

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT

97. Jahrg. Nr. 2

S. 307–622

JOHANN-CHRISTOPH SALFELD und ERWIN BAUME

Über die Oxydation von Pyrogallol und Pyrogallolderivaten, IV¹⁾

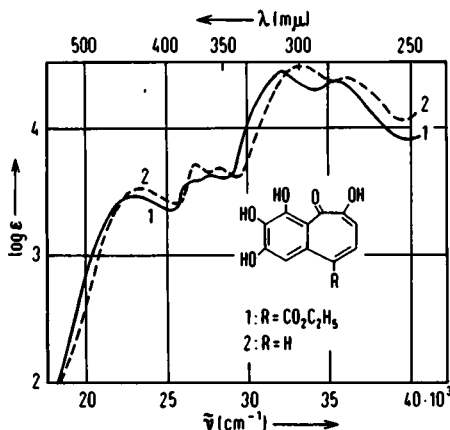
Die Konstitution der Purpurogallin-carbonsäure-(9)

Aus dem Institut für Biochemie des Bodens der Forschungsanstalt für Landwirtschaft
Braunschweig-Völkenrode

(Eingegangen am 6. Juni 1963)

Bei der Oxydation von Pyrogallol in alkoholischer Lösung wird Purpurogallin-carbonsäure-(9)-ester gebildet, dessen Konstitution sich aus dem Abbau zu Purpurogallin und Methylterephthalsäure ergibt.

Bei der Oxydation von Pyrogallol mit *p*-Benzochinon in äthanolischer Lösung nach A. G. PERKIN²⁾ wurde, wie früher bereits kurz mitgeteilt³⁾, neben dem von PERKIN beschriebenen dimeren 3-Hydroxy-*o*-benzochinon in 9-proz. Ausbeute eine orange-rote Verbindung C₁₄H₁₂O₇ (I) vom Schmp. 219–220° erhalten. Ihr UV-Spektrum ist demjenigen von Purpurogallin sehr ähnlich (Abbild.). Die Maxima von I sind



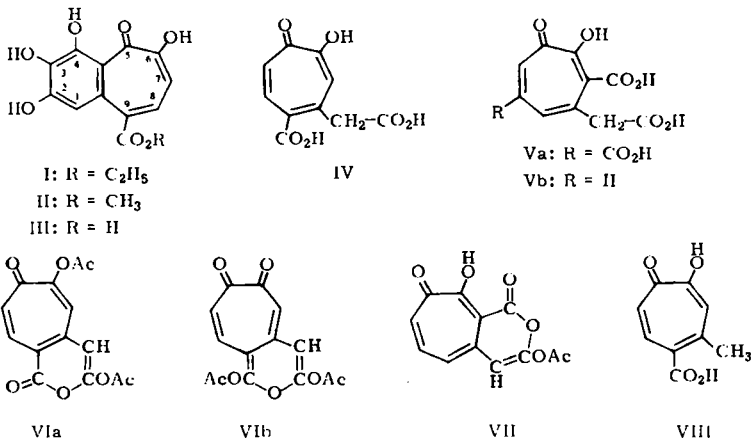
UV-Spektren von Purpurogallin-carbonsäure-(9)-äthylester (1) und Purpurogallin (2) in CHCl₃

1) III. Mitteil.: J. CHR. SALFELD und E. BAUME, Chem. Ber. 93, 745 [1960].

2) Proc. chem. Soc. [London] 29, 354 [1913].

3) J. CHR. SALFELD, Angew. Chem. 69, 723 [1957].

gegenüber denen des Purpurogallins um wenige $m\mu$ nach längeren Wellen verschoben. Das IR-Spektrum von I^{*)} zeigt als charakteristischen Unterschied gegenüber dem Spektrum von Purpurogallin eine zusätzliche starke Carbonylbande bei 1715/cm.



Diese Befunde sowie die Summenformel ließen vermuten, daß I der Äthylester einer Purpurogallincarbonsäure sei. Analog wurde bei der Durchführung der Oxydation in Methanol eine Verbindung C₁₃H₁₀O₇ (II) erhalten. I und II lassen sich unter Stickstoff alkalisch zu einer Säure C₁₂H₈O₇ (III) verseifen. Diese wurde zur Charakterisierung mit Diazomethan in ein Tetramethylderivat übergeführt, das mit dem entsprechend dargestellten Tetramethylderivat aus II identisch ist. Durch Erhitzen in Chinolin mit Kupferpulver wird III zu Purpurogallin decarboxyliert. I und II sind danach die Äthyl- bzw. Methyl ester einer Purpurogallincarbonsäure, die von der bei der Oxydation von Gallussäure gebildeten Purpurogallin-carbonsäure-(8)⁴⁾ verschieden ist. In III befindet sich die Carboxylgruppe, wie der nachfolgend beschriebene Abbau zu 4-Methyl-tropolon-carbonsäure-(5) zeigt, in 9-Stellung^{**)}.

L. HORNER und W. DÜRCKHEIMER⁵⁾ erhielten inzwischen aus 3-Methoxy-*o*-benzochinon und Pyrogallol sowie durch Dehydrierung von 4-Äthyl-pyrogallol zu I analoge Produkte.

Der aus diesen Befunden von den Autoren gezogene Schluß auf die Stellung der veresterten Carboxylgruppe setzt jedoch die Kenntnis der Stellung der Äthylgruppe im Diäthylpurpurogallin voraus. In den aus 4-Alkyl-pyrogallolen erhaltenen Dialkylpurpurogallinen wurde die 1.7-Stellung für die Alkylgruppen zwar als wahrscheinlich angesehen⁶⁾; sie ist u. W. bisher

^{*)} Die IR-Spektren von Purpurogallin-carbonsäure-(9)-äthylester (I) und 4-Methyl-tropolon-carbonsäure-(5) (VIII) sollen in der Kartei „Dokumentation der Molekülspektroskopie“, Verlag Chemie, Weinheim, Bergstr., Butterworths Scientific Publications, London W. C. 2, referiert werden.

^{**)} In der ersten Mitteilung wurde diese Säure wegen der Stellung der Carboxylgruppe im Tropolonring des Purpurogallins als Purpurogallin- γ -carbonsäure bezeichnet. Es ist jedoch eine Bezifferung entsprechend dem Grundskelett eines 5*H*-Benzocycloheptens vorzuziehen (vgl. A. M. PATTERSON, L. T. CAPELL und D. F. WALKER, *The Ring-Index*, Sec. Edit., Amer. chem. Soc. 1960, Nr. 1858).

⁴⁾ W. D. CROW und R. D. HAWORTH, *J. chem. Soc. [London]* 1951, 1325.

⁵⁾ *Z. Naturforsch.* 14b, 744 [1959].

⁶⁾ A. CRITCHLOW, R. D. HAWORTH und P. L. PAUSON, *J. chem. Soc. [London]* 1951, 1318.

aber nicht bewiesen worden. Nachdem die Stellung der Carboxylgruppe in den Purpurogallin-carbonsäure-(9)-estern bewiesen ist, wird durch den Befund, daß 4-Äthyl-pyrogallol in Äthanol zu einem analogen Purpurogallincarbonsäureester oxydiert wird, die als wahrscheinlich angenommene 1.7-Stellung der Alkylgruppen in den Dialkylpurpurogallinen bestätigt.

Bei der Oxydation von I, II oder III mit H_2O_2 in alkalischer Lösung wird eine Dicarbonsäure $C_{10}H_8O_6$ (IV) erhalten, die bei 180° unter Decarboxylierung schmilzt. Bei der alkalischen Oxydation von Purpurogallin-carbonsäure-(8) erhielten CROW und HAWORTH⁴⁾ die 4-Carboxymethyl-tropolon-dicarbonsäure-(3.6) (Va). Falls die Carboxylgruppe in III sich im Tropolonring befindet, muß während der Oxydation eine der drei Carboxylgruppen einer analog zu Va zu erwartenden 4-Carboxymethyl-tropolon-dicarbonsäure-(3.x) abgespalten worden sein. Da IV verschieden ist von 4-Carboxymethyl-tropolon-carbonsäure-(3) (Vb), die bei analoger Oxydation von Purpurogallin erhalten wurde⁷⁾, fehlt in IV entweder die Carboxylgruppe an der Methylgruppe oder diejenige in 3-Stellung. Das blaßgelbe IV liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid ein tiefrotes Diacetat eines Anhydrids. Aus der Anhydridbildung folgt, daß die aus dem Benzolring stammende Carboxylgruppe als 4-Carboxymethylgruppe vorliegt, während sich die Carboxylgruppe der ursprünglichen Säure III in 5-Stellung des Tropolonringes befindet. Für das Diacetat des Anhydrids kann zwischen den möglichen Strukturen VIa und VIb auf Grund der vorliegenden Versuchsergebnisse nicht entschieden werden. Ähnliche rote Enolacetate, jedoch Monoacetate, eines Anhydrids (VII) erhielten W. S. CROW, R. D. HAWORTH und P. R. JEFFERIES⁸⁾ aus Va und Vb. Ein nicht acetyliertes Anhydrid, wie es aus Va oder Vb mit konz. Schwefelsäure gebildet wird, konnte aus IV nicht erhalten werden.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt wird IV zu 4-Methyl-tropolon-carbonsäure-(5) (VIII) decarboxyliert. Die Konstitution von VIII ergibt sich aus der Umlagerung dieser Verbindung zu Methylterephthalsäure in der Alkalischmelze.

Da die Bildung der Purpurogallin-carbonsäure-(9)-ester mit den von A. CRITCHLOW, R. D. HAWORTH und P. L. PAUSON⁶⁾ bzw. J. M. S. DEWAR⁹⁾ entwickelten Vorstellungen über den Reaktionsmechanismus der Purpurogallinbildung nicht gedeutet werden kann, war in der ersten Mitteilung³⁾ dieser Reihe ein Mechanismus entwickelt worden, der der Bildung dieser Ester gerecht wird. Dieser Mechanismus wurde inzwischen mehrfach experimentell bearbeitet und diskutiert^{5,10)}. Eine erneute Diskussion erübrigt sich daher in diesem Zusammenhang, zumal eine Stellungnahme zu den zitierten Arbeiten an anderer Stelle beabsichtigt ist.

Herrn Professor Dr. W. FLAIG danken wir für das fördernde Interesse an dieser Untersuchung, der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem BUNDESMINISTERIUM FÜR ERNÄHRUNG, LANDWIRTSCHAFT UND FORSTEN für die Bereitstellung von Mitteln und Geräten zur Durchführung dieser Arbeit.

⁷⁾ R. D. HAWORTH, B. P. MOORE und P. L. PAUSON, J. chem. Soc. [London] 1948, 1045.

⁸⁾ J. chem. Soc. [London] 1952, 3705.

⁹⁾ Chem. and Ind. 1951, 30.

¹⁰⁾ L. HORNER, K. H. WEBER und W. DÜRCKHEIMER, Chem. Ber. 94, 2881 [1961].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die Elementaranalysen wurden von A. BERNHARDT, Mülheim (Ruhr), ausgeführt.

Purpurogallin-carbonsäure-(9)-äthylester (I): 50.0 g *Pyrogallol* werden in 80 ccm Äthanol unter Eiskühlung und gutem Rühren im Verlauf von 15 Min. mit 32.4 g *p-Benzochinon* in kleinen Portionen versetzt. Die Reaktionslösung bleibt weitere 15 Min. im Eisbad, dann 20 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Es hat sich ein schwarzbrauner Niederschlag abgesetzt, der nach Abzentrifugieren und Trocknen (100°) in 20 ccm kaltem Dimethylformamid aufgenommen wird. Dabei bleiben 0.1–0.2 g eines grauen Pulvers ungelöst, das gegen 180° (Zers.) schmilzt. Nach Umkristallisieren aus Dioxan werden daraus farblose Kristalle erhalten, die bei 195–198° (Zers.) schmelzen und mit dimerem *3-Hydroxy-o-benzochinon*¹¹⁾ keine Schmelzpunktsdepression geben.

$C_{12}H_8O_6$ (248.2) Ber. C 58.07 H 3.25 Gef. C 58.14 H 3.40

Die Dimethylformamidlösung wird mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt. Es scheidet sich ein braunrotes Kristalliat aus, das nach mehrstdg. Stehenlassen bei 0° abfiltriert wird. Ausb. 5.0 g (8.6%) *Purpurogallin-carbonsäure-(9)-äthylester* vom Schmp. 217–218°, nach Umkristallisieren aus Toluol Schmp. 219–220°. IR-Banden in KBr bei 1600 und 1715/cm.

$C_{14}H_{12}O_7$ (294.3) Ber. C 57.54 H 4.14 Gef. C 57.72 H 4.25

Tetraacetat (Acetanhydrid/Natriumacetat bei Raumtemperatur), aus Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 143–144°.

$C_{22}H_{20}O_{11}$ (460.4) Ber. C 57.39 H 4.38 $COCH_3$ 37.40 Gef. C 57.21 H 4.32 $COCH_3$ 37.2

Purpurogallin-carbonsäure-(9)-methylester (II): Für die Darstellung von II wird *Methanol* als Lösungsmittel verwandt; im übrigen wird der Ansatz wie bei der Herstellung des Äthylesters durchgeführt und aufgearbeitet. Aus 50.0 g *Pyrogallol* werden 2.6 g roter Kristalle erhalten, die von 280–286° (Zers.) schmelzen. IR-Banden in KBr 1603 und 1712/cm.

$C_{13}H_{10}O_7$ (278.2) Ber. C 56.12 H 3.62 Gef. C 56.20 H 3.77

Tetraacetat (Acetanhydrid/Natriumacetat bei Raumtemperatur), aus Äthanol Schmp. 185–187°.

$C_{21}H_{18}O_{11}$ (446.4) Ber. C 56.50 H 4.06 Gef. C 56.59 H 4.12

Trimethyläther (äther. Suspension von II mit Diazomethan), aus Äthanol Schmp. 157–158°.

$C_{16}H_{16}O_7$ (320.3) Ber. C 60.00 H 5.04 Gef. C 59.92 H 5.19

Purpurogallin-carbonsäure-(9) (III): 2.0 g II werden in 150 ccm 10-proz. Kalilauge unter Stickstoff 16 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Die Reaktionslösung wird unter Eiskühlung mit 50-proz. Schwefelsäure angesäuert, dabei fällt ein roter kristalliner Niederschlag aus (1.2 g; 67% d. Th.), der gegen 280° (Zers.) schmilzt. Nach Reinigung über das gemischte Anhydrid des Tetraacetats mit Essigsäure zeigt die Verbindung einen Zers.-P. von 308°. Die Säure kann aus Wasser umkristallisiert werden, hält das Lösungsmittel jedoch sehr fest. Nach der Elementaranalyse enthielt das aus Wasser umkristallisierte und 5 Stdn. i. Vak. bei 100° getrocknete Präparat noch etwa 1 Mol. Wasser. Nach 8stdg. Trocknen bei 150° i. Vak. war das Präparat wasserfrei. IR-Banden in KBr 1603 und 1686/cm.

$C_{12}H_8O_7$ (264.2) Ber. C 54.55 H 3.05 Gef. C 54.64 H 3.39

Tetramethylderivat (äther. Suspension von III mit Diazomethan), aus Äthanol Schmp. 157–158°, gibt mit dem Trimethyläther aus II keine Schmelzpunktsdepression.

¹¹⁾ J. CHR. SALFELD, Chem. Ber. 93, 737 [1960].

Tetraacetat des gemischten Anhydrids mit Essigsäure (Acetanhydrid/Natriumacetat bei Raumtemperatur), aus Aceton farblose Nadeln vom Schmp. 193—194°.

$C_{22}H_{18}O_{12}$ (474.4) Ber. C 55.70 H 3.82 $COCH_3$ 45.37 Gef. C 55.83 H 3.99 $COCH_3$ 44.9

Das Acetat wird durch Erwärmen in äthanol. Salzsäure rasch zu III verseift.

Decarboxylierung von III: 0.500 g III werden in 5 ccm Chinolin mit 0.25 g Kupferpulver 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Die dunkelbraune Lösung wird nach dem Erkalten mit 100 ccm Äther versetzt, filtriert und zur Entfernung des Chinolins mit halbkonz. Salzsäure ausgeschüttelt. Nach Neutralwaschen, Trocknen und Verdampfen des Äthers werden 0.314 g *Purpurogallin*, Schmp. 280° (Zers. nach vorheriger Dunkelfärbung), erhalten.

$C_{11}H_8O_5$ (220.2) Ber. C 60.00 H 3.66 Gef. C 60.17 H 3.88

Der mit äther. Diazomethanolösung in Aceton erhaltene Trimethyläther schmilzt bei 176 bis 178° und zeigt mit authent. *Purpurogallin-trimethyläther*⁷⁾ keine Schmelzpunktsdepression.

4-Carboxymethyl-tropolon-carbonsäure-(5) (IV): 10.0 g I werden in einer 90° warmen Lösung von 85 g Natriumhydroxyd in 100 ccm Wasser gelöst und innerhalb 1 Min. mit 20 ccm 30-proz. *Wasserstoffperoxyd*-Lösung versetzt. Nach Absinken der Temperatur auf 80° werden 5 g Natriumpyrosulfit zugesetzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird unter Kühlen mit 40-proz. Schwefelsäure angesäuert und 48 Stdn. mit Äther extrahiert. Der Eindampfrückstand des mit wenig Wasser gewaschenen und getrockneten Ätherextraktes kristallisiert beim Verreiben mit wenig Aceton. Es werden 2.92 g (39%) schwach gelbe Kristalle erhalten, die bei 178°, nach Umkristallisieren aus Wasser bei 180° unter Aufschäumen schmelzen. Bei weiterem Erhitzen wird die Substanz wieder fest und schmilzt dann gegen 210° (Zers.). Die Verbindung löst sich in 2n Na_2CO_3 und ihre äthanol. Lösung wird durch $FeCl_3$ tiefrot gefärbt. IR-Banden in KBr bei 1570, 1616 und 1695/cm.

$C_{10}H_8O_6$ (224.2) Ber. C 53.58 H 3.60 Gef. C 53.63 H 3.70

Aus II werden bei analoger Oxydation 21.8% IV, aus III 50.5% IV erhalten.

Diacetat des Anhydrids von IV (VIa oder VIb): 0.40 g IV werden mit 8 ccm *Acetanhydrid* 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Die Substanz geht dabei allmählich in Lösung. Die abgekühlte tiefrote Lösung wird in 80 ccm Eiswasser eingetragen. Der Niederschlag wird aus Dioxan umkristallisiert. Es werden dunkelrote Kristalle (19%) vom Schmp. 171° erhalten.

$C_{14}H_{10}O_7$ (290.2) Ber. C 57.94 H 3.47 $COCH_3$ 29.67 Gef. C 57.88 H 3.46 $COCH_3$ 27.97

4-Methyl-tropolon-carbonsäure-(5) (VIII): 1.00 g IV wird in 5 ccm Nitrobenzol auf 170 bis 180° erwärmt, bis die Gasentwicklung beendet ist. Nach Abkühlen und Verdünnen mit dem gleichen Volumen Äther wird abgesaugt und der Rückstand mit Äther gewaschen. Das so erhaltene schwach gelbe Kristallisat (89% d. Th.) ist analysenrein und schmilzt bei 210 bis 214° (Zers.). IR-Banden in KBr 1555, 1613 und 1704/cm.

$C_9H_8O_4$ (180.2) Ber. C 60.00 H 4.48 Gef. C 60.10 H 4.59

Umlagerung von VIII in Methylterephthalsäure: 0.52 g VIII werden mit 5.2 g Kaliumhydroxyd und wenig Wasser angeteigt. Das Gemisch wird 5 Min. auf 250° erhitzt. Nach Abkühlen wird in wenig Wasser gelöst und auf ein Eis/Schwefelsäuregemisch gegossen. Es werden 0.30 g eines grauen Kristallisats (58%) vom Schmp. 310—348° erhalten. Zur Analyse wird aus Dioxan umkristallisiert. Schmp. 344° nach vorherigem Sintern.

$C_9H_8O_4$ (180.2) Ber. C 60.00 H 4.48 Gef. C 60.16 H 4.73

Der in Dioxan mit äther. Diazomethanolösung erhaltene Dimethylester schmilzt bei 73° und zeigt mit einem authent. Präparat¹²⁾ keine Schmelzpunktsdepression.

¹²⁾ W. H. BENTLEY und W. H. PERKIN, J. chem. Soc. [London] 71, 157 [1897].