

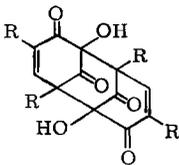
Hans-J. Teuber und Manfred Dietrich

## Das Perkinsche dimere 3-Hydroxy-benzochinon-(1.2), ein Tricyclo[5.3.1.1<sup>2,6</sup>]dodecan-Derivat

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt am Main  
(Eingegangen am 20. März 1967)

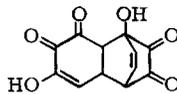
Das mit salpetriger Säure aus Pyrogallol gebildete Dehydrierungsprodukt  $C_{12}H_8O_6$  besitzt die symmetrische Konstitution **1** und entsteht durch Dimerisierung von 3-Hydroxy-benzochinon-(1.2) nach Art einer Aldolreaktion. Bei langsamer katalytischer Hydrierung geht **1** unter Absättigung der olefinischen Doppelbindungen in ein Tetrahydro-Derivat (**6**) über, das sich unter  $\beta$ -Dicarbonyl-Spaltung und Autoxydation in 2.5-Dihydroxy-benzochinon-(1.4)-di- $[\beta$ -propionsäure]- (3.6) (**8**) umwandelt. Die Konstitution von **8** wird durch unabhängige Synthese bewiesen. — Bei energischer katalytischer Hydrierung ergibt **1** außer dem Octahydro-Derivat **3** Hexahydro-pyrogallol (**5**).

Für das farblose, mit Nitrosodisulfonat gewonnene Dehydrierungsprodukt des 4.6-Diäthyl-pyrogallols, dessen Bruttoformel der Zusammensetzung eines 3-Hydroxy-4.6-diäthyl-benzochinons-(1.2) entspricht, konnten wir die Konstitution eines symmetrischen Dimeren (**2**) beweisen<sup>1)</sup>.

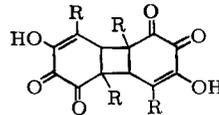


**1**: R = H

**2**: R =  $C_2H_5$



**1a**



**1b**

R = H oder Alkyl

Es lag nahe, der zugehörigen Stammverbindung, dem von *A. G. Perkin*<sup>2)</sup> aufgefundenen und von *Willstätter*<sup>3)</sup> als Dimeres angesprochenen farblosen Dehydrierungsprodukt des unsubstituierten Pyrogallols die analoge Konstitution **1** statt der von *Salfeld*<sup>4)</sup> postulierten **1a** oder der von *Horner* und *Dürckheimer*<sup>5)</sup> diskutierten **1b** zuzuschreiben, zumal die Bedingungen für die Dimerisierung eines zunächst gebildeten 3-Hydroxy-benzochinons-(1.2) eher diejenigen einer Aldol- statt einer Dien- oder En-Reaktion (Truxillsäure-analog) sind<sup>1,6)</sup>.

<sup>1)</sup> H.-J. Teuber, P. Heinrich und M. Dietrich, Liebigs Ann. Chem. **696**, 64 (1966).

<sup>2)</sup> A. G. Perkin und A. B. Steven, J. chem. Soc. [London] **89**, 802 (1906); A. G. Perkin, Proc. chem. Soc. [London] **29**, 354 (1913).

<sup>3)</sup> R. Willstätter und H. Heiss, Liebigs Ann. Chem. **433**, 17 (1923).

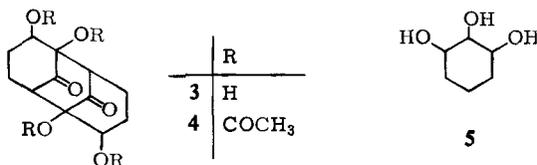
<sup>4)</sup> J.-Ch. Salfeld, Chem. Ber. **93**, 737 (1960).

<sup>5)</sup> L. Horner und W. Dürckheimer, Z. Naturforsch. **14b**, 741, 742 (1959).

<sup>6)</sup> H.-J. Teuber und G. Steinmetz, Chem. Ber. **98**, 666 (1965).

Den Beweis für Konstitution **2** hatten wir vor allem spektroskopisch sowie beziehend auf die Bildung des farblosen, dimeren 3-Hydroxy-naphthochinons-(1.2)<sup>6)</sup> geführt. Im folgenden beweisen wir die Konstitution der Stammverbindung **1** unabhängig von deren Spektren. Es gelang, **1** so abzubauen, daß der mittlere Ring erhalten bleibt, die beiden äußeren Ringe aber selektiv geöffnet werden, so daß zwei C<sub>3</sub>-Seitenketten entstehen. Das so gewonnene Abbauprodukt haben wir unabhängig synthetisiert.

Durch Hydrierung an einem hochaktiven Platin/Rhodium-Katalysator in 66-proz. Essigsäure geht **1** in das Octahydro-Derivat **3**, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>, über<sup>1)</sup>, dessen restliche Carbonylfunktionen der Hydrierung widerstehen. Erst nach Spaltung des Doppelmoleküls werden auch diese reduziert, wobei Hexahydro-pyrogallol (**5**) entsteht.



Nach Schmelzpunkt (145°) und IR-Spektrum<sup>7)</sup> handelt es sich überwiegend um das *all-cis*-Stereoisomere von **5**, den  $\alpha_1$ -Pyrogallit, der zu 42–47% neben 55–50% **3** anfällt. Da sich **3** nicht zu **5** hydrieren läßt, muß die Spaltung des Dimeren schon in einem früheren Stadium erfolgen.

Das Octahydro-Derivat **3**, dessen IR-<sup>1)</sup> und UV-Spektrum (Carbonyl-Vorbande bei 284 m $\mu$ ) den Keton-Charakter bestätigen, bildet kein Oxim, Semicarbazon oder Phenylhydrazon, jedoch mit Acetanhydrid/Perchlorsäure ein Tetraacetyl-Derivat (**4**) (IR: 1754 und 1724/cm; fast gleiches UV-Spektrum wie bei **1**, vgl. Abbild. 1), das sich mit konz. Salzsäure ebenso wie **3** in ein nicht näher untersuchtes blaues Produkt umwandelt.

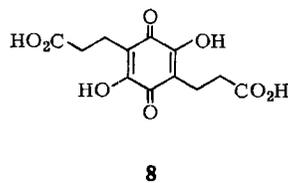
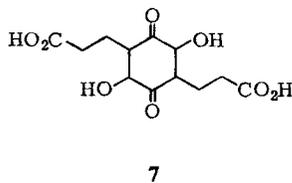
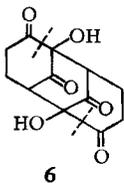
Die Bildung eines Tetraacetats spricht zugleich gegen die Annahme eines etwaigen Dilactons (Typ: Baeyer-Villiger-Spaltung), eine Annahme, mit der sich die Reaktions-trägheit der Carbonyle von **3** erklären ließe. Ein zu **3** isomeres Dilacton sollte jedoch nur zwei OH-Gruppen enthalten und daher allenfalls ein Diacetat liefern.

**3** und **5** entstehen nur bei heftigem Durchmischen des Hydrierguts mit Wasserstoff<sup>8)</sup>. Andernfalls erhält man bei unterschiedlicher, über Stunden sich hinziehender Wasserstoffaufnahme grüngelbe statt farblose Endlösungen. Die Gelbfärbung nimmt nach Abfiltrieren des Katalysators und Stehenlassen an der Luft zu. Man isoliert neben wenig **3** und **5** durch Chromatographieren an Kieselgel ein gelbes Produkt, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub>, das kein Purpurogallin-Abkömmling, sondern das 2.5-Dihydroxy-benzochinon-(1.4)-Derivat **8** ist. Als solches löst es sich in Alkalien (aber auch in heißem

<sup>7)</sup> DMS-Kartei, Spektrum-Nr. 537, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1957. — Zur Bezeichnung von **5** als  $\gamma$ -Cyclohexan-(1.2.3)-triol vgl. E. H. Rodd, Chemistry of Carbon Compounds, Bd. II, S. 165, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1953.

<sup>8)</sup> Vgl. G.-M. Schwab, Handbuch der Katalyse, Bd. 7, Teil 1, S. 636, Springer-Verlag, Wien 1943.

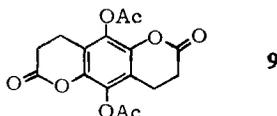
Wasser) violett — es wird mit der gleichen Farbe an Kieselgel adsorbiert — und wird von Dithionit, nicht aber schwefliger Säure reduziert. Das UV-Spektrum (Abbild. 1) bestätigt die angenommene Konstitution.



Das Chinon **8** entsteht über die Zwischenstufe des nicht gefaßten Tetrahydro-Derivats **6**, das unter  $\beta$ -Dicarbonyl-Spaltung in die Ketosäure **7** übergeht, die ihrerseits, wie andere Cyclohexandione-(1.4)<sup>9)</sup>, zu **8** autoxydiert wird. Der Übergang von **7** in **8** stellt den langsamsten Schritt der Reaktionsfolge dar; der entscheidende ist jedoch die  $\beta$ -Dicarbonyl-Spaltung, die nur bei langsamem Hydrierungsverlauf gegenüber der Hydrierung der Ketogruppen (Bildung von **3**) als Konkurrenzreaktion zum Zuge kommt. Eine zweite Konkurrenzreaktion, die anscheinend ebenfalls erst nach Hydrierung der olefinischen Doppelbindungen von **1** eintritt, ist jene Retro-Aldolspaltung, die bei der nachfolgenden Hydrierung zu Hexahydro-pyrogallol führt.

Nach Kenntnis der vorgenannten Zusammenhänge erhielten wir **8** in 60-proz. Ausbeute bei der Hydrierung von **1** an Palladium/Bariumsulfat und anschließendem verwöchigem Stehenlassen.

Die reduktive Acetylierung von **8** ergibt das Diacetyl-Derivat **9** eines doppelten, symmetrischen Phenollactons, in Übereinstimmung mit dem UV-Spektrum (Abbild. 1) und IR-Banden bei 1767 und 1745/cm sowie mit dem Fehlen einer OH-Bande. Auch das Massenspektrum bestätigt Konstitution **9**.

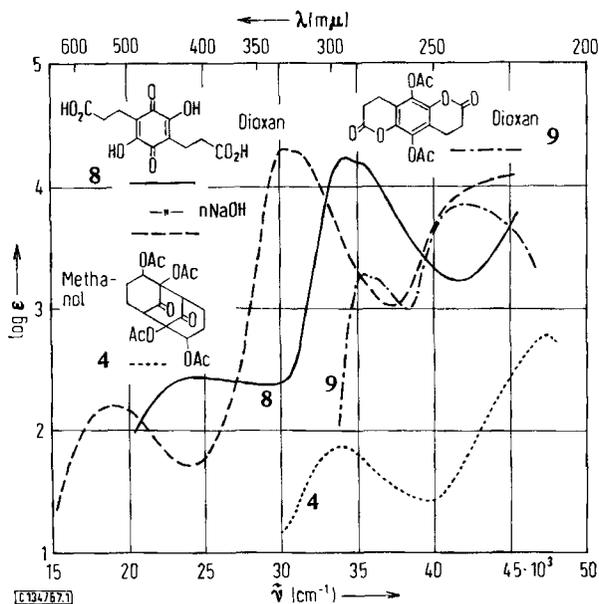


Die Konstitution des Chinons **8** wird durch unabhängige Synthese bewiesen: Terephthalaldehyd und Malonsäure kondensiert man zu  $\beta,\beta'$ -*p*-Phenylen-diacrylsäure<sup>10)</sup>, die zur entsprechenden Dipropionsäure<sup>11)</sup> katalytisch hydriert wird. Nach Nitrieren mit Acetylnitrat zum Mononitro-Derivat **10** und Hydrieren an Platin erhält man Dihydrocarbostyryl-propionsäure-(7) (**11**). Deren Lactamring wird alkalisch geöffnet, worauf man mit Nitrosodisulfonat zur Benzochinon-(1.4)-di- $[\beta$ -propionsäure)-(2.5) (**12**) oxydiert. Nach Umsetzen mit Dimethylamin zum violetten Diamino-

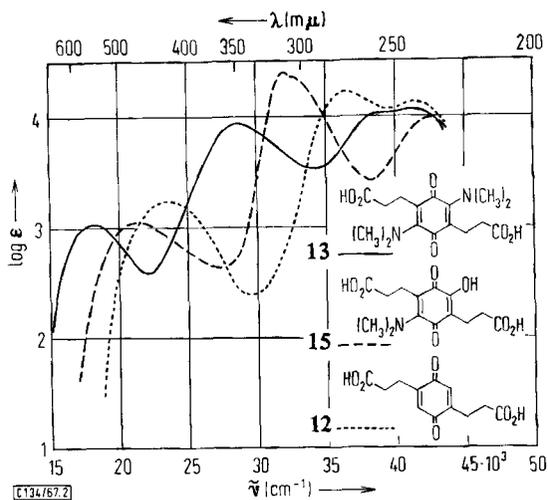
<sup>9)</sup> Vgl. E. H. Rodd, Chemistry of Carbon Compounds, Bd. II, S. 204, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1953.

<sup>10)</sup> P. Ruggli und W. Theilheimer, Helv. chim. Acta **24**, 899 (1941); S. Dutt, Quart. J. Indian chem. Soc. **1**, 297 (1925), C. **1925** II, 1852.

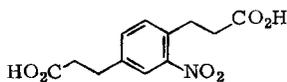
<sup>11)</sup> H. Pohl, J. prakt. Chem. [2] **141**, 44 (1934).



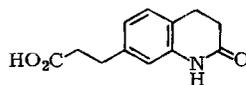
Abbild. 1. UV-Spektren von 2.5-Dihydroxy-benzochinon-(1.4)-di-[ $\beta$ -propionsäure]-(3.6) (**8**) in Dioxan (—) bzw. in *n* NaOH (---); von Tetraacetat **4** des Octahydro-Derivats **3** (in Methanol, .....), vom Produkt der reduktiven Acetylierung von **8**,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_8$  (**9**) (in Dioxan, -.-.-)



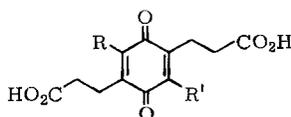
Abbild. 2. UV-Spektren (in Dioxan) von 2.5-Bis-dimethylamino-benzochinon-(1.4)-di-[ $\beta$ -propionsäure]-(3.6) (**13**) (—), von 5-Dimethylamino-2-hydroxy-benzochinon-(1.4)-di-[ $\beta$ -propionsäure]-(3.6) (**15**) (---), von Benzochinon-(1.4)-di-[ $\beta$ -propionsäure]-(2.5) (**12**) (.....)



10



11



	R	R'
12	H	H
13	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
14	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
15	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	OH

chinon 13 (vgl. Abbild. 2)<sup>12)</sup>, das noch wenig orangefarbenes Monoamin 14 enthalten kann, gelangt man durch Hydrolyse mit Kaliumhydroxid zum Dihydroxychinon 8, das mit der durch Abbau gewonnenen Verbindung 8 identisch ist.

13 entsteht maximal nur zu 33–37%, da die bei der Amin-Addition zunächst gebildeten, 14 und 13 entsprechenden Hydrochinone von noch unumgesetztem Chinon 12 (höheres Oxydationspotential!) dehydriert werden. Daß 12 nur zu 1/3 in 13 übergeht, beweist zugleich, daß tatsächlich 12, nicht aber der Luftsauerstoff die Dehydrierung bewirkt. Das 12 entsprechende Hydrochinon haben wir dünn-schicht-chromatographisch nachgewiesen.

Hydrolysiert man 13 mit Essigsäure, so wird nur eine Aminogruppe ausgetauscht. Man erhält so in guter Ausbeute das Monoamino-monohydroxy-chinon 15 (vgl. Abbild. 2), das sich mit Kaliumhydroxid weiter zu 8 umsetzen läßt. — Die Konstitution des „Perkinschen Dimeren“ als eines Tricyclo[5.3.1.1<sup>2,6</sup>]dodecan-Derivats, das zugleich die Stammverbindung einschlägiger Naturstoffe<sup>13)</sup> darstellt, ist damit bewiesen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemie, danken wir für eine Sachbeihilfe, der Fritz ter Meer-Stiftung für ein Stipendium.

<sup>12)</sup> Die Violettfärbung ist durch eine Absorptionsbande bei 550 m $\mu$  bedingt, in Übereinstimmung mit dem Verhalten anderer Aminochinone. Zur Deutung der Absorption vgl. E. A. Braude, J. chem. Soc. [London] 1945, 490; L. Horner und H. Lang, Chem. Ber. 89, 2768 (1956); D. Buckley, H. B. Henbest und P. Slade, J. chem. Soc. [London] 1957, 4891; H.-J. Teuber und M. Hasselbach, Chem. Ber. 92, 674 (1959); K. Wallenfels und E. Draber, Tetrahedron [London] 20, 1889 (1964); S. Kulpe, D. Leupold und S. Dähne, Angew. Chem. 78, 639, 1029 (1966).

<sup>13)</sup> H. Davies, H. Erdtman und M. Nilsson, Tetrahedron Letters [London] 1966, 2491. Vgl. auch G. Ferguson, W. D. K. Macrosson, J. Martin und W. Parker, Chem. Communications 1967, 102.

## Beschreibung der Versuche <sup>14)</sup>

### A. Reaktionen des dimeren 3-Hydroxy-benzochinons-(1.2) (1)

**Katalytische Hydrierung:** Die Hydrierung von **1** mit Hilfe eines vorhydrierten PtO<sub>2</sub>/RhO<sub>2</sub>-Mischkatalysators (nach *Nishimura*)<sup>15)</sup> in 66-proz. Essigsäure führt nur bei heftigem Durchmischen mit Wasserstoff zum Octahydro-Derivat **3** (Ausb. 50–55 %<sup>1)</sup>. Wird der Katalysator nicht vorhydriert, sondern das Oxidgemisch als solches dem Hydriergut zugesetzt, so beträgt die Ausbeute an **3** nur 34%. Die Essigsäurekonzentration kann variiert werden. **3** ist an Platin/Rhodium nicht weiter hydrierbar.

Nach Eindampfen der Mutterlauge von **3** erhält man ein blaßgelbes Öl, das nach Tagen teilweise kristallisiert. Durcharbeiten mit Aceton liefert ein bräunliches, wasser- und methanol-lösliches Pulver, dessen Lösung in heißem absol. Äthanol nach Filtrieren und Zugabe von Petroläther (40–60°) kristallines Cyclohexantriol-(1.2.3) (**5**), Prismen vom Schmp. 144–145°, ergibt. Gewichtsverlust bei 70°/Hochvak. 5.3 % (durch Sublimation).

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (132.2) Ber. C 54.53 H 9.15

Gef. C 54.14 H 9.03 Mol.-Gew. 132 (massenspektroskop.)

IR: 3333, 3185, 2874, 2793, 1449, 1422 und 1404 (Doppelbande), 1361 und 1325 (je mittelstark), 1292, 1258 und 1242 (je mittel), 1182, 1149, 1119 und 1107 (je mittel), 1088, 1026 (stärkste Bande des Spektrums), 1012, 987, 890, 852, 803, 715/cm (Trog).

Die Ausbeuten an **3** und **5** ergänzen sich: Bei 50% **3** wurden 47% **5**, bei 55% **3** hingegen 43% **5** isoliert.

**Tetraacetyl-Derivat 4:** Man trägt 100 mg Octahydro-Derivat **3** in 0.5 ccm Acetanhydrid ein, das man vorher mit einem Tropfen konz. Perchlorsäure versetzt hat. Nach 15 Min. hat sich **3** gelöst. Am nächsten Morgen fügt man 0.5 ccm absol. Äther und tropfenweise 1–2 ccm Petroläther (40–60°) hinzu. Dabei kristallisieren 146 mg (88%) Tetraacetyl-Derivat **4** vom Schmp. 198–199° (4mal aus Äthanol). Kein Gewichtsverlust bei 70°/Hochvak.

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>10</sub> (424.4) Ber. C 56.60 H 5.70

Gef. C 56.20 H 5.59 Mol.-Gew. 424 (massenspektroskop.)

UV (in Methanol; Abbild. 1): λ<sub>max</sub> (log ε) 292 (1.87), 210 mμ (2.75). Zum Vergleich das UV-Spektrum von **3**: 284 (2.08), 208 mμ (3.11) (in Wasser); 304 (2.15), 253 mμ (2.30) (in *n* NaOH).

IR: 2941, 1754, 1724, 1370, 1212 (stärkste Bande des Spektrums), 1089, 1042, 1010, 950, 922/cm.

Heiße konz. Salzsäure wandelt **4** in ein blaues pulvriges Produkt um.

**2,5-Dihydroxy-benzochinon-(1.4)-di-[β-propionsäure]-(3.6) (8):** Die Suspension von 124 mg (0.5 Mol) des Dimeren **1** und 50 mg Palladium/Bariumsulfat (5% Pd) in 25 ccm 66-proz. Essigsäure nimmt beim Schütteln mit Wasserstoff rasch 2.5 Moläquiv. auf. Man filtriert, wäscht den Katalysator mit Wasser und läßt die vereinigten Lösungen 8 Tage offen stehen. Dabei kristallisieren 36 mg **8** in gelben Nadeln, nach nochmals 8 Tagen weitere 14 mg. Nach Einengen und insgesamt vierwöchigem Stehenlassen beträgt die Gesamtausbe. an **8** 60%.

<sup>14)</sup> Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert (in Schwefelsäure, oberhalb von 200° im Metallblock). Die UV-Spektren wurden mit dem selbstregistrierenden Spektralphotometer DK 1 der Firma Beckman Instruments aufgenommen, die IR-Spektren (KBr-Preßling) mit dem Gerät von Perkin-Elmer, Modell 21.

<sup>15)</sup> S. *Nishimura* und *H. Taguchi*, Bull. chem. Soc. Japan **36**, 353, 873 (1963), C. A. **59**, 6326, 8622 (1963). — Wir danken der Firma *W. C. Heraeus*, Hanau, insbesondere Herrn Dr. *H. Kral*, für die Bereitstellung des Katalysators.

Noch längeres Stehenlassen ergibt nur braune, schmierige Produkte. Schmp. 263–274° (aus Dioxan). Gewichtsverlust bei 100°/Hochvak. <1%.

$C_{12}H_{12}O_8$  (284.2) Ber. C 50.71 H 4.28

Gef. C 50.75 H 4.38 Mol.-Gew. 284 (massenspektroskop.)

UV (Abbild. 1):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 405 (2.43), 292 (4.24), 284  $m\mu$  (4.20; Schulter) (in Dioxan); 532 (2.21), 328 (4.31), 321  $m\mu$  (4.29) (frisch hergestellte Lösung in *n* NaOH); zum Vergleich das Spektrum des 2.5-Dihydroxy-benzochinons-(1.4): 382 (2.48), 282 (4.18), 277  $m\mu$  (4.20) (in Dioxan); 490 (2.30), 322 (4.26), 314  $m\mu$  (4.29) (in *n* NaOH oder Kaliumsalz in Wasser).

IR: 3185 (scharf), 2941 (Schwerpunkt von Trog), 1695 ( $CO_2H$ ), 1623 (Chinon-CO), 1319, 1172, 1064, 919, 775, 736/cm (breit). Zum Vergleich das IR-Spektrum des 2.5-Dihydroxy-benzochinons-(1.4): 3226, 1603, 1377 und 1305 (bei **8** als Nebenmaxima vorhanden), 1206 (Schwerpunkt von Dreifachbande), 1112, 873, 823 und 775/cm.

**8** ist in Äther und kaltem Wasser fast unlöslich, löslich in heißem Äthanol mit roter, in heißem Wasser mit violetter Farbe. Essigsäure und Salzsäure lösen gelb, konz. Schwefelsäure weinrot; Alkalien, z. B. Kaliumcarbonat, violett; beim nachfolgenden Ansäuern erfolgt erst bei pH 3–4 Farbumschlag nach Gelb. Dithionit entfärbt saure oder alkalische Lösungen sofort; schweflige Säure reagiert nicht, auch nicht in der Hitze. Eine Lösung von **8** in Eisessig wird auf Zugabe einer essigsäuren Bleitetraacetat-Lösung zunächst grün, dann farblos. **3** zeigt ein ähnliches Farbenspiel ( $\rightarrow$  gelb  $\rightarrow$  grün  $\rightarrow$  farblos).

Das bei der katalytischen Hydrierung von **1** an Platin/Rhodium (langsames Schütteln) ebenfalls gebildete Chinon **8** läßt sich vom Octahydro-Derivat **3** und Hexahydro-pyrogallol **5** durch Chromatographieren abtrennen: Man bringt die nach Abfiltrieren vom Katalysator grünelbe Lösung i. Vak. zur Trockne (beim Einengen auf 5–10 cm oftmals Farbumschlag nach Violett) und dampft wiederholt mit Äthanol ein, bis der Rückstand essigsäurefrei ist. Man nimmt wieder in Äthanol auf und läßt zur Bildung des in Äthanol roten Chinons **8** im offenen Gefäß stehen. Am nächsten Tag saugt man eventuell ausgefallenes Octahydro-Derivat **3** ab und chromatographiert die Mutterlauge an Silicagel. Das Chinon **8** wird am oberen Ende der Säule mit violetter Farbe adsorbiert. Man eluiert erschöpfend zunächst mit Äthanol und gewinnt so hauptsächlich Hexahydro-pyrogallol (**5**). Das Chinon **8** wird dann mit Wasser ausgewaschen, das Eluat i. Vak. eingedampft und der braune Rückstand in 2*n* Essigsäure aufgenommen (Farbumschlag nach Gelb). Die essigsäure Lösung wird mit Äther extrahiert, bis sie farblos geworden ist (15–20mal). Beim Abdampfen des essigsäurehaltigen Äthers kristallisiert ein Teil von **8**, ein weiterer nach Eintrocknen der Mutterlauge und Aufnehmen des Rückstands mit Dioxan.

*Reduktive Acetylierung von 8 zum Diacetyl-bis-lacton 9*: Die Lösung von 30 mg Chinon **8** in 10 ccm *Acetanhydrid* wird mit 0.7 g *Zinkstaub* und 0.2 g frisch geglühtem Natriumacetat versetzt (Entfärbung). Nach 7stdg. Sieden (Rückflußkühler) scheidet die Lösung beim Stehenlassen über Nacht (–10°) Zink- und Natriumacetat ab, die abgesaugt werden. Die Mutterlauge ergibt, eingedampft, ein wasserlösliches farbloses Produkt, das sich in siedendem Wasser unter Violettfärbung zersetzt. Zur Entfernung von restlichem Zink- und Natriumacetat wird mit 50 ccm Wasser aufgenommen, kurz erwärmt und das Ungelöste abgesaugt: 28 mg **9**, farblose Nadeln vom Schmp. 256° (aus Dioxan).

$C_{16}H_{14}O_8$  (334.3) Ber. C 57.49 H 4.22

Gef. C 57.5, 57.6 H 4.27, 4.29 (Ultramikroanalysen)  
Mol.-Gew. 334 (massenspektroskop.)

UV (in Dioxan; Abbild. 1):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 281 (3.29), 276 (3.25; Schulter), 238  $m\mu$  (3.85).

IR: 1767, 1745, 1453; 1183 und 1127 (stärkste Banden des Spektrums), 1047, 966, 888, 775, 755/cm.

*Katalytische Hydrierung von Pyrogallol an Platin/Rhodium. Hexahydro-pyrogallol (5):* 630 mg *Pyrogallol*, in 30 ccm 66-proz. Essigsäure gelöst, nehmen in Gegenwart von 50 mg  $\text{PtO}_2/\text{RhO}_2$  insgesamt etwa 20 Moläquvv. *Wasserstoff* auf (3 Stdn. bei 23°). Man isoliert nach Abtrennen des Katalysators ein gelbes, zum Teil kristallines Harz. Durcharbeiten mit Aceton ergibt 200 mg (~30%) **5** vom Schmp. 145°. In der Mutterlauge von **5** dürften wie bei anderen Hydrierungsversuchen<sup>16)</sup> noch Cyclohexandiol-(1.3), Cyclohexanol und Cyclohexan enthalten sein.

### B. Synthese von 2.5-Dihydroxy-benzochinon-(1.4)-di- $[\beta$ -propionsäure]-(3.6) (8)

Durch Erwärmen von *Terephthalaldehyd* mit *Malonsäure* in piperidinhaltigem Pyridin erhält man 94%  $\beta$ . $\beta'$ -*p*-Phenylen-diacrylsäure vom Zers.-P. oberhalb von 300°<sup>10)</sup>. Durch Hydrieren an Raney-Nickel in 2*n* NaOH (Normaldruck) entsteht hieraus quantitativ  $\beta$ . $\beta'$ -*p*-Phenylen-dipropionsäure vom Schmp. 226° (Lit.<sup>11)</sup>: 223°).

*Mononitro- $\beta$ . $\beta'$ -p-phenylen-dipropionsäure (10):* In einem Dreihalskolben (250 ccm; Rührer, Innenthermometer, Tropftrichter) läßt man zu 25 ccm konz. *Salpetersäure* langsam 30 ccm *Acetanhydrid* fließen (Eiskühlung). Unter heftigem Rühren fügt man dann die Lösung von 11.1 g (0.05 Mol)  $\beta$ . $\beta'$ -*p*-Phenylen-dipropionsäure in 70 ccm *Acetanhydrid* hinzu. Die Tropfgeschwindigkeit wird so reguliert, daß die Innentemperatur 0–5° nicht überschreitet. Gewöhnlich fällt beim Zutropfen etwas Ausgangsmaterial aus, das sich beim anschließenden Rühren (1 Stde. Raumtemperatur) wieder löst. Die blaßgelbe Lösung gießt man in 1.5 *l* Eiswasser und äthert nach Verschwinden des *Acetanhydrids* und *Natriumchloridzugabe* unverzüglich aus (5mal 200 ccm). Die vereinigten Ätherauszüge wäscht man mit gesätt. *Natriumchloridlösung* (4mal 100 ccm) und dampft i. Vak. ein. Der blaßgelbe kristalline Rückstand wird im Vak.-Exsikkator über KOH von anhaftender Essigsäure befreit: 10.9 g (84%) **10**. Aus wenig heißem Methanol unter Wasserzugabe 4mal ungelöst, fast farbloses, feinkristallines Produkt vom Schmp. 149° (aus Methanol/Wasser) oder 142° (aus Wasser). Zur Analyse wurde bei 50°/4 Torr getrocknet.

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_6$  (267.2) Ber. C 53.93 H 4.90 N 5.24 Gef. C 54.47 H 4.97 N 5.39

IR: 2899 (Trog), 1689, 1524, 1425 (Schwerpunkt von Dreifachbande), 1350, 1290, 1220, 893 (Trog), 844, 820, 765/cm.

*3.4-Dihydro-carbostyryl- $[\beta$ -propionsäure]-(7) (11):* 10.7 g (0.04 Mol) **10** hydriert man katalytisch in 150 ccm Äthanol an 50 mg  $\text{PtO}_2$ . Nach 3–4 Stdn. ist die Hydrierung beendet und ein Teil des gebildeten *Carbostyryls* **11** kristallin ausgefallen. Man kocht auf, filtriert noch heiß vom Katalysator ab, kocht kurz mit Aktivkohle und engt auf etwa 30 ccm ein, wobei **11** kristallisiert: Zusammen mit dem aus der Mutterlauge Gewonnenen 8.3 g (95%) farblose Blättchen vom Schmp. 243° (aus Äthanol). Kein Gewichtsverlust bei 120°/4 Torr.

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_3$  (219.2) Ber. C 65.74 H 5.98 N 6.39 Gef. C 65.88 H 6.00 N 6.45

IR: 3135, 2899 (Trog), 1721, 1637, 1577, 1513, 1502, 1399, 1340, 1198, 1152, 897 und 880, 835, 816, 755, 712, 669/cm.

Das Lactam **11** entsteht in gleicher Ausbeute auch beim Hydrieren von **10** in Äthanol an Raney-Nickel. Dagegen gelingt die Hydrierung des Natriumsalzes von **10** in Wasser an Raney-Nickel bei Normaldruck nur unvollkommen.

*Benzochinon-(1.4)-di- $[\beta$ -propionsäure]-(2.5) (12):* 2.19 g (0.01 Mol) **11** kocht man 12 bis 15 Stdn. mit 100 ccm 20-proz. *Natronlauge*. Die noch heiße Lösung gießt man in eine Aufschlammung von 42 g *Natriumhydrogencarbonat* in 50 ccm Wasser; man filtriert und läßt erkalten. Nun fügt man die Lösung von 5.9 g (22 mMol) *Kalium-nitrosodisulfonat* und 3 g

<sup>16)</sup> H. Lindemann und A. de Lange, Liebigs Ann. Chem. **483**, 31 (1930).

Natriumacetat in 200 ccm Wasser hinzu (Farbumschlag nach Rot). Nach 10 Min. wird mit halbkonz. Schwefelsäure angesäuert, das nun violette Gemisch filtriert und sofort mit Chloroform (10mal 50 ccm) ausgezogen. Dampft man den fast farblosen Chloroformauszug ein, so erhält man 250 mg unumgesetztes Lactam **11** zurück. Jene violette Lösung läßt man 2–3 Tage stehen, bis ihre Farbe nach Rotbraun umgeschlagen ist, und extrahiert erneut mit Chloroform (20mal 50 ccm). Der gelbe Auszug wird nach Trocknen mit Natriumsulfat auf etwa 100 ccm eingeeengt und an Kieselgel chromatographiert, wobei das gelbe *Chinon* **12** sowie noch vorhandenes Carbostyryl **11** adsorbiert werden. Beim Eluieren mit Chloroform/Äthanol (5%) lassen sich 40 mg **11** und nachfolgend 585 mg **12** isolieren, die jedoch noch mit wenig **11** verunreinigt sind (Ausb. 25%, bez. auf 1.9 g Carbostyryl); aus Äthanol gelbe Nadeln vom Schmp. 184° (Rotfärbung). **12** wird von Alkalien zersetzt (zunächst blaue, alsbald braune Lösung). Zur Analyse wurde bei 80°/4 Torr getrocknet.

$C_{12}H_{12}O_6$  (252.2) Ber. C 57.14 H 4.80 Gef. C 57.83, 57.62 H 4.59, 4.35

UV (in Dioxan, Abbild. 2):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 435 (3.25), 273 (4.23), 240 m $\mu$  (4.13).

IR: 3115 mit anschließendem Trog, 1667, 1639, 1610, 1464, 1368, 1323, 1290, 1212, 1182, 1048 (mittel), 926, 893, 825, 730, 682/cm.

Für die weiteren Umsetzungen wurde das chromatographierte und zweimal aus Äthanol umkristallisierte *Chinon* **12** verwendet, das noch immer wenig **11** enthielt.

Jene beim Ansäuern des alkalischen Oxydationsansatzes zunächst gebildete violette Zwischenstufe ist gut in Wasser löslich und ließ sich daraus nicht extrahieren. Sie wird von Natriumdithionit sofort entfärbt.

Oxydiert man mit Nitrosodisulfonat in stark alkalischer Lösung (pH > 11), so wird das Oxydationsmittel ebenfalls sofort verbraucht und beim Ansäuern die Lösung gleichfalls violett, jedoch ist die *Chinon*-Ausbeute wesentlich geringer.

2.5-Bis-dimethylamino-benzochinon-(1.4)-di- $[\beta$ -propionsäure]-(3.6) (**13**): 504 mg (2 mMol) **12** in 80 ccm Äthanol versetzt man bei 0° mit 1.8 g (10 mMol) 40-proz. wäßr. Dimethylamin-Lösung<sup>17)</sup>, die mit 5 ccm Äthanol verdünnt sind. Nach kurzer Zeit färbt sich das Gemisch tief violett. Nach 5 Stdn. bringt man i. Vak. zur Trockne, löst die erhaltenen 656 mg in 10 ccm Chloroform und chromatographiert an Kieselgel. Beim Eluieren mit Chloroform/Äthanol (2%) werden als Verunreinigung noch vorhandenes Carbostyryl **11** sowie wenig **12** entsprechendes Hydrochinon (?) kurz vor dem *Amino*chinon **13** herausgewaschen. Dann folgt ein violettes Eluat, das, eingedampft, 250 mg (37%) **13** ergibt; 3mal aus Äthanol umkristallisiert und mit Äther gewaschen, tiefviolette glänzende Nadeln vom Schmp. 172–172.5°; schwer löslich in Äthanol und Aceton, fast unlöslich in Äther und kaltem Chloroform. Zur Analyse wurde bei 90°/3 Torr getrocknet.

$C_{16}H_{22}N_2O_6$  (338.3) Ber. C 56.79 H 6.55 N 8.28 Gef. C 57.34 H 5.92 N 8.61

UV (in Dioxan; Abbild. 2):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 550 (3.03), 350 (3.94), 260 (4.04; Schulter), 242 m $\mu$  (4.06).

IR: 3077 (Trog), 1718, 1634, 1550, 1466, 1351, 1266, 1198, 1170, 1138, 980, 968, 818, 762, 698/cm.

Für die Darstellung von **13** hat sich ein Molverhältnis 5 : 1 von Dimethylamin zu *Chinon* **12** bewährt (2 Moll. Amin dienen dabei zur Neutralisation der Dicarbonsäure). Bereits bei einem Verhältnis von nur 4 : 1 entsteht auch das Monoaminochinon **14**, das sich jedoch schlecht abtrennen, wengleich dünn-schichtchromatographisch (Kieselgel G; Benzol/Dioxan/Eisessig, 90 : 25 : 4) nachweisen läßt.

<sup>17)</sup> Vgl. F. Kehrman, Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 897 (1890), dort S. 905.

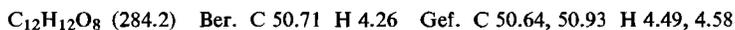
Das in einem solchen Ansatz (4 : 1) gewonnene Rohprodukt zeigt im Dünnschichtchromatogramm mehrere Zonen, die folgenden Verbindungen zuzuordnen sind: **12** entsprechendes Hydrochinon ( $R_F$  0.15)<sup>18)</sup>, Monoaminochinon **14** ( $R_F$  0.34, rotviolette Zone)<sup>18)</sup>, farbloses Carbostyryl **11** ( $R_F$  0.40), blauviolette Diaminochinon **13** ( $R_F$  0.44). Der Diaminochinon-Fleck zeigt einen charakteristischen rötlichgelben „Schwanz“ von der Auftragstelle bis zum Substanzfleck hin infolge Hydrolyse von **13** zu **15** durch die anwesende Essigsäure. Die farblosen Stoffe lassen sich im Dünnschichtchromatogramm durch ihre UV-Löschung sowie nach Besprühen mit Formalin/Schwefelsäure kenntlich machen.

Auch durch Papierelektrophorese bei pH 1.9 (Eisessig/Ameisensäure/Wasser, 150 : 50 : 800) sowie in 20-proz. Essigsäure war eine Unterscheidung der in jenem Rohprodukt vorhandenen Komponenten möglich. Das blauviolette Diaminochinon **13** wandert bedeutend schneller als eine rotviolette Zone (**14**?); jedoch entfärbt sich der blauviolette Fleck ziemlich rasch (Hydrolyse von **13**), während der rotviolette beständiger ist.

In Ansätzen mit 5 Mol Amin pro Mol Chinon **12** lassen sich nur das Diaminochinon **13** sowie zwei farblose Substanzen (**12** entsprechendes Hydrochinon und Carbostyryl **11**) nachweisen.

*2.5-Dihydroxy-benzochinon-(1.4)-di-[ $\beta$ -propionsäure]-(3.6)* (**8**)

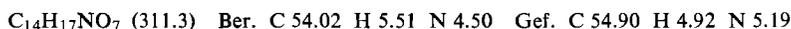
a) *Durch Hydrolyse in einem Schritt*: 54 mg (0.16 mMol) *Diaminochinon 13* und 38 mg (0.68 mMol) *Kaliumhydroxid* werden in 2 ccm Wasser 3–4 Stdn. auf 60–70° erwärmt. **13** löst sich dabei zunächst gelb, alsbald aber violett (Alkalisalz von **8**). Nach Ansäuern mit wenig Eisessig kristallisiert beim Erkalten das *Dihydroxychinon 8*, 45 mg gelbe Prismen vom Zers.-P. 263–274° (aus Dioxan). Getrocknet wurde bei 120°/3 Torr.



Schmp., Misch-Schmp., UV- und IR-Spektrum wie bei dem durch Abbau von **1** gewonnenen Chinon **8**.

b) *Durch stufenweise Hydrolyse*

*5-Dimethylamino-2-hydroxy-benzochinon-(1.4)-di-[ $\beta$ -propionsäure]-(3.6)* (**15**): Die Aufschlammung von 54 mg *Diaminochinon 13* in 3 ccm 20-proz. *Essigsäure* erhitzt man 5–10 Min. im Wasserbad, wobei das orangefarbene *Monoamino-monohydroxy-chinon 15* kristallisiert und nach 4 Stdn. abgesaugt wird: 49 mg verfilzte Nadeln vom Zers.-P. 228–235° (aus Dioxan).



UV (in Dioxan; Abbild. 2):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) 470 (3.05), 313 (4.38), 307 (4.35, Schulter), 235 m $\mu$  (3.98).

IR: 3289, 3175 (Trog), 1686, 1653, 1621, 1460, 1359, 1259, 1185, 1058, 948, 810, 755 (Schwerpunkt von Doppelbande), 689/cm.

Durch Hydrolyse von **15** (49 mg) mit *KOH* (38 mg, 2 ccm Wasser) bei 60–70°/3 Stdn. isoliert man nach Ansäuern mit Eisessig quantitativ **8**.

<sup>18)</sup> Dieses Chinon wurde nicht isoliert, jedoch dürfte die angenommene Deutung des Chromatogramm-Flecks die wahrscheinlichste sein.