

LEOPOLD HORNER, WALTER DÜRCKHEIMER,  
KARL-HEINZ WEBER und KLAUS DÖLLING

Zur Kenntnis der *o*-Chinone, XXIV<sup>1)</sup>

**Synthese, Struktur und Eigenschaften von  
1'.2'-Dihydroxy-6.7-benzotropolonen**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

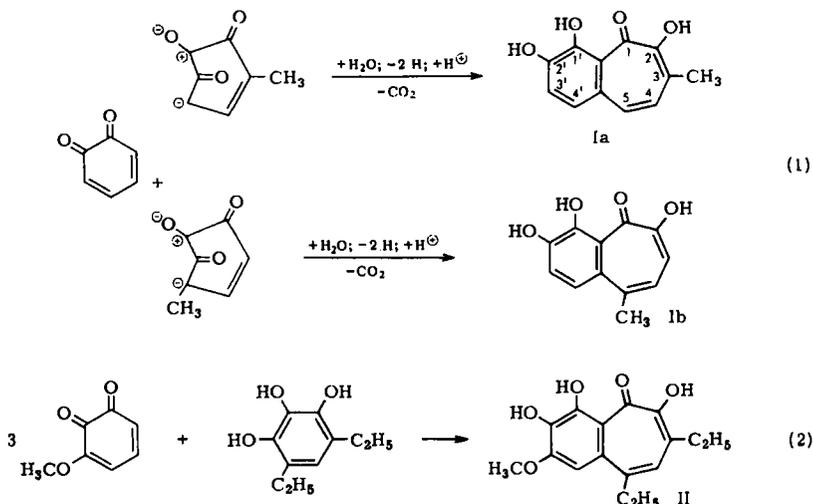
(Eingegangen am 6. Juni 1963)

1'.2'-Dihydroxy-benzotropolon-Derivate können nach zwei Methoden dargestellt werden: 1. aus 3 Moll. eines *o*-Benzochinons mit unsubstituierter Doppelbindung und 1 Mol. eines geeigneten Pyrogallolderivates, 2. durch Oxydation eines Gemisches geeigneter Brenzcatechin- und Pyrogallolderivate mit  $KJO_3$  bzw.  $K_3[Fe(CN)_6]$ . Bei der Umsetzung von *o*-Benzochinonen mit 4-Methylpyrogallol wird nur dasjenige Isomere (Ia) gebildet, bei welchem die Reaktionspartner im Orientierungskomplex die räumlich günstigste Anordnung (Methylgruppe auf der von der Verknüpfungsstelle abgewandten Seite) haben. Zwei Synthesen für Trimethylpyrogallol und die Darstellung von 2'-Hydroxy-benzotropolon-chinon-(1'.4') (VIII) werden beschrieben.

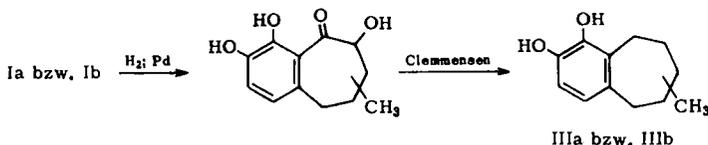
Bei der Oxydation von Pyrogallol<sup>2)</sup> und 4-substituierten Pyrogallolderivaten<sup>3-5)</sup> entstehen Purpurogallin<sup>2)</sup> bzw. Purpurogallinderivate<sup>3-5)</sup>. In vorausgehenden Arbeiten<sup>6-9)</sup> haben wir gezeigt, daß aus 3 Molekeln eines *o*-Chinons mit einer nicht substituierten Doppelbindung<sup>10,11)</sup> und einer Molekel Pyrogallol oder eines geeigneten Pyrogallolderivates Benzotropolone gebildet werden. Präparativ ist manchmal die direkte Oxydation eines Gemisches von Brenzcatechin- und Pyrogallolderivaten mit  $KJO_3$  bzw.  $K_3[Fe(CN)_6]$  vorteilhafter (vgl. hierzu auch die Untersuchungen von SUZUKI und Mitarbb.<sup>5a,5b)</sup>). Wir haben nach beiden Verfahren 31 Benzotropolonderivate dargestellt (vgl. Tab. 1). Den Mechanismus dieser überraschenden Reaktion haben wir schon früher diskutiert<sup>10,11)</sup>.

Bei der Umsetzung von *o*-Chinonen mit 4-substituierten Pyrogallolderivaten sind die Isomeren Ia und Ib zu erwarten (Schema (1)); 3-Methoxy-*o*-benzochinon und 4.6-Diäthyl-pyrogallol treten beispielsweise zum 1'.2'-Dihydroxy-3'-methoxy-3.5-diäthyl-benzotropolon (II) zusammen (Schema (2)).

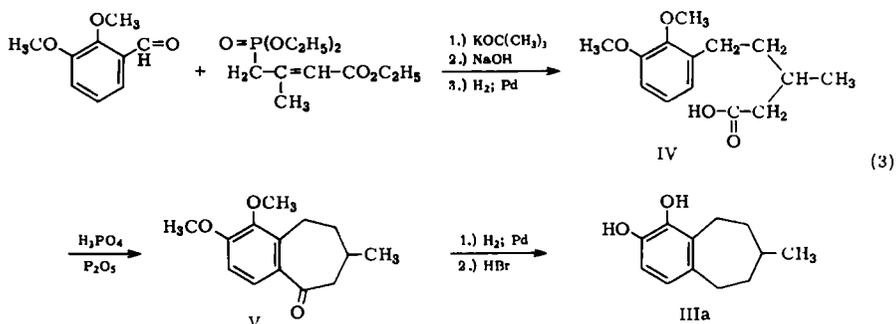
- 1) XXIII. Mitt.: L. HORNER und K.-H. WEBER, Chem. Ber. **96**, 1568 [1963].
- 2) H. GIRARD, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **69**, 865 [1869].
- 3) A. CRITCHLOW, R. D. HAWORTH und P. L. PAUSON, J. chem. Soc. [London] **1951**, 1318.
- 4) J. M. BRUCE und F. K. SUTCLIFFE, J. chem. Soc. [London] **1955**, 4435.
- 5a) M. MURAKAMI, K. SUZUKI und E. MISHIMA, J. chem. Soc. Japan **75**, 622 [1954].
- 5b) K. SUZUKI, J. chem. Soc. Japan **77**, 305 [1956].
- 6) L. HORNER und W. DÜRCKHEIMER, Z. Naturforsch. **14b**, 743 [1959].
- 7) L. HORNER, S. GÖWECHE und W. DÜRCKHEIMER, Chem. Ber. **94**, 1276 [1961].
- 8) L. HORNER und K. H. WEBER, Chem. Ber. **95**, 1227 [1962].
- 9) L. HORNER, H.-G. SCHMELZER und B. THOMPSON, Chem. Ber. **93**, 1774 [1960].
- 10) L. HORNER und W. DÜRCKHEIMER, Z. Naturforsch. **14b**, 744 [1959].
- 11) L. HORNER, K. H. WEBER und W. DÜRCKHEIMER, Chem. Ber. **94**, 2881 [1961].



Wir haben zeigen können, daß nur das Isomere Ia entsteht. In Ia bzw. Ib wurden zunächst die beiden Doppelbindungen im Siebenring katalytisch hydriert und anschließend durch Reduktion nach CLEMMENSEN die beiden Sauerstoffatome aus dem hydrierten Ring unter Bildung von III entfernt<sup>8)</sup>.



Das Abbauprodukt IIIa haben wir dann auf dem folgenden eindeutigen Wege aufgebaut (Schema (3)).



2,3-Dimethoxy-benzaldehyd wird mit  $\gamma$ -Diäthylphosphonyl- $\beta$ -methyl-crotonsäure-äthylester nach der Methode der „PO-aktivierten Olefinierung“<sup>12)</sup> umgesetzt, das Kondensationsprodukt anschließend verseift und zu IV hydriert. Mit Polyphosphor-

<sup>12)</sup> L. HORNER, H. HOFFMANN, W. KLINCK, H. ERTEL und V. G. TOSCANO, Chem. Ber. **95**, 581 [1962].

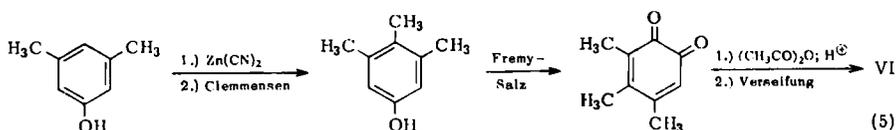
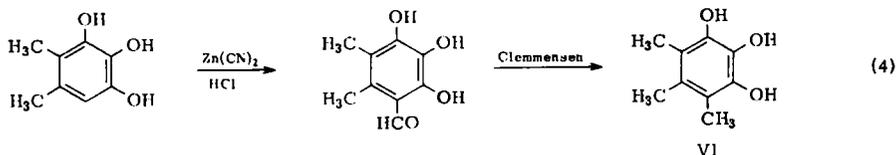
säure<sup>13)</sup> schließt sich der Ring zum Keton V, welches nach Hydrierung und Entmethylierung mit dem Abbauprodukt IIIa identisch war.

Aus diesem Ergebnis darf abgeleitet werden, daß bei der 1.3-dipolaren Cycloaddition die beiden Reaktionspartner zu einem Orientierungskomplex geringster sterischer Wechselwirkung zusammentreten. Hiermit steht in Übereinstimmung, daß mit zunehmender Substitution in der Pyrogallolkomponente die Ausbeute an Benzotropolonen abnimmt. Wir glauben daher, daß sich in den Kondensationsprodukten aus *o*-Chinonen mit 4.5-Dimethyl-pyrogallol die beiden Methylgruppen in 3.4-Stellung befinden<sup>14)</sup>. Einen ersten, wenn auch experimentell noch nicht ausgeschöpften Einblick in die Anordnung der Komponenten im Orientierungskomplex vermittelt die Umsetzung von 3-Methoxy-*o*-benzochinon mit 6-Brom-4.5-dimethyl-pyrogallol, bei der Brom ionogen abgespalten wird. Es entsteht ein Dimethylbenzotropolonderivat (wahrscheinlich mit Methylgruppen in 4.5-Stellung), das sich von dem aus 3-Methoxy-*o*-benzochinon und 4.5-Dimethyl-pyrogallol entstehenden Kondensationsprodukt (wahrscheinlich mit den Methylgruppen in 3.4-Stellung) unterscheidet<sup>14)</sup>. Mit dieser Vorstellung steht in Einklang, daß auch Trimethylpyrogallol (nicht aber Tribrompyrogallol), wenn auch nur in einer Ausbeute von 15%, mit 3-Methoxy-*o*-benzochinon zum erwarteten 3.4.5-trisubstituierten Benzotropolonderivat zusammentritt. 5-Brom-4.6-diäthyl-pyrogallol dagegen geht die Kondensation wieder ein. Daneben entsteht eine farblose Verbindung noch unbekannter Struktur<sup>14)</sup>.

Das erst kürzlich von H. Musso und Mitarbb.<sup>15)</sup> beschriebene Trimethylpyrogallol (VI) haben wir auf zwei anderen, ergiebigeren Wegen dargestellt:

a) 4.5-Dimethyl-pyrogallol<sup>16)</sup> wird mit Zinkcyanid/Salzsäure in 19-proz. Ausbeute in 2.3.4-Trihydroxy-5.6-dimethyl-benzaldehyd übergeführt, der in 82-proz. Ausbeute nach CLEMMENSEN zu VI reduziert wird (Schema (4)).

b) *m*-Xylenol liefert mit Zinkcyanid/Salzsäure in 44-proz. Ausbeute 4-Hydroxy-2.6-dimethyl-benzaldehyd, der nach CLEMMENSEN zum 3.4.5-Trimethyl-phenol reduziert wird<sup>17)</sup>. Hieraus erhält man mit Fremy-Salz das *o*-Chinon<sup>18)</sup>, das nach THIELE-WINTER das Triacetat von VI liefert und dann zu VI verseift wird (Schema (5)).



13) F. UHLIG, *Angew. Chem.* **66**, 435 [1954].

14) Versuche zur Aufklärung sind z. Zt. im Gang.

15) H. MUSSO, D. MAASSEN und D. BORMANN, *Chem. Ber.* **95**, 2837 [1962].

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

17) K. v. AUWERS und F. WIENERS, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **58**, 2815 [1925].

18) H. J. TEUBER und G. STAIGER, *Chem. Ber.* **88**, 802 [1955].

*Darstellung von Benzotropolonderivaten mit KJO<sub>3</sub> bzw. K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]*

Zur Darstellung größerer Mengen an Dihydroxybenzo- und -naphthotropolonen hat sich die direkte Oxydation wäßriger Brenzcatechin/Pyrogallol-Lösungen mit KJO<sub>3</sub> bzw. K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] bewährt.

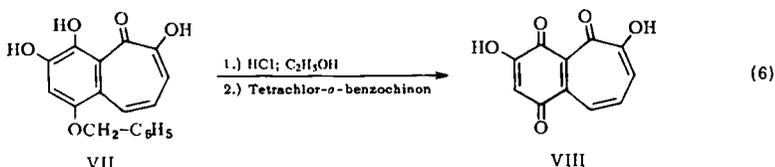
Schon R. WILLSTÄTTER<sup>19)</sup> erhielt durch Oxydation einer Lösung aus Pyrogallol und Pyrogallol-monomethyläther den Purpurogallin-3'-methyläther. R. D. HAWORTH<sup>3)</sup> beschreibt einen entsprechenden Versuch mit Pyrogallol-monoäthyläther. Nach einer Anmerkung von P. L. PAUSON<sup>20)</sup> und WILLSTÄTTER<sup>19)</sup> soll bei der Oxydation eines Brenzcatechin/Pyrogallol-Gemisches auch das 1'.2'-Dihydroxy-benzotropolon entstehen. Dieser Befund und drei weitere Beispiele wurden auch von MURAKAMI und Mitarbb.<sup>5a)</sup> bekanntgegeben.

Wir fanden, daß nach diesem Eintopfverfahren die Benzotropolone dann in sehr guten Ausbeuten entstehen, wenn die Pyrogallolkomponente in der 5-Stellung substituiert ist. Bei Verwendung unsubstituierter Pyrogallols entsteht, im Gegensatz zur Kombination *o*-Benzochinon/Pyrogallol, immer gleichzeitig Purpurogallin.

EIGENSCHAFTEN DER DIHYDROXY-BENZOTROPOLONE

Die gelbbraunen bis roten Dihydroxy-benzotropolone sind sublimierbar und lassen sich meistens aus Eisessig gut umkristallisieren. Sie sind in Wasser schwer löslich, lösen sich aber in Natronlauge mit tieferer Farbe, die durch Autoxydation rasch nach Blau oder Violett umschlägt. Im IR-Spektrum findet man stets eine starke Hydroxylbande bei 3420–3380/cm und eine weitere, etwas schwächere bei 3300–3225/cm. Die Carbonylbande des Tropolons<sup>21)</sup> liegt zwischen 1615–1595/cm. Weitere charakteristische Banden findet man bei 1565–1510, 1485–1490, 1435–1425 und bei 1250/cm (vgl. hierzu auch H. P. KOCH<sup>22)</sup>).

Schon früher<sup>23,7,8)</sup> haben wir gezeigt, daß aus 1'.2'-Dihydroxy-benzotropolonen mit Tetrachlor-*o*-benzochinon die entsprechenden Benzotropolon-chinone-(1'.2') entstehen. Das aus 4-Benzoyloxy-*o*-benzochinon und Pyrogallol zugängliche 1'.2'-Dihydroxy-4'-benzoyloxy-benzotropolon (VII) liefert nach der hydrolytischen Entfernung der Benzylgruppe mit Tetrachlor-*o*-benzochinon das erste Benzotropolon-derivat mit einer *p*-Benzochinongruppe (VIII) (Schema (6)).



Tab. 1 enthält die dargestellten 1'.2'-Dihydroxy-benzotropolon-Derivate.

Vorliegende Untersuchung wurde durch Mittel der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, des FONDS DER CHEMIE und der FARBERWERKE HOECHST AG unterstützt. W. Dürckheimer und K.-H. Weber danken den beiden erstgenannten Förderungsgremien für ein Stipendium.

<sup>19)</sup> R. WILLSTÄTTER und H. HEISS, Liebigs Ann. Chem. 433, 17 [1923].

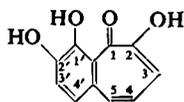
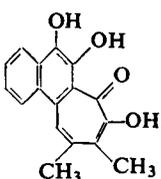
<sup>20)</sup> Chem. Reviews 55, 9 [1955].

<sup>21)</sup> L. J. BELLAMY, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, S. 121, Verlag Dr. D. Steinkopff, Darmstadt 1955.

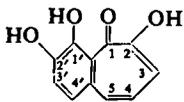
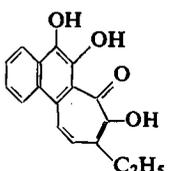
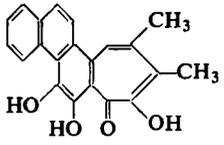
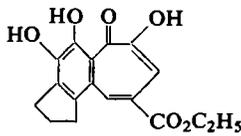
<sup>22)</sup> J. chem. Soc. [London] 1951, 513.

<sup>23)</sup> L. HORNER und W. DÜRCKHEIMER, Z. Naturforsch. 14b, 742 [1959].

Tab. 1. 1'.2'-Dihydroxy-benzotropolon-Derivate dargestellt aus: A) 3 Moll. *o*-Chinon- und 1 Mol. Pyrogallolderivat; B) 1 Mol. Brenzcatechin- und 1 Mol. Pyrogallolderivat und 1 Mol. KJO<sub>3</sub>; C) dem Gemisch der gleichen Komponenten mit 6 Moll. K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. Die Ausbeuten beziehen sich immer auf die Pyrogallolkomponente

Nr.		Ausbeuten in % d. Th.			Schmp.
		A	B	C	
1	Stammverbindung 1'.2'-Dihydroxy-benzotropolon	47—50	—	—	186—187°
2	3-Methyl-	38	—	—	182—183°
3	3.4-Dimethyl-	53	—	—	208—209°
4	3'-Methoxy-4.5-dimethyl-	71	—	—	223—224°
5	3-Äthyl-	39—45	—	—	98—99°
6	4-Carbäthoxy-	62	roh: 85 rein: 43	roh: 28 rein: 18	193—196°
7	4'-Methyl-	25—33	—	—	ab 175°
8	3'-Methyl-4-carbäthoxy-	15 <sup>*)</sup>	roh: 86 rein: 57	roh: 46 rein: 30	178—180°
9	4'-Methyl-4-carbäthoxy-	52	roh: 21 rein: 9.8	roh: — rein: 36	182—183°
10	3'-Methoxy-	60	—	—	191—192°
11	3'-Methoxy-3-äthyl-	82	—	—	136—137°
12	3'-Methoxy-3.4-dimethyl-	70	—	—	232—233°
13	3'-Methoxy-4-carbäthoxy-	84	roh: 71 rein: 30	roh: 45 rein: 32	209—211°
14	3'-Methoxy-3.5-diäthyl-	20—25	—	—	167—168°
15	3'-Methoxy-3-phenyl-	61	—	—	206—207°
16	3-Brom-3'-methoxy-	60	—	—	217—218°
17	3-Chlor-3'-methoxy-	33	—	—	212—214°
18	3'-Methoxy-3.4.5-trimethyl-	15	—	—	197—198°
19	4'-Methoxy-	59	—	—	189—190°
20	4'-tert.-Butyl-4-carbäthoxy-	47	—	—	187—188°
21	4'-Benzyloxy-	60—63	—	—	145—146°
22	4'-Benzyloxy-4-carbäthoxy-	20	—	—	195—196°
23	3'-Chlor-4-carbäthoxy-	46	—	—	202—203°
24		65	—	—	215—218°

<sup>\*)</sup> s. gesonderte Vorschrift.

Nr.		Ausbeuten in % d. Th.			Schmp.
		A	B	C	
25		22	—	—	171–172°
26		55	—	—	179–180°
27		—	roh: 74 rein: 51	roh: 59 rein: 39	204–205°
28	3',4'-Dimethoxy-	43	—	—	112–113°
29	3',4'-Dimethoxy- 4-carboxy-	60	—	—	275–279°
30	3'-Methoxy-5-carb- äthoxy-	10	—	—	138–140°
31	3'-Hydroxy-3,4'-di- äthyl-5-carbäthoxy-	44	—	—	118–120°

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

#### Allgemeine Vorschrift

A) *Umsetzung von o-Benzochinonen mit Pyrogallolen* (vgl. Tab. 1 und Tab. 2): In eine Suspension von *a* g *o*-Benzochinon in einem auf 0–5° abgekühlten Gemisch von *b* ccm Wasser und *c* ccm Aceton läßt man unter mechanischem Rühren während 10–15 Min. *d* g der Pyrogallol-Komponente, gelöst in einer Mischung von *e* ccm Wasser und *f* ccm Aceton, zutropfen. Unter Entwicklung von CO<sub>2</sub> scheidet sich das braun bis orange gefärbte Reaktionsprodukt nach kurzer Zeit aus. Man rührt 15–30 Min. nach und reduziert das nicht umgesetzte *o*-Chinon mit Natriumdithionit. Nach mehrstündigem Stehenlassen wird das Tropolon abgesaugt und aus dem in der Tabelle angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert.

B) *Mit KJO<sub>3</sub> als Oxydationsmittel* (vgl. Tab. 1): Eine Lösung von 3.0 mMol Gallussäure-äthylester und 3.0 mMol Brenzcatechin-Komponente in 20–25 ccm Wasser wird bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 3.0 mMol + 10-proz. Überschuß KJO<sub>3</sub> in 20 ccm Wasser versetzt. Unter CO<sub>2</sub>-Entwicklung fallen schmutzig gelbe bis braunorange gefärbte Niederschläge aus. Unter häufigem Umschütteln läßt man die Reaktionsmischung 1 Stde. stehen, gibt dann 3 Spatelspitzen Natriumdithionit zur Reduktion des überschüssigen Oxydationsmittels hinzu und läßt nochmals 1 Stde. stehen. Die Reaktionsprodukte werden abgesaugt, mit 100–150 ccm Wasser gewaschen, ein- bis zweimal aus Eisessig umkristallisiert und anschließend über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet.

C) *Mit K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] als Oxydationsmittel*: Versuchsführung analog B) (vgl. Tab. 1). Auf 3.0 mMol Brenzcatechin- und 3.0 mMol Pyrogallol-Komponente läßt man 18 mMol K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], gelöst in 20 ccm Wasser, einwirken.

Tab. 2. 1'.2'-Dihydroxy-benzotropolone

Nr. (vgl. Tab. 1)	<i>a</i> <i>o</i> -Chinon- Komponente	<i>d</i> Pyrogallol- Komponente	<i>b</i> Wasser [ccm]	<i>c</i> Aceton [ccm]	<i>e</i> Wasser [ccm]	<i>f</i> Aceton [ccm]
			<i>a</i>		<i>d</i>	
1	<i>o</i> -Benzochinon 1.8 g (16 mMol)	Pyrogallol 0.7 g (5.5 mMol)	20	—	7	—
2	<i>o</i> -Benzochinon 5.8 g (54 mMol)	4-Methyl-pyrogallol 2.6 g (18.5 mMol)	70	—	50	—
3	<i>o</i> -Benzochinon 1.7 g (15.7 mMol)	4.5-Dimethyl- pyrogallol 0.75 g (4.9 mMol)	—	30	30	10
4	3-Methoxy- <i>o</i> -benzo- chinon 0.90 g (6.5 mMol)	6-Brom-4.5-di- methyl-pyrogallol 0.40 g (2.0 mMol)	50	—	150	—
5	<i>o</i> -Benzochinon 6.5 g (60 mMol)	4-Äthyl-pyrogallol 3.5 g (22 mMol)	70	—	50	—
6	<i>o</i> -Benzochinon 1.5 g (14 mMol)	Gallussäure-äthyl- ester 1.0 g (5.0 mMol)	100	—	50	—
7	4-Methyl- <i>o</i> -benzo- chinon 4.0 g (33 mMol)	Pyrogallol 1.38 g (11 mMol)	80	—	14	—
9	4-Methyl- <i>o</i> -benzo- chinon 4.0 g (33 mMol)	Gallussäure-äthyl- ester 2.6 g (13 mMol)	100	—	10	10
10	3-Methoxy- <i>o</i> -benzo- chinon 2.1 g (15.2 mMol)	Pyrogallol 0.60 g (5.4 mMol)	50	—	20	—
11	3-Methoxy- <i>o</i> -benzo- chinon 3.5 g (25.3 mMol)	4-Äthyl-pyrogallol 1.0 g (6.5 mMol)	100	10	—	5
12	3-Methoxy- <i>o</i> -benzo- chinon 1.2 g (8.7 mMol)	4.5-Dimethyl- pyrogallol 0.35 g (2.3 mMol)	25	—	30	—
13	3-Methoxy- <i>o</i> -benzo- chinon 2.5 g (18 mMol)	Gallussäure-äthyl- ester 1.0 g (5.0 mMol)	100	10	—	10
14	3-Methoxy- <i>o</i> -benzo- chinon 3.0 g (21.8 mMol)	4.6-Diäthyl- pyrogallol 1.0 g (5.5 mMol)	30	20	30	—
15	3-Methoxy- <i>o</i> -benzo- chinon 2.1 g (15 mMol)	4-Phenyl-pyrogallol 0.80 g (4.0 mMol)	40	10	—	15
16	3-Methoxy- <i>o</i> -benzo- chinon 2.2 g (15.5 mMol)	4-Brom-pyrogallol 1.0 g (5.0 mMol)	30	—	30	—
17	3-Methoxy- <i>o</i> -benzo- chinon 10.0 g (72 mMol)	4-Chlor-pyrogallol 3.5 g (22 mMol)	130	—	40	—
18	3-Methoxy- <i>o</i> -benzo- chinon 0.30 g (6.5 mMol)	4.5.6-Trimethyl- pyrogallol 0.34 g (2.4 mMol)	10	3	—	4

nach der Methode A

Ausb. [mg]	Ausb. % d. Th.	Schmp. °C	Analyse		Bemerkungen
			C	H	
520—550	47—50	186—187°	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> (204.2)	Ber. 64.42 3.95 Gef. 64.71 4.25	braune Nadeln aus Eisessig
1500	38	182—183°	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> (218.2)	Ber. 66.05 — Gef. 65.68 —	hellbraune Kristalle aus Eisessig
600	53	208—209°	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> O <sub>4</sub> (232.1)	Ber. 67.26 5.21 Gef. 66.60 5.24	—
370	71	223—224°	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub> (262.3)	Ber. 64.11 5.28 Gef. 63.75 5.28	—
2000—2300	39—45	98—99°	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> (232.3)	Ber. 67.23 — Gef. 66.93 —	rotorange Kristalle aus Methanol
850	62	193—195°	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (276.2)	Ber. 60.87 — Gef. 60.07 —	orangefarbene Nadeln aus Eisessig
600—800	25—33	ab 175°	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> (218.2)	Ber. 66.05 4.62 Gef. 66.06 4.78	rotbraune Kristalle aus Eisessig
1500	52	182—183°	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> (290.3)	Ber. 62.06 4.86 Gef. 61.92 4.95	braunorange Nadeln aus Eisessig
700	60	191—192°	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> (234.3)	Ber. 61.54 4.30 Gef. 61.24 4.33	aus Eisessig
1400	82	136—137°	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub> (262.3)	Ber. 64.11 5.38 Gef. 64.46 5.33	gelbbraune Nadelchen aus Eisessig
450	70	232°	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub> (262.3)	Ber. 64.11 5.38 Gef. 64.07 5.47	braune Nadel- chen aus Eisessig
1300	84	209—211°	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub> (306.4)	Ber. 58.82 4.61 Gef. 58.35 4.74	tiefrote Blättchen aus Eisessig
300—400	20—25	167—168°	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub> (290.3)	Ber. 66.19 6.25 Gef. 66.07 6.20	rote Blättchen aus Eisessig
700	61	206—207°	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub> (310.3)	Ber. 69.67 4.55 Gef. 69.63 4.54	rotbraune Nadelchen aus Eisessig
900	60	217—218°	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> BrO <sub>5</sub> (213.1)	Ber. 46.03 2.90 Gef. 46.62 3.00	—
1800	33	212—214°	vgl. L. HORNER, S. GÖWECKE und W. DÜRCKHEIMER <sup>7)</sup>		
85	15	197—198°	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> (276.3)	Ber. 65.20 5.84 Gef. 65.00 5.84	sublimiert bei 1 Torr und 185°

Nr. (vgl. Tab. 1)	<i>a</i> <i>o</i> -Chinon- Komponente	<i>d</i> Pyrogallol- Komponente	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>e</i>	<i>f</i>
			Wasser [ccm] zum Lösen <i>a</i>	Aceton [ccm] bzw. <i>a</i>	Wasser [ccm] Suspension <i>d</i>	Aceton [ccm] Suspension <i>d</i>
19	4-Methoxy- <i>o</i> -benzo- chinon 3.6 g (26 mMol)	Pyrogallol 1.0 g (8.0 mMol)	—	20	150	—
20	4- <i>tert.</i> -Butyl- <i>o</i> -benzo- chinon 3.0 g (18.3 mMol)	Gallussäure-äthyl- ester 1.6 g (8.0 mMol)	—	30	25	—
21	4-Benzoyloxy- <i>o</i> -benzo- chinon 12 g (60 mMol)	Pyrogallol 4.5 g (36 mMol)	—	150	150	—
22	4-Benzoyloxy- <i>o</i> -benzo- chinon 0.40 g (2.0 mMol)	Gallussäure-äthyl- ester 0.20 g (1.0 mMol)	—	10	10+100	—
23	3-Chlor- <i>o</i> -benzo- chinon 0.15 g (1.0 mMol)	Gallussäure-äthyl- ester 0.10 g (0.50 mMol)	5	1	—	1
24	Naphthochinon-(1.2) 1.0 g (6.3 mMol)	4.5-Dimethyl- pyrogallol 0.30 g (2.0 mMol)	—	30	30+50	—
25	Naphthochinon-(1.2) 6.0 g (38 mMol)	4-Äthyl-pyrogallol 1.5 g (10 mMol)	100	100	30+200	—
26	Phenanthrenchinon- (1.2) 1.25 g (6.0 mMol)	4.5-Dimethyl- pyrogallol 0.4 g (2.6 mMol)	—	30	15	4

#### Darstellung weiterer Benzotropolone

1'.2'-Dihydroxy-3'-methyl-4-carbäthoxy-benzotropolon (Tab. 1, Nr. 8): Eine Lösung von 3.80 g (31 mMol) 3-Methyl-brenzcatechin in 30 ccm Aceton wird mit 12 g Silberoxyd geschüttelt. Zum Filtrat fügt man langsam eine Lösung von 2.00 g (10 mMol) Gallussäure-äthylester in 16 ccm Aceton/Wasser (1 : 1) hinzu. Das Tropolonderivat scheidet sich schon während der Zugabe in orangeroten Kristallen ab. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen und der Rückstand aus Eisessig/Wasser umkristallisiert. Ausb. 0.45 g (15% d. Th., bez. auf 3-Methyl-brenzcatechin).

$C_{15}H_{14}O_6$  (290.3) Ber. C 62.06 H 4.86 Gef. C 62.10 H 4.78

1'.2'-Dihydroxy-3'-4'-dimethoxy-benzotropolon (Tab. 1, Nr. 28): Eine Lösung von 3.5 g (20 mMol) 3.4-Dimethoxy-brenzcatechin<sup>24)</sup> in 10 ccm Äther wird mit einer auf  $-50^\circ$  abgekühlten Lösung von 5.0 g (22 mMol) Tetrachlor-*o*-benzochinon in 75 ccm Äther vereinigt. Die tiefroten Kristalle des sehr dimerisierungsfreudigen 3.4-Dimethoxy-*o*-benzochinons werden über eine tiefgekühlte Fritte abgesaugt und sofort in eine gekühlte Lösung von 1.0 g (8.0 mMol) Pyrogallol in 20 ccm Aceton/Wasser (1 : 1) eingetragen. Nach Zusatz von 50 ccm Wasser scheidet sich das Tropolonderivat ab. Aus 75-proz. Eisessig erhält man 0.70 g (43% d. Th.) einer noch kristallwasserhaltigen Verbindung. Schmp.  $98-100^\circ$ . Das Kristallwasser wird mit *o*-Xylol azeotrop abdestilliert. Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei  $112-113^\circ$ .

$C_{13}H_{12}O_6$  (264.2) Ber. C 59.09 H 4.58 Gef. C 59.06 H 4.73

<sup>24)</sup> W. BAKER, E. H. T. JUKES und C. A. SUBRAHMANYAM, J. chem. Soc. [London] 1934, 1681.

Ausb. [mg]	Ausb. % d. Th.	Schmp. °C	Analyse	Analyse		Bemerkungen
				C	H	
1200	59	189–190°	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> (234.2)	Ber. 61.54 Gef. 61.42	4.30 4.35	schwarzbraune Spieße aus Eisessig
950	47	187–188°	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub> (332.3)	Ber. 65.05 Gef. 65.10	6.07 6.03	tiefrote Blätt- chen aus Eisessig
4200–4500	60–63	145–146°	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub> (310.3)	Ber. 69.67 Gef. 69.90	4.55 4.50	dunkelbraune Nadeln aus Methanol
50	20	195–196°	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> O <sub>7</sub> (382.3)	Ber. 65.96 Gef. 65.90	4.75 4.50	kupferfarbene Blättchen aus Eisessig
50	46	202–203°	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> ClO <sub>6</sub> (310.7)	Ber. 54.12 Gef. 54.20	3.75 3.62	orangefrote Kristalle aus Eisessig
400	65	215–218°	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> (282.3)	Ber. 72.33 Gef. 71.94	5.00 5.18	aus Eisessig
660	22	171–172°	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> (282.3)	Ber. 72.33 Gef. 71.83	5.00 4.81	tiefrote Kristalle aus Eisessig
240	36	179–180°	C <sub>21</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> (332.3)	Ber. 75.90 Gef. 75.95	4.85 5.05	rotbraune Kristalle aus Eisessig

*1'.2'-Dihydroxy-3'.4'-dimethoxy-4-carboxy-benzotropolon* (Tab. 1, Nr. 29): Aus 0.90 g (5.2 mMol) *3.4-Dimethoxy-brenzcatechin* wird nach der oben beschriebenen Methode das *o*-Chinon hergestellt und mit einer gekühlten Lösung von 0.25 g (1.5 mMol) *Gallussäure* in 10 ccm Wasser und 2 ccm Aceton versetzt. Nach 10 Min. kann das Tropolonderivat durch Zugabe von Wasser ausgefällt werden. Aus Eisessig erhält man 0.25 g (60% d. Th.) Kristalle vom Schmp. 275–279°.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub> (308.2) Ber. C 54.55 H 3.92 Gef. C 54.84 H 4.14

*1'.2'-Dihydroxy-3'-methoxy-5-carbäthoxy-benzotropolon* (Tab. 1, Nr. 30): Zu einer Suspension von 3.0 g (22 mMol) *3-Methoxy-o-benzochinon* in 50 ccm absol. Äthanol gibt man innerhalb 1 Stde. unter Rühren und Eiskühlung eine Lösung von 0.90 g (7.2 mMol) *Pyrogallol* in wenig absol. Äthanol. Nach 1/2 Stde. verdünnt man die Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser und setzt solange Natriumdithionit zu, bis die Farbe nach Rotorange umschlägt. Beim Kühlen scheiden sich 0.25 g des Benzotropolons ab, das aus Äthanol umkristallisiert wird. Ausb. 0.20 g (10% d. Th.), Schmp. 138–140°.

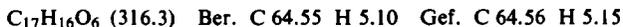
C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub> (306.3) Ber. C 58.82 H 4.61 Gef. C 58.68 H 4.89

*3.4'-Diäthyl-5-carbäthoxy-purpurogallin* (Tab. 1, Nr. 31): Zu einer Suspension von 3.5 g (25 mMol) *3-Methoxy-o-benzochinon* (dient nur als Oxydationsmittel) in 50 ccm absol. Äthanol tropft man langsam unter Rühren eine Lösung von 1.0 g *4-Äthyl-pyrogallol* in 10 ccm absol. Äthanol zu. Nach 1/2 Stde. filtriert man 2.0 g an unverbrauchtem *o*-Chinon ab. Das Filtrat verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser und setzt solange Dithionit zu,

bis die Farbe nach Rotorange umschlägt. Nach dem Einengen der Lösung scheidet sich eine Verbindung ab, die aus hochsiedendem Petroläther und dann aus Äthanol/Wasser umkristallisiert wird. Ausb. 0.50 g (44% d. Th.) orangerote Kristalle vom Schmp. 118–120°.



*1'.2'-Dihydroxy-3'.4'-trimethylen-4-carbäthoxy-benzotropolon* (vgl. Tab. 1, Nr. 27): 450 mg (3.00 mMol) *4.5-Dihydroxy-indan* (siehe unten) und 594 mg (3.00 mMol) *Gallussäure-äthylester* in 20 ccm Wasser werden nach der Methode B und C oxydiert und aus Eisessig umkristallisiert. Hellrote Nadelchen, Schmp. 204–205°.



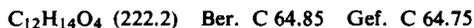
Ausbeuten vgl. Tab. 1.

*4-Methyl-pyrogallol-trimethyläther*: Eine Mischung von 12.0 g (60 mMol) *2.3.4-Trimethoxy-benzaldehyd*<sup>25)</sup>, 100 ccm Diäthylenglykol, 10 ccm *Hydrazinhydrat* und 12 g Ätzkali wird unter Rühren 30 Min. auf 90–100° erhitzt, dann wird langsam die Temperatur auf 140° gesteigert und 3 Stdn. bei dieser Temperatur nachgerührt. Das anfangs ausgefallene, gelbe Hydrazon geht unter Gasentwicklung in Lösung. Man verdünnt mit 200 ccm Wasser und schüttelt zweimal mit 100 ccm Petroläther aus. Der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird i. Vak. destilliert. Sdp.<sub>18</sub> 123–124°; Ausb. 9.0 g farbloses Öl (75% d. Th.).

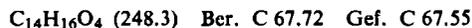


*4-Methyl-pyrogallol*: 20.0 g (0.11 Mol) *4-Methyl-pyrogallol-trimethyläther*, 40 g  $\text{AlCl}_3$  und 100 ccm Chlorbenzol werden 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wird in 250 ccm 15-proz. Salzsäure eingegossen und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die getrockneten Ätherauszüge werden bis zur beginnenden Kristallisation i. Vak. eingedampft, dann mit 150 ccm Petroläther versetzt, wobei sich das *4-Methyl-pyrogallol* in farblosen Nadeln ausscheidet. Ausb. 10.0 g (65% d. Th.); Schmp. 142–144° (Lit. 140°). Aus der Mutterlauge können durch Eindampfen noch 4.5 g (29% d. Th.) unreines Material vom Schmp. 130–140° gewonnen werden.

*1.2.8-Trihydroxy-7-methyl-benzosuberone-(9)*: Die hellbraune Suspension von 5.00 g (24 mMol) *Ia* (vgl. Tab. 1, Nr. 2) in 180 ccm Methanol nimmt in Gegenwart von 1.5 g Palladium (5-proz. auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) im Laufe von 12 Stdn. 1100 ccm *Wasserstoff* auf. Der nach dem Eindampfen verbleibende Rückstand wird in 25 ccm Essigester aufgenommen. Beim Tiefkühlen und Reiben scheiden sich zitronengelbe Kristalle ab. Ausb. 1.28 g (26% d. Th.); Schmp. 145–149°. Bei nochmaligem Umkristallisieren aus Essigester Schmp. 148–150°.



*2.3-Dimethoxy-β-methyl-cinnamylidenessigsäure*: Zu einer Suspension von 14.0 g (125 mMol) Kalium-tert.-butylat in 200 ccm absol. Toluol wird unter Stickstoff und mechanischem Rühren während 15–20 Min. eine Lösung von 20.0 g  $\gamma$ -*Diäthylphosphonyl-β-methyl-crotonsäure-äthylester*, 12.5 g *o-Veratrumaldehyd* in 80 ccm Toluol zugetropft und 2 Stdn. nachgerührt. Die Temperatur steigt von 25° auf 45° an; das Reaktionsgemisch färbt sich zunächst violett und wird später braun. Nach Zusatz von 100 ccm 10-proz. Essigsäure wird der Rückstand der hellgelben Toluolschicht mit 300 ccm 2*n* NaOH 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Man säuert an, äthert aus und löst den Ätherrückstand in 75 ccm heißem Methanol. Beim Abkühlen scheiden sich farblose Nadeln ab. Ausb. 6.5 g (35% d. Th.); Schmp. 125–133°. Nochmals aus Methanol umkristallisiert, Schmp. 144–147°.



<sup>25)</sup> D. GUTSCHE und E. F. JASON, J. Amer. chem. Soc. 78, 1184 [1956].

<sup>26)</sup> W. STUCK, Mikrochim. Acta [Wien] 1960, 421.

Aus der Mutterlauge können noch 0.8–1.0 g einer weiteren Substanz isoliert werden, die noch nicht näher untersucht wurde. Schmp. 152–155°; Misch-Schmp. mit dem Hauptprodukt 124–127°.

*β*-Methyl- $\delta$ -[2.3-dimethoxy-phenyl]-valeriansäure (IV): Eine Lösung von 3.30 g (13.3 mMol) 2.3-Dimethoxy- $\beta$ -methyl-cinnamylidenessigsäure in 40 ccm Eisessig nimmt in Gegenwart von 0.5 g Palladium (5-proz. auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in 1 Stde. 635 ccm Wasserstoff auf. Man erhält ein farblores Öl vom Sdp.<sub>0.02</sub> 170–171°; Ausb. 3.1 g (93% d. Th.).

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> (252.3) Ber. C 66.64 Gef. C 66.74

1.2-Dimethoxy-7-methyl-benzosuberone (V): 2.52 g (10.0 mMol) IV werden in die frisch dargestellte Mischung von 33 g 80-proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und 42 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> eingetragen und unter öfterem Umrühren 1 Stde. auf 80–85° erhitzt. Man verdünnt langsam mit 150 ccm Wasser und arbeitet auf. Aus Petroläther 1.85 g (80% d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 62–63°.

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> (232.3) Ber. C 71.77 Gef. C 71.76

#### 1.2-Dihydroxy-7-methyl-benzosuberone (IIIa)

a) Eine Lösung von 1.17 g (5.00 mMol) V in 5 ccm Eisessig nimmt in Gegenwart von 0.3 g Palladium (5-proz. auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in ca. 5 Stdn. 262 ccm Wasserstoff auf. Die Lösung des Hydrierungsproduktes wird mit 10 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure versetzt und 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird zweimal aus Äther umkristallisiert. Ausb. 0.80 g (84% d. Th.); Schmp. 102–103°.

b) 500 mg (2.26 mMol) 1.2.8-Trihydroxy-7-methyl-benzosuberone (9), 2.5 g amalgamiertes Zink, 10 ccm Salzsäure (1:2) und 5 ccm Toluol werden 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei die gelbe Suspension in Lösung geht. Man destilliert das Toluol ab, äthert aus und kristallisiert aus Petroläther um. Ausb. 250 mg (58% d. Th.) farblose Kristalle; Schmp. 101–102°.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (192.3) Ber. C 74.97 Gef. C 74.98

Die Verbindung ist auf Grund des Misch-Schmp. und des IR-Spektrums mit dem nach a) erhaltenen Produkt identisch.

4-Hydroxy-2.6-dimethyl-benzaldehyd: Zu 48 g *m*-Xylenol, gelöst in 250 ccm trockenem Äther und 80 ccm Chloroform (wasser- und alkoholfrei), gibt man 70 g Zinkcyanid und 1 g fein gepulvertes Natriumchlorid und leitet unter Rühren und Kühlen während 4 Stdn. trockenen Chlorwasserstoff hindurch. Das Zinkcyanid geht in Lösung, und das Aldimin-hydrochlorid scheidet sich als zähes Öl aus. Man läßt über Nacht stehen, gießt die über dem Öl stehende klare Lösung ab und zersetzt den Rückstand durch kurzes Erwärmen mit Wasser. Der Aldehyd scheidet sich als farbloser kristalliner Niederschlag ab. Ausb. 26 g (44% d. Th.), Schmp. 187° (roh).

Der rohe Aldehyd kann ohne weitere Reinigung nach CLEMMENSEN reduziert werden<sup>17)</sup>. Das gebildete Hemellitenol wird mit Fremy-Salz zum 3.4.5-Trimethyl-*o*-benzochinon oxydiert<sup>18)</sup>.

Trimethylpyrogallol (VI) aus 3.4.5-Trimethyl-*o*-benzochinon: In eine Mischung von 50 ccm Acetanhydrid und 1 ccm konz. Schwefelsäure trägt man langsam unter Rühren bei 25–40° 7.5 g 3.4.5-Trimethyl-*o*-benzochinon ein. Nach mehrstündigem Aufbewahren bei Raumtemperatur engt man i. Vak. auf ungefähr die Hälfte ein und zersetzt das Acetanhydrid durch Eingießen in Eiswasser. Das Acetylderivat scheidet sich als gelbes Öl aus und erstarrt beim Anreiben zu einer halbfesten Masse. Nach Abpressen auf Ton und Umkristallisieren aus verd. Essigsäure erhält man 6.5 g (44% d. Th.) Triacetat.

14.7 g des rohen *Trimethylpyrogallol-triacetates* werden in 250 ccm Methanol in der Wärme gelöst, 8.6 g Kaliumhydroxyd in 120 ccm Methanol zugesetzt und unter Stickstoff 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach sinngemäßer Aufarbeitung erhält man 8.1 g *VI* als schwach braun gefärbte kristalline Masse. Aus Wasser 6.2 g vom Schmp. 164–165° (73% d. Th.). Es empfiehlt sich, die Mutterlauge aufzuarbeiten.

$C_9H_{12}O_3$  (168.2) Ber. C 64.27 H 7.19 Gef. C 64.37 H 7.10

*Trimethylpyrogallol (VI) aus 4.5-Dimethyl-pyrogallol*: Zu einer Lösung von 15.4 g *4.5-Dimethyl-pyrogallol* in 150 ccm Äther und 30 ccm Chloroform fügt man vorsichtig 20.0 g *Zinkcyanid* und leitet unter Kühlen und Rühren langsam so lange Chlorwasserstoff hindurch, bis sich das Aldimin als zähes Öl abgeschieden hat. Man läßt einige Stunden stehen, gießt das Äther/Chloroform-Gemisch ab und zersetzt das Öl durch Zugabe von Wasser. Der gebildete Aldehyd scheidet sich nur langsam aus der dunklen Lösung aus (3.0 g). Aus der Mutterlauge können durch Ausäthern noch 2.5 g gewonnen werden. Nach dem Umkristallisieren erhält man 3.5 g (19% d. Th.) Aldehyd vom Schmp. 200–202°.

3.5 g *Aldehyd* werden in 60 ccm Salzsäure suspendiert, 12 g amalgamiertes Zink zugesetzt und 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die farblose Lösung wird noch heiß vom Zink dekantiert. Beim Abkühlen scheidet sich *VI* in farblosen Nadeln aus, die zur Analyse aus Wasser oder Chloroform umkristallisiert werden. Ausb. 2.65 g (82% d. Th.), Schmp. 165°.

*4.5-Dimethoxy-indan*: Eine Lösung von 8.6 g (45 mMol) *4.5-Dimethoxy-indanon*<sup>13)</sup> in 30 ccm Eisessig nimmt in Gegenwart von 1.5 g Palladiumkatalysator (5-proz. auf  $Al_2O_3$ ) in 5 Stdn. ca. 2400 ccm *Wasserstoff* auf. Bei der Aufarbeitung erhält man 7.2 g (90% d. Th.) eines Öles vom Sdp.<sub>14</sub> 124–125°.

$C_{11}H_{14}O_2$  (178.2) Ber. C 74.13 H 7.92 Gef. C 74.17 H 8.13

*4.5-Dihydroxy-indan*<sup>27)</sup>: Eine Lösung von 6.0 g (34 mMol) *4.5-Dimethoxy-indan* in 25 ccm Eisessig und 25 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure wird 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht, i. Vak. auf 20 ccm eingeengt und mit 25 ccm Wasser versetzt. Man erhält 4.5 g farblose Blättchen vom Schmp. 73–75°<sup>26)</sup>.

$C_9H_{10}O_2$  (150.2) Ber. C 71.98 H 6.71 Gef. C 71.55 H 6.63

*1'.2'.4'-Trihydroxy-benzotropolon*: In eine siedende Lösung von 2.5 g (8.0 mMol) *1'.2'-Dihydroxy-4'-benzyloxy-benzotropolon (VII)* in 120 ccm Äthanol leitet man 4 Stdn. lang einen kräftigen Chlorwasserstoff-Strom ein. Dann werden 100 ccm Wasser zugesetzt und Äthanol und Benzylchlorid i. Vak. abgedampft. 1.7 g (95% d. Th.) der Trihydroxyverbindung bleiben zurück. Das Rohprodukt wird mit 50 ccm Methylenchlorid angeteigt und abgesaugt. Ausb. 1.6 g (90% d. Th.), Schmp. 260–270° unter Dunkelfärbung ab 230°.

$C_{11}H_8O_5$  (220.2) Ber. C 60.00 H 3.66 Gef. C 60.33 H 3.89

*2'-Hydroxy-benzotropolon-chinon-(1'.4') (VIII)*: Zu einer Lösung von 420 mg (1.9 mMol) *1'.2'.4'-Trihydroxy-benzotropolon* in 45 ccm Aceton fügt man eine Lösung von 500 mg (20 mMol) Tetrachlor-*o*-benzochinon in 10 ccm Äther. Die heller gewordene Lösung gießt man in 250 ccm Petroläther ein und saugt die ausgeschiedenen braunroten Kristalle ab. Ausb. 360 mg (86% d. Th.). Das Rohprodukt wird aus der 10-fachen Menge Dioxan umkristallisiert. Die dioxanhaltigen Kristalle werden in Aceton gelöst und mit Petroläther gefällt. Ausb. 250–300 mg (60–72% d. Th.), Schmp. 130° (Zers.).

$C_{11}H_6O_5$  (218.2) Ber. C 60.55 H 2.77 Gef. C 60.19 H 2.69

<sup>27)</sup> L. HORNER, H.-G. SCHMELZER, H. U. V. D. ELTZ und K. HABIG, Liebigs Ann. Chem. 661, 44 [1963].