelöst, eine mit saurem Aluminiumoxyd beschickte Säule. Man erzielt eine Trennung in eine langsam laufende, dunkelrote Zone und in eine schneller laufende, hellgelbe Zone, welche mit Chloroform ausgewaschen wird. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms (100 ccm) bleiben 1.5 g eines hellgelben Öles zurück, das keine Enolreaktion mehr gibt und nach 3 Monaten kristallin wurde. Mehrmaliges Umkristallisieren aus wenig Methanol ergibt den 3,4'-Dibrompurpurogallintetramethyläther in gedrungeenen, blaßgelben Kristallen vom Schmp. 97.5–98.5°.

$C_{15}H_{14}Br_2O_5$ (434.1) Ber. C 41.50 H 3.25 Br 36.82 Gef. C 41.44 H 3.32 Br 36.79

Das Mengenverhältnis beider Substanzen variiert von Ansatz zu Ansatz.

Dibrompurpurogallintetramethyläther aus Dibrompurpurogallin: 3 g (8 mMol) Dibrompurpurogallin werden, in 50 ccm Dioxan suspendiert, mit überschüss. Diazomethan-Lösung versetzt. Dibrompurpurogallin geht sofort unter N_2 -Entwicklung in Lösung. Nach einiger Zeit fällt eine gelbrote Substanz aus, vermutlich der Trimethyläther, welcher nach 24stdg. Aufbewahren im Eisschrank wieder vollständig in Lösung gegangen ist. Mit Eisessig wird das überschüss. Diazomethan zerstört und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Es bleibt ein gelbes Öl zurück, das beim Anreiben sofort erstarrt. Man erhält aus 3.5 g nach dem Umkristallisieren aus Methanol unter Zusatz von Aktivkohle 1.75 g hellgelbe, große Kristalle vom Schmp. 96–97.5°. Sie sind identisch mit dem Tetramethyläther, der aus dem Nebenprodukt der Umsetzung von Purpurogallochinon mit HBr durch anschließende Methylierung erhalten wurde.

3,4'-Dibrompurpurogallintrimethyläther aus 3,4'-Dibrompurpurogallin (X): Suspendiert man 2 g (5.3 mMol) X in 25 ccm Äther und versetzt mit einer Diazomethan-Lösung (10% Überschuß), so kann ausschließlich der Trimethyläther isoliert werden, da wegen seiner Unlöslichkeit in Äther die Weitermethylierung nur sehr langsam fortschreitet. Nach 11stdg. Stehenlassen wird abgesaugt und mehrmals aus viel Äthanol (1 g Substanz in 150 ccm) umkristallisiert. Hellrote, stark verfilzte Nadeln vom Schmp. 173–174°.

$C_{14}H_{12}Br_2O_5$ (420.1) Ber. C 40.03 H 2.88 Br 38.05 Gef. C 40.21 H 2.88 Br 37.72

Verdrängung des Broms im 4'-Brompurpurogallin (IX) durch Wasserstoff: Zu einer auf 90° erhitzten Lösung von 18 g Natriumhydroxyd in 90 ccm Wasser rührt man unter N_2 als Schutzgas 2 g (6.7 mMol) IX ein und hält 5 Min. bei dieser Temperatur. Es wird rasch abgekühlt und mit konz. Salzsäure angesäuert, wonach sich 1.1 g Purpurogallin (75% d. Th.) abscheiden. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig unter Zusatz von Aktivkohle zersetzt sich die Verbindung im Bereich von 270–275°. Keine Depression mit Purpurogallin. In gleicher Weise kann das Halogen aus folgenden Substanzen quantitativ herausgespalten werden: 3,4'-Dibrompurpurogallin (X) (57% Purpurogallin), 4'-Chlorpurpurogallin (IIIa, R = OH) (87% Purpurogallin), 3-Chlorpurpurogallin (III b, R = OH) (70% Purpurogallin). Im letzten Falle muß 30 Min. auf 90° erwärmt werden.

Oxydation von 4'-Brompurpurogallin (IX) mit H_2O_2 : Der Lösung von 10 g (33.5 mMol) IX in 450 ccm 5 n NaOH läßt man bei 90° unter kräftigem Rühren 16 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd zutropfen. An der lebhaften Entwicklung von Sauerstoff ist das Ende der Oxydation erkennbar. Nach dem Abkühlen setzt man 2.5 g Natriumhydrogensulfit zu und säuert mit 50-proz. Schwefelsäure an. Erschöpfende Extraktion mit Äther über 70 Stdn. ergibt 2.7 g (36% d. Th.) einer schwach gelblichen Substanz, die sich bei 172–173° zersetzt. Nach mehr-

malmigem Umkristallisieren aus Eisessig farblose Kristalle vom Zers.-P. 175–176°. Die Substanz zeigt eine dunkelrote Enolreaktion und enthält kein Halogen mehr. Es handelt sich um die gleiche Tropolondicarbonensäure, die HAWORTH und Mitarbb.⁷⁾ bereits aus Purpurogallin erhalten hatten, wie Analyse, Titration und Misch-Schmp. zeigen. Die gleiche Dicarbonensäure erhält man auch bei der Oxydation von 4'-Chlor-purpurogallin (IIIa, R = OH) in 14-proz. Ausbeute.

$C_{10}H_8O_6$ (224.2) Ber. C 53.58 H 3.60 akt. H 1.35 Gef. C 53.71 H 3.60 akt. H 1.20

Auch der mit Dimethylsulfat/Alkali dargestellte *Dimethylester* gibt mit einer nach HAWORTH dargestellten Vergleichsprobe keine Depression.

Anlagerung von Benzolsulfinsäure an Purpurogallochinon (II, R = OH): 5 g (23 mMol) Purpurogallochinon werden, in 50 ccm Dioxan suspendiert, mit 4 g Benzolsulfinsäure (20% Überschuß) auf 40° erwärmt, da sich die Benzolsulfinsäure langsamer als die Salzsäure anlagert. Nach 1/2 Stde. ist alles Chinon in Lösung gegangen. Die dunkelrote Lösung wird zum Sieden erhitzt und mit Wasser (250 ccm) bis zur beginnenden Abscheidung des Sulfons versetzt. Das sich ausscheidende, anfangs ölige Produkt wird rasch kristallin und ergibt 6.1 g (74% d. Th.). Aus 100 ccm Äthanol erhält man 1.5 g einer sich bei 285–286° zersetzenden Substanz, die ab 260° langsam zu sintern beginnt. Weitere Umkristallisationen aus viel Eisessig ergeben dunkelrote, das Licht stark brechende, derbe Kristalle, die sich scharf bei 288–290° zersetzen.

$C_{17}H_{12}O_7S$ (360.3) Ber. C 56.67 H 3.36 S 8.90 Gef. C 57.08 H 3.42 S 8.63

Nach dem Einengen der Mutterlauge erhält man weitere 3 g einer Substanz, die sich nach dem Umkristallisieren aus 60 ccm Dioxan und 80 ccm Wasser im Bereich von 199.5–202° zersetzt (2.1 g). Nach weiterem mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig scheiden sich große, braune Blättchen ab, die einen scharfen Zers.-P. von 206–207° zeigen.

$C_{17}H_{12}O_7S$ (360.3) Ber. C 56.67 H 3.36 S 8.90 Gef. C 56.49 H 3.62 S 8.76

*Tetrachlor-*o*-chinon und Benzolsulfinsäure*¹⁷⁾: Der Lösung von 2.46 g (10 mMol) Tetrachlor-*o*-chinon in 50 ccm Äther setzt man in kleinen Anteilen 1.5 g (10.5 mMol) trockene Benzolsulfinsäure zu. Die rote Lösung hellt sich schnell auf, und die Abscheidung eines kristallinen, farblosen Produktes beginnt. Nach 20 Min. können 3.6 g (93% d. Th.) des Adduktes abfiltriert werden. Schmp. 179–180°. Aus Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 181°.

$C_{12}H_6Cl_4O_4S$ (388.1) Ber. C 37.14 H 1.55 Cl 36.56 Gef. C 36.99 H 1.56 Cl 36.33

Tetrachlorbrenzcatechin-monotosylat:

a) Zu einer Lösung von 2.46 g (10 mMol) *Tetrachlor-*o*-chinon* in 25 ccm Äther gibt man langsam unter Umschütteln 1.7 g *p-Toluolsulfinsäure*. Die rote Lösung hellt sich rasch auf, und nach kurzer Zeit kristallisiert der Monotosylester aus, dessen Abscheidung durch 2stdg. Kühlen vervollständigt wird. Man saugt ab, wäscht mit Äther aus und kristallisiert aus Eisessig/Wasser um. Ausb. 2.8 g (70% d. Th.). Schmp. 163–164°, unlöslich in Natriumcarbonatlösung und Natronlauge; mit $FeCl_3$ keine Enolreaktion.

$C_{13}H_8Cl_4O_4S$ (402.1) Ber. C 38.83 H 2.00 Cl 35.37 S 7.97

Gef. C 39.12 H 2.02 Cl 35.16 S 7.71

b) Einer Lösung von 2.48 g (10 mMol) *Tetrachlorbrenzcatechin* und 1.9 g *p-Toluolsulfchlorid* in 20 ccm Methanol setzt man rasch unter Umschütteln eine Lösung von 0.5 g Ätznatron in 2 ccm Wasser zu. Nach einer Stde. wird vom ausgeschiedenen Natriumchlorid abfil-

¹⁷⁾ Ausgeführt von Dipl.-Chem. A. SCHMITT.

triert. Aus dem Filtrat kristallisiert bei Zusatz von Wasser der Monotosylester in farblosen Kristallen aus und kann aus Eisessig/Wasser umkristallisiert werden. Ausb. 1.8 g (45% d. Th.). Schmp. 161—162°. Das Produkt schmilzt 2° tiefer als die nach a) gewonnene Verbindung. Beide Produkte zeigen aber keine Schmelzpunktsdepression und identische Infrarotspektren.

Acetylderivat des Tetrachlorbrenzcatechin-monotosylats: 0.4 g (1 mMol) des *Monotosylats* werden, in 5 ccm *Acetanhydrid* suspendiert, mit 1 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Bei vorsichtiger Zersetzung mit Wasser scheidet sich das *Acetat* als Öl ab, das beim Anreiben erstarrt. Das Rohprodukt wurde zweimal aus Eisessig/Wasser umkristallisiert. Ausb. 0.25 g (54% d. Th.). Schmp. 103—104°.

$C_{15}H_{10}Cl_4O_5S$ (444.1) Ber. C 40.56 H 2.31 Gef. C 40.50 H 2.27

4'-Chlor-3-benzolsulfonyl-purpurogallin (XVII): Unter Erwärmen löst man 12.7 g (50 mMol) *4'-Chlor-purpurogallin* (III a, R = OH) in 200 ccm Dioxan und fügt eine Lösung von 13 g (53 mMol) *Tetrachlor-o-chinon* in 125 ccm Äther hinzu, wobei eine intensive Farbvertiefung eintritt. Nach 1/2 Stde. setzt man 10.6 g *Benzolsulfinsäure* (50% Überschuß) zu und erwärmt auf dem Wasserbad 1/2 Stde. auf 60°. Man läßt weitere 2 Stdn. bei Raumtemperatur stehen, erhitzt zum Sieden und verdünnt mit 600 ccm Wasser. Das ausfallende Gemisch von Tetrachlorbrenzcatechin und Purpurogallinsulfon bildet einen schwarzen, zähen Kuchen, aus dem mit 75 ccm Äthanol das Tetrachlorbrenzcatechin herausgelöst wird. Beim Filtrieren hinterbleiben 7.6 g (38% d. Th.) einer gelbroten Substanz (XVII), die durch mehrmaliges Umkristallisieren aus viel Eisessig gereinigt wird. Schmp. 286—288° (Zers.).

$C_{17}H_{11}ClO_7S$ (394.8) Ber. C 51.72 H 2.81 Cl 8.98 S 8.12
Gef. C 52.02 H 3.00 Cl 8.91 S 7.96

3-Benzolsulfonyl-purpurogallin (XV): 1 g (2.5 mMol) *XVII* wird in einer Lösung von 10 g Ätznatron in 50 ccm Wasser unter Stickstoff gelöst und 1 Stde. auf 90—95° im Wasserbad erwärmt. Nach Ansäuern mit 50-proz. Schwefelsäure fallen 650 mg einer stark verunreinigten Substanz aus. Nach 2maligem Umkristallisieren aus viel Eisessig unter Zusatz von Aktivkohle erhält man dunkelrote, stark glänzende Kristalle vom Schmp. 288—290°. Die Halogenprobe ist negativ. Mit dem Sulfon vom Schmp. 290° (Zers., S. 1287) keine Depression.

Bei entsprechender Behandlung des isomeren 3-Chlor-4'-benzolsulfonyl-purpurogallins konnte keine definierte Verbindung erhalten werden.

3-Chlor-4'-benzolsulfonyl-purpurogallin: Man suspendiert 10 g (40 mMol) *3-Chlor-purpurogallochinon* (IV, R = OH) in 75 ccm Dioxan und setzt 7 g (48 mMol) *Benzolsulfinsäure* zu. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade auf 40° ist die Reaktion innerhalb von 20 Min. beendet. Nach einer Stde. erhitzt man zum Sieden und fügt so lange Wasser zu, bis sich ein Niederschlag abscheidet. Es werden 7.5 g (48% d. Th.) Rohprodukt erhalten, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Dioxan/Wasser oder aus viel Eisessig kleine, goldgelbglänzende Blättchen ergeben. Schmp. 248° (Zers., ab 246° Dunkelfärbung). Durch Nachfällen mit weiterem Wasser erhält man nochmals 4 g einer stärker verunreinigten Substanz.

$C_{17}H_{11}ClO_7S$ (394.8) Ber. C 51.72 H 2.81 S 8.12 Gef. C 52.04 H 2.79 S 8.04

Bei dem Versuch, das Halogen mit 20-proz. Natronlauge zu entfernen, tritt vollständige Zersetzung des Sulfons ein.

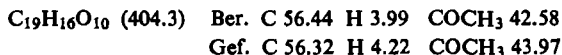
Anlagerung von Thiophenol an Purpurogallochinon: 8.7 g (40 mMol) *Purpurogallochinon* werden in 100 ccm Tetrahydrofuran suspendiert und mit 5.4 g in 50 ccm Tetrahydrofuran gelöstem Thiophenol versetzt (20% Überschuß). Unter schwacher Erwärmung geht das Chinon innerhalb von 15 Min. in Lösung. Nach 1 Stde. wird das Tetrahydrofuran abdestilliert und der Rückstand mit Wasserdampf behandelt, um überschüss. Thiophenol abzutrennen. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und der noch halb ölige Kuchen mit insgesamt 75 ccm

2 *n* NaOH in mehreren Anteilen digeriert. Nach mehrfachem Auswaschen mit Wasser bleiben 3.35 g blaßgelbes *Diphenyldisulfid* (entspr. 62% des eingesetzten Thiophenols) zurück. Schmp. 58–59° (Lit.: 60–61°).

Aus der alkalischen Lösung scheiden sich beim Ansäuern 10.7 g eines Gemisches von Purpurogallin und eines Purpurogallin-Thiophenol-Adduktes ab. Eine Trennung beider Substanzen durch Umkristallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln führte nicht zum Ziel, obwohl sich Purpurogallin und das Thiophenol-Addukt mit *n*-Butanol/Eisessig/Wasser (40:10:50) papierchromatographisch sehr gut trennen lassen. Purpurogallin: R_F 0.80; Thiophenol-Addukt: R_F 0.91.

Purpurogallin und Thiophenol-Addukt lassen sich an einer hinreichend langen Cellulose-säule trennen. Ein Vorversuch ergab, daß die ersten, am Säulenende austretenden Fraktionen frei von Purpurogallin sind (papierchromatographischer Nachweis).

Anlagerung von Acetanhydrid an Purpurogallochinon: 29.1 g (133 mMol) Purpurogallochinon werden in 200 ccm Acetanhydrid suspendiert und im Wasserbad auf 35–40° erwärmt. Nach Zusatz einiger Tropfen konz. Schwefelsäure geht das Chinon langsam in Lösung. Nach einer halben Stde. wird für eine weitere halbe Stde. auf dem siedenden Wasserbade erwärmt und anschließend aus der dunkelroten Reaktionslösung der größte Teil des Acetanhydrids i. Vak. abdestilliert. Der in viel Eiswasser gegossene Rückstand wird im Verlaufe von 1–2 Tagen kristallin und schmilzt bei 80–110°. Zweimaliges Umkristallisieren aus Eisessig ergibt 9.9 g (19% d. Th.) eines tetraacetylierten Purpurogallinderivates, das bei 191–194° schmilzt. Bei kleineren Ansätzen sind die Ausbeuten etwas besser (35–40% d. Th.). Durch Eindampfen der Mutterlauge erhält man eine große Menge eines zähen Harzes, aus dem sich bis jetzt noch keine weiteren kristallinen Anteile herausarbeiten ließen.

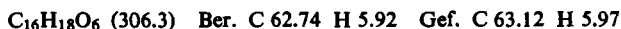


Umesterung: Man versetzt 1 g (2.2 mMol) des acetylierten Purpurogallinderivates mit 40 ccm einer 3,5-proz. absol. methanol. HCl-Lösung und kocht 1 Stde. unter Rückfluß. Gegen Ende der Reaktion beginnt sich das entacetylierte Produkt bereits teilweise abzuscheiden. Aus der eingeeengten Lösung erhält man im ganzen 0.35 g (57% d. Th.) einer acetylfreien Verbindung. Man kristallisiert mehrmals aus viel Eisessig um. Die Verbindung sintert ab 260° und zersetzt sich dann.



Purpurogallin-2,3,1',2',3'-pentamethyläther: 4.5 g (18 mMol) 3-Hydroxy-purpurogallin-2-methyläther werden in 50 ccm Dioxan suspendiert und mit überschüss. äther. Diazomethan-Lösung versetzt. Die Reaktion setzt erst auf Zusatz von 75 ccm absol. Methanol zögernd ein. Nach 48stdg. Stehenlassen bei 0° wird nach Zerstörung des überschüss. Diazomethans mit Eisessig zur Trockne gedampft. Der Rückstand kristallisiert beim Anreiben durch.

Das Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung sofort in einer Lösung von 50 g Ätzkali in 50 ccm Wasser suspendiert und mit 10 ccm Dimethylsulfat versetzt. Nach 15stdg. Schütteln hat sich der Pentamethyläther in hellbraunen Kristallen abgeschieden. Ausb. 4 g (73% d. Th.). Schmp. 113–116°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol unter Zusatz von Aktivkohle schmelzen die hellgelben, derben Kristalle bei 127–128°.



Oxydation des Purpurogallin-pentamethyläthers: 1.15 g (3.8 mMol) des Pentamethyläthers werden in 30 ccm Aceton gelöst und eine Lösung von 5.5 g KMnO₄ in 200 ccm Wasser teilweise langsam zugesetzt. Anschließend wird 3 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt.

Es wird analog der Oxydation des 3-Chlor-purpurogallintetramethyläthers aufgearbeitet. Man erhält 90 mg (10% d. Th.) einer hellbraunen Substanz, die, aus Äther/Petroläther (50–80°) 1:1 umkristallisiert, 36 mg lange, farblose Nadeln vom Schmp. 143–145.5° ergibt.

Mit auf anderem Wege dargestelltem 3.4.5-Trimethoxy-phthalsäureanhydrid tritt keine Depression ein.

Bromierung von Styrol mit HBr und Tetrachlor-o-chinon: Eine Lösung von 12.5 g (50 mMol) Tetrachlor-o-chinon in 75 ccm Dioxan wird mit einem großen Überschuß von 48-proz. Bromwasserstoffsäure (20 ccm) und unmittelbar anschließend mit 5.2 g (50 mMol) Styrol versetzt. Man beläßt $\frac{1}{2}$ Stde. bei Raumtemperatur, dampft i. Vak. ein und nimmt den Rückstand in 250 ccm Äther auf. Die äther. Lösung wird mehrmals mit insgesamt 350 ccm 2*n* NaOH durchgeschüttelt, um das Tetrachlorbrenzcatechin zu entfernen, sodann dreimal mit Wasser nachgewaschen, über CaCl₂ getrocknet und der Äther abgedunstet. Es hinterbleiben 13 g einer feuchten Kristallmasse, die aus 80-proz. Äthanol 9.4 g (71% d. Th.) α - β -Dibrom-äthylbenzol vom Schmp. 72.5–73.5° liefert.

3.4'-Dibrom-purpurogallochinon: Unter Erwärmen wird eine Lösung von 3 g (8 mMol) 3.4'-Dibrom-purpurogallin (X) in 250 ccm Äther hergestellt und eine Lösung von 2 g (8 mMol) Tetrachlor-o-chinon in 20 ccm Äther hinzugefügt. Das o-Chinon scheidet sich sofort als schwarzer Niederschlag aus. Nach 2stdg. Belassen im Eisschrank wird abgesaugt und 6mal mit je 3 ccm kaltem Äther ausgewaschen. Man erhält 2.3 g (77% d. Th.) einer tiefschwarzen Substanz, die sich im Bereich von 190–200° langsam zersetzt. Eine papierchromatographische Untersuchung der Chinonmutterlauge ergibt das Vorhandensein größerer Mengen an Tetrachlorbrenzcatechin.

Durch Reduktion mit Natriumhydrogensulfit, Bromwasserstoffsäure oder Salzsäure (im letzteren Fall bei erhöhter Temperatur) erhält man das 3.4'-Dibrom-purpurogallin zurück.

4'-Chlor-purpurogallin (IIIa, R = OH): 22 g (100 mMol) Purpurogallin werden unter gelindem Erwärmen in 440 ccm Dioxan gelöst, von geringen, unlöslichen Verunreinigungen abfiltriert und mit einer Lösung von 14.0 g (105 mMol) SO₂Cl₂ in 40 ccm Dioxan vereinigt. Die Reaktion setzt unter mäßiger Erwärmung sofort ein. Man läßt 12 Stdn. bei Raumtemperatur stehen und erhitzt sodann zur Vervollständigung der Reaktion 1–2 Stdn. unter Rückfluß. Nach Abdestillieren des größten Teiles des Dioxans scheidet sich bei Zusatz von Wasser das 4'-Chlor-purpurogallin sehr schleimig und schlecht filtrierbar aus. Man erhält 19.5–21 g Rohprodukt (77–83% d. Th.), Schmp. 238–240° (Zers.). Eine Nachfällung mit Wasser ergibt nochmals 3 g einer noch uneinheitlichen Verbindung.

Für weitere Umsetzungen ist das Rohprodukt bereits genügend rein. Zur Analyse wurde nacheinander aus Dioxan/Wasser, viel Äthanol und aus viel Eisessig umkristallisiert. Die Verbindung sintert ab 242° und zersetzt sich bei 246°.

C₁₁H₇ClO₅ (254.6) Ber. C 51.89 H 2.77 Cl 13.93 Gef. C 52.11 H 2.76 Cl 13.70

3.4'-Dichlor-purpurogallin (V, R = OH): Aus 1 Mol. Purpurogallin und 2 Moll. SO₂Cl₂ erhält man in 69-proz. Ausbeute 3.4'-Dichlor-purpurogallin, das bereits auf anderem Wege dargestellt wurde (s. S. 1283). Ein 5–10-proz. Überschuß an SO₂Cl₂ ist empfehlenswert. Das Rohprodukt schmilzt bei 210–211°.

Umsetzung von Purpurogallin mit 3 Moll. SO₂Cl₂: 11 g (50 mMol) Purpurogallin werden in 220 ccm Dioxan gelöst und mit 23 g (170 mMol) SO₂Cl₂ versetzt. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich kräftig. Bei der üblichen Aufarbeitung erhält man nach Wasserzusatz einen schwarzen Teer, aus dem sich kein Trichlorpurpurogallin, sondern nur 500 mg 3.4'-Dichlor-purpurogallin (V, R = OH) isolieren lassen.

Umsetzung von Purpurogallin mit Chlor in Eisessig: 5 g (23 mMol) Purpurogallin werden mit 110 ccm Eisessig übergossen, in dem 3.55 g Chlor (10% Überschuß) gelöst waren. Die Reaktion setzt sofort unter Erwärmung ein. Nach 12 Stdn. wird vom nicht umgesetzten Purpurogallin abfiltriert (2 g). Im Verlauf einer Woche scheiden sich 0.5 g 3.4'-Dichlorpurpurogallin in langen, dunkelroten Nadeln büschelförmig aus (13% d. Th.). Schmp. 210 bis 211°. Aus dem Filtrat konnte kein weiteres Dichlorprodukt mehr herausgearbeitet werden. Bei Anwendung eines größeren Chlor-Überschusses läßt sich unter den angewandten Reaktionsbedingungen überhaupt keine definierte Verbindung isolieren.

LEOPOLD HORNER und SIEGFRIED GÖWECKE¹⁾

Zur Kenntnis der *o*-Chinone, XVIII²⁾

Die Anlagerung von Alkoholen an einige *o*-Chinone

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Eingegangen am 2. November 1960)

o-Chinone geeigneter Substitution — in Substanz eingesetzt oder in situ aus dem Brenzcatechinderivat mit Tetrachlor-*o*-chinon erzeugt — lagern in Gegenwart katalytischer Mengen von H₂SO₄ Methanol an. Es entstehen *p*-Chinonderivate. Der Reaktionsmechanismus wird erörtert. Methanol addiert sich leichter als Äthanol. Beim 4.5-Dimethyl-*o*-chinon kann die 1.2-Additionsverbindung als Zwischenprodukt isoliert werden.

Nach E. KNOEVENAGEL und C. BÜCKEL³⁾ können *p*-Chinone Alkohole in Gegenwart von wasserfreiem Zinkchlorid im Sinne einer 1.4-Addition anlagern. Aus *p*-Chinon und Methanol entsteht über die nicht faßbaren Zwischenstufen des 2-Methoxyhydrochinons, 2-Methoxy-*p*-chinons und des 2.5-Dimethoxyhydrochinons das 2.5-Dimethoxy-*p*-chinon. Analoge Umsetzungen sind in der Reihe der *o*-Chinone bis jetzt noch unbekannt.

UMSETZUNG VON 3-METHOXY-*o*-CHINON MIT METHANOL

Die Übertragung der Arbeitsweise von E. KNOEVENAGEL und C. BÜCKEL auf 3-Methoxy-*o*-chinon führt nur zu harzigen Produkten. Setzt man jedoch einer Suspension des *o*-Chinons in Methanol einige Tropfen konz. Schwefelsäure oder Borfluoridätherat zu, so geht das Chinon unter schwacher Wärmetönung sofort in Lösung, und innerhalb von 1–2 Minuten beginnt sich eine gelbbraune Substanz abzuscheiden. Die gleiche Verbindung entsteht auch, allerdings in geringer Ausbeute, wenn man 3-Methoxy-*o*-chinon längere Zeit in Methanol unter Rückfluß erhitzt.

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

²⁾ XVII. Mittel.: L. HORNER, S. GÖWECKE und W. DÜRCKHEIMER, Chem. Ber. **94**, 1276 [1961], vorstehend.

³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **34**, 3993 [1901].