

Ulrich Cuntze und Hans Musso

Zur Autoxydation von Resorcinderivaten¹⁾

Über die Zersetzung des 6-Hydroxy-2-tert.-butyl-benzochinons in Alkali

Aus den Instituten für Organische Chemie der Universitäten Marburg, Bochum und Karlsruhe²⁾

(Eingegangen am 24. Juli 1969)

Bei der Zersetzung des 6-Hydroxy-2-tert.-butyl-*p*-benzochinons (**2**) in Alkali werden neben den bereits bekannten Produkten drei neue Verbindungen **11**, **25** und **27** isoliert. Diese bestätigen, daß die Ringverengung durch Benzilsäureumlagerung und die Verknüpfung der Ringe zu Biphenylchinonen durch Addition an das Hydroxy-chinon **2** zustande kommt.

Autoxidation of Resorcinol Derivatives

Decomposition of 6-Hydroxy-2-tert-butylbenzoquinone by Alkali

In addition to known products, three new compounds, **11**, **25** and **27**, resulting from the decomposition of 6-hydroxy-2-tert-butyl-*p*-benzoquinone (**2**) by aqueous alkali, were isolated. Their structures confirm that in this reaction ring contraction occurs by a benzoic acid type rearrangement, and coupling to biphenyl quinones takes place by addition to the hydroxyquinone **2**.

Um einen näheren Einblick in den Autoxydationsmechanismus bei Resorcinderivaten zu erhalten, wurde 5-tert.-Butyl-resorcin (**1**) in alkalischer Lösung mit Luft oxydiert. Dabei konnten bisher neun Produkte isoliert werden. Bei einem davon, dem 6-Hydroxy-2-tert.-butyl-*p*-benzochinon (**2**) handelte es sich um die gesuchte monomere Zwischenstufe dieser Reaktion. Die Entstehung der anderen konnte durch Abbau und Verknüpfung von **2** gedeutet werden³⁾.

In der vorliegenden Mitteilung wird die Isolierung von drei weiteren Verbindungen aus der Zersetzung des Chinons **2** in Alkali beschrieben, die frühere Annahmen über den Ablauf von Ringverengung³⁾ und -verknüpfung⁴⁾ bestätigen.

Monomere Umwandlungsprodukte

Die Bildung des Cyclopentendions **12** im Autoxydationsgemisch von **1** ließ sich durch Benzilsäureumlagerung von **2** zur α -Hydroxy-cyclopentenon-carbonsäure **4** und deren Decarboxylierung und Oxydation deuten. Bei der Behandlung anderer

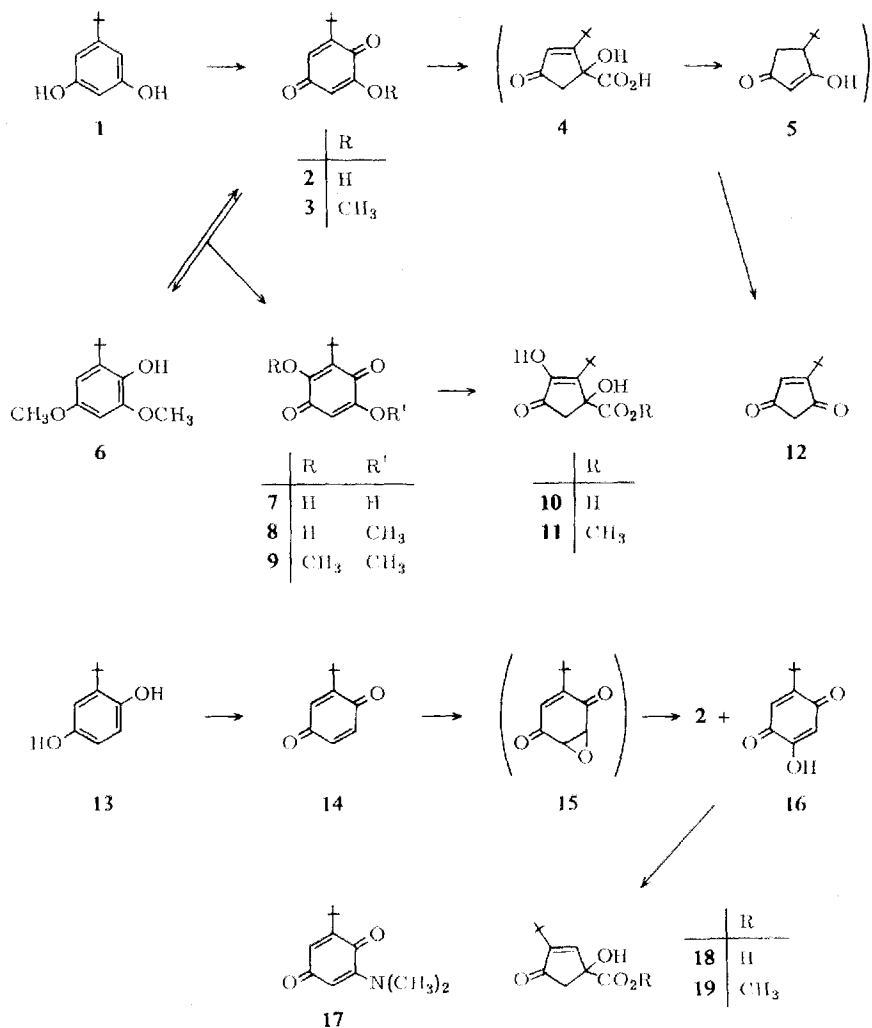
¹⁾ Vorangehende Mitteil. dieser Reihe: U. Cuntze, D. Maassen und H. Musso, Chem. Ber. **102**, 2851 (1969).

²⁾ Jetzige Anschrift: 75 Karlsruhe, Willstätter Allee.

³⁾ H. Musso und D. Bormann, Chem. Ber. **98**, 2774 (1965).

⁴⁾ H. Musso, U. v. Gizycki, H. Krämer und H. Döpp, Chem. Ber. **98**, 3951 (1965); H. Musso, U. v. Gizycki, U. I. Záhorszky und D. Bormann, Liebigs Ann. Chem. **676**, 10 (1964).

Hydroxy-tert.-butyl-chinone (z.B. **16**) konnte vor kurzem die zu **4** isomere, instabile α -Hydroxy-säure **18** gefaßt werden¹⁾. Nachdem alle Versuche, **4** im Zersetzungsgemisch von **2** aufzufinden, gescheitert waren, haben wir die nach Abtrennung der bereits bekannten Verbindungen verbleibende Mutterlauge mit Diazomethan umgesetzt.

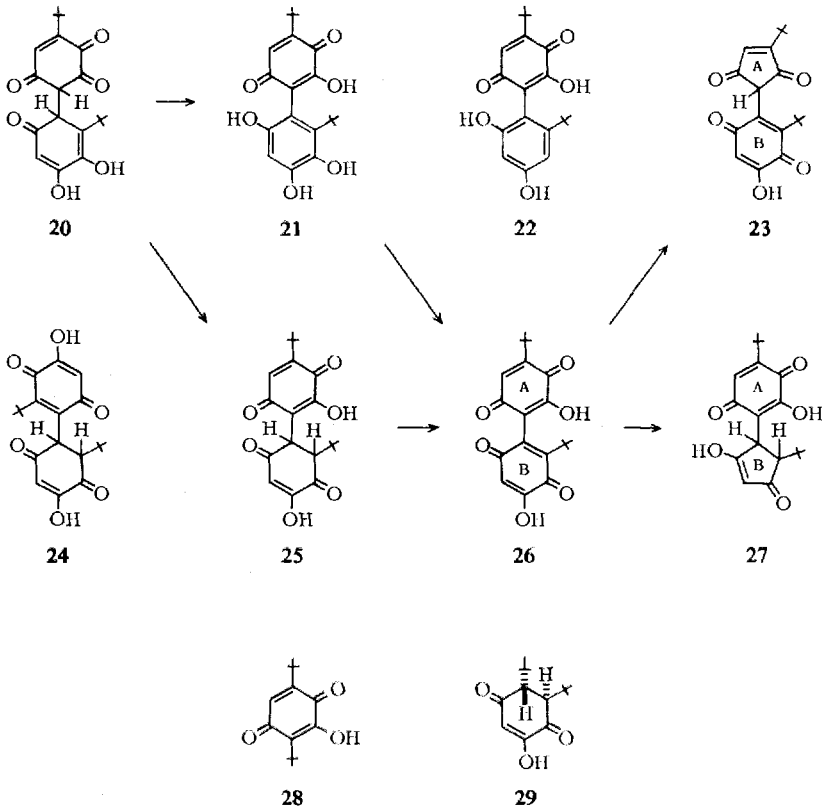


Danach konnte chromatographisch eine farblose Verbindung abgetrennt werden, die zwar in den Eigenschaften der Erwartung für den Methyl ester von **4** entsprach, jedoch ein Sauerstoffatom zuviel enthielt (C₁₁H₁₆O₅). Das IR-Spektrum enthält in verdünnter Lösung bei 3522 und 3472/cm zwei OH-Banden, die auf die Anwesenheit von zwei OH-Gruppen schließen lassen. Da das NMR-Spektrum bei 3.91 und 6.21 ppm zwei durch D₂O austauschbare OH-Protonen und kein olefinisches

Proton anzeigt, sonst aber dem des Esters **19** entspricht¹⁾, wird die neue Verbindung als 1.3-Dihydroxy-cyclopentenon-carbonsäure-methylester **11** formuliert. Offenbar wird **2** in der alkalischen Lösung, wie für Hydroxy-chinone bekannt^{5a)}, zum Dihydroxychinon **7** hydroxyliert, das dann einer Benzilsäureumlagerung zu **10** unterliegt. Tatsächlich erhält man den Ester **11** in guter Ausbeute, wenn man auf anderem Wege hergestelltes **7** oder **8** den gleichen Bedingungen unterwirft. Im Autoxydationsgemisch von **2** konnte **7** jedoch nicht nachgewiesen werden, obwohl das chromatographisch leicht möglich gewesen wäre.

Dimere Verbindungen

Die Entstehung dimerer Verbindungen (z. B. **22** und **26**) bei der Autoxydation von **1** wurde durch Anlagerung der Anionen von **1**, vom Hydrochinon von **2** sowie von **5** und **12** an **2** erklärt^{3,4)}. Bei der 1.4-Addition des Anions von **2** (bzw. dessen Hydrochinon^{5b)}) an **2** sollte zunächst das dimere Dienon **20** entstehen, das dann direkt zu **21** aromatisieren könnte oder, wenn sich die beiden *o*-ständigen Substituenten genü-



5) 5a Z. B. Hydroxy-thymochinon: G. Bargellini, Gazz. chim. ital. **53**, 234 (1923). Über den Mechanismus vgl. M. Eigen und P. Matthies, Chem. Ber. **94**, 3309 (1960); J. Pilar, I. Buben und J. Pospisil, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 4203. — 5b) Dabei muß zunächst im oberen Ring die Dihydroverbindung von **20** entstehen, die zu **21** oder **25** oxydiert wird.

gend stark behindern⁶⁾, auch ein stabiles tautomeres Cyclohexendion **25** liefern sollte. Die direkte Dehydrierung von **25** oder seine Isomerisierung zu **21** und dessen Oxydation müssen zum dimeren Dichinon **26** führen.

Bei der Zersetzung des Hydroxy-chinons **2** in mit Dinatrium-hydrogenphosphat gepufferter 0.1*n* NaOH werden jetzt durch sorgfältige Schichtchromatographie neben den bereits in reiner Lauge gefundenen Verbindungen **23** und **26** vier neue gelbe Chinone isoliert, von denen zwei aufgeklärt werden konnten. Die etwas langsamere als **26** wandernde Komponente besitzt zwei Wasserstoffatome mehr als **26**, und diese müssen wie die eine tert.-Butylgruppe beide (1.01 ppm) an gesättigten C-Atomen nebeneinander gebunden sein, denn das NMR-Spektrum liefert bei 2.60 und 4.39 ppm zwei Dubletts ($J = 1$ Hz), die für die Konstitution **25** sprechen. Danach ist zwar eine *o.o*-Verknüpfung wie in **24** nicht auszuschließen; da sich aber **25** mit Säure und Luftsauerstoff in **26** überführen läßt und dessen *p.o*-Verknüpfung durch die Herstellung aus dem nach dem NMR-Spektrum im Resorcinteil unsymmetrisch verknüpften **22** gesichert ist, kann nur Formel **25** zutreffen. Für die Substitution des Chinonteiles A in **25** neben der Hydroxygruppe spricht auch die violette Farbe des Anions von **25** mit Absorptionsmaxima bei 520, 332 und 270 m μ ; das gegenüber einem Hydroxy-chinon neu auftretenden Maximum bei 332 m μ ist charakteristisch für den Hydroxy-cyclohexendionteil B in **25**. Die Elektronenspektren von **25** in neutraler und alkalischer Lösung setzen sich additiv aus den Spektren der beiden Chromophore zusammen, besonders gut, wenn man zum Vergleich die an der Verknüpfungsstelle durch eine tert.-Butylgruppe substituierten Hälften **28**¹⁾ und **29**⁶⁾ heranzieht.

Die zweite bei der Chromatographie noch langsamer als **25** laufende Verbindung entsteht wie **23** aus **26** und hat wie **23** dabei ein C-Atom verloren, besitzt aber zwei H-Atome mehr als **23**. Da die Verbindung in Alkali ein violettes Anion liefert (525 m μ), muß es sich ebenfalls um ein Hydroxy-chinon handeln, das einen Alkylsubstituenten neben der Hydroxygruppe trägt. Somit kommt die Struktur **27** in Frage, was durch die Spektren bestätigt wird. Im NMR-Spektrum (Aceton-d₆) sieht man die beiden tert.-Butylgruppen bei 0.95 und 1.25 ppm und die beiden mit 3 Hz koppelnden tertiären Protonen am Fünfring als Dublett bei 2.63 und 3.57 ppm. Das olefinische Proton am Chinon absorbiert bei 6.07 ppm, die restlichen drei bei 3.78 ppm. Da im IR-Spektrum in verdünnter Tetrachlorkohlenstofflösung wie bei Cyclopentandionen zwei C=O-Banden bei 1766 und 1729/cm erscheinen, muß in diesem Lösungsmittel der Fünfring als Diketon überwiegen, in Kaliumbromid dagegen erkennt man nur die Chinon-carbonylgruppen (1663 und 1637/cm), was anzeigt, daß im Kristall die Enolform vorliegen muß. Das gleiche trifft nach dem NMR-Spektrum auch für die Lösung von **27** in Pyridin zu.

Während die Bildung des bereits bekannten **23** durch Abbau des oberen Chinonringes A in **26** gedeutet wird, muß die Entstehung von **27** auf eine analoge Verengung des Ringes B in **26** zurückgeführt werden.

⁶⁾ Z. B. 4-Hydroxy-1.2-di-tert.-butyl-cyclohexen-(4)-dion-(3.6) (**29**); G. R. Yohe, J. E. Dunbar, M. W. Lansford, R. L. Pedrotti, F. M. Scheidt, F. G. H. Lee und E. C. Smith, J. org. Chemistry **24**, 1251 (1959), sowie loc. cit.⁷⁾.

⁷⁾ H. Musso und D. Massen, Liebigs Ann. Chem. **689**, 93 (1965).

Synthesen

Zur Synthese von **7** wird **2** an der Luft mit Methanol/Schwefelsäure gekocht, wobei neben 2-Hydroxy-3,5-dimethoxy-1-tert.-butyl-benzol (**6**) und 3-Hydroxy-6-methoxy-2-tert.-butyl-chinon (**8**) auch etwas Dihydroxy-chinon entsteht. **8** kann am besten alkalisch zu **7** verseift werden. Mit Diazomethan lassen sich die Hydroxygruppen in **7** stufenweise zu **8** und zum Dimethoxy-chinon **9** veräthern.

Die Oxydation von tert.-Butyl-hydrochinon (**13**) mit Peressigsäure liefert ein Gemisch aus gleichen Teilen der Hydroxy-chinone **2** und **16**, wobei das Chinon **14** und das Epoxid **15** als Zwischenprodukte anzunehmen sind. Die Reaktion wurde aber nicht weiter verfolgt, da sich **2** und **16** chromatographisch nicht gut trennen lassen. Die Addition von Dimethylamin an **14** liefert zwar das erwartete Monoaddukt **17**, doch konnte das hier gewünschte Bisaddukt nicht in brauchbarer Ausbeute und Reinheit erhalten werden.

Die Konstitution von **7** und **8** wird durch die Elektronenspektren belegt. Vor allem der hohe pK -Wert von 6.68 des Monomethyläthers **8** sowie die langwellige Bande im Elektronenspektrum bei 410 m μ (im Anion bei 515 m μ) zeigen an, daß neben der Hydroxygruppe ein Alkylrest steht. Die Titration von **7** in 50proz. Methanol liefert $pK_1 = 3.96$ und $pK_2 = 10.00$, während bei Dihydroxy-toluchinon $pK_1 = 4.33$ und $pK_2 = 7.30$ gefunden wird. Wie bei *o*-tert.-butylierten Phenolen dürfte auch hier die Solvatationsbehinderung im Anion für die geringe Acidität der OH-Gruppe neben der tert.-Butylgruppe verantwortlich sein.

Die aus **2** neben **7** und **8** isolierte Verbindung mußte nach Analyse und Spektren ein Hydroxy-dimethoxy-tert.-butyl-benzol sein, in dem die Hydroxy-Gruppe nicht in 5-Stellung stehen sollte, denn die verdünnte Lösung zeigt im IR-Spektrum keine freie OH-Gruppe (3600/cm), sondern nur eine wie im Brenzcatechin-monomethyläther (3555/cm) zur benachbarten Methoxygruppe assoziierte OH-Gruppe bei 3549/cm an. Am IR-Spektrum von Lösungen verschiedener Konzentrationen erkennt man an einer langwelligen Schulter (3470/cm) bei Brenzcatechin-monomethyläther eine deutliche intermolekulare Assoziation, die bei der unbekanntenen Verbindung schwächer und erst bei höherer Konzentration auftritt. Bei der fraglichen Verbindung ist also die OH-Gruppe sterisch stärker abgeschirmt, was eine Formulierung als 2-Hydroxy-3-methoxy- und nicht umgekehrt nahelegt. Den Beweis für Formel **6** liefert die Oxydation von **6** mit Eisen(III)chlorid, bei der das gleiche Methoxy-chinon **3** entsteht, das man auch aus **2** mit Diazomethan erhalten kann.

Bemerkenswert ist ferner, daß beim Dihydroxy-chinon **7** in verdünnter Lösung die beiden Hydroxygruppen zu einer breiten Bande verschmelzen (3286/cm), während in Kaliumbromid zwei schärfere Spitzen bei 3313 und 3284/cm zu erkennen sind.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik* danken wir für die Unterstützung, Herrn Dr. U. I. Zahorszky für die Aufnahme der Massenspektren und Fräulein I. Meyer für die IR-Spektren.

Beschreibung der Versuche

Schmp.: Kofler Heitzschmikroskop (korr.). IR-Spektren: Perkin-Elmer 421; UV-Spektren: Cary 14; NMR-Spektren: Varian S-60 A, Tetramethylsilan als innerer Standard; Massenspektren: Atlas CH-4. Zur Chromatographie diente Kieselgel der Korngröße < 0.08 mm von Merck. Lösungsmittel wurden am Rotationsverdampfer i. Vak. abgezogen.

1.3-Dihydroxy-2-tert.-butyl-1-methoxycarbonyl-cyclopenten-(2)-on-(4) (II)

a) Die Lösung von 2.00 g 6-Hydroxy-2-tert.-butyl-benzochinon-(1.4) (2) in 30 ccm 1 n KOH wurde nach siebentägigem Aufbewahren unter N₂ mit 2 n H₂SO₄ angesäuert und mit Chloroform extrahiert, wobei nicht umgesetztes 7 und die bereits auf diesem Wege erhaltenen Verbindungen³⁾, z. B. 12 und 23, abgetrennt wurden. Nach Ausäthern der wäbr. Phase erhielt man beim Einengen des getrockneten Extraktes 25 mg (1.3%) 1-tert.-Butyl-2-(2.5-dihydroxy-3-tert.-butyl-cyclopentadien-(2.4)-yl)-cyclohexantrion-(3.5.6) vom Schmp. 266–286°, die im IR-Spektrum mit einem früheren Präparat vom Schmp. 294° übereinstimmten. Der jetzt viel tiefere Schmp. wird auf das Vorliegen eines anderen Isomerengemisches zurückgeführt.

Die ätherische Mutterlauge engte man auf 5 ccm ein und versetzte mit einem Überschuß Diazomethan in Äther. Nach Abziehen des Lösungsmittels chromatographierte man den Rückstand mit Chloroform und erhielt aus der Hauptfraktion 70 mg (3%) 11 in farblosen Kristallen vom Schmp. 114–115° (Benzol/Cyclohexan), die zur Analyse bei 100° i. Hochvak. sublimiert wurden.

C₁₁H₁₆O₅ (228.2) Ber. C 57.88 H 7.07

Gef. C 57.89 H 7.00 Mol.-Gew. 228 (massenspektrometr.)

IR (CCl₄): 3522, 3472 (OH); 1740, 1721/cm (C=O); IR (KBr): 3455, 3250, 2957, 1722, 1700, 1641, 1368, 1283, 1233, 1165, 1070, 1031, 922, 895, 760, 650/cm.

NMR (CDCl₃): s δ 1.28 (9); d 2.57 (1); d 2.63 (1); J_{AB} = 19 Hz; s 3.85 (3); s 3.91 (1); s 6.21 ppm (1).

b) Eine Lösung von 150 mg 8 in 10 ccm 1 n KOH wurde 12 Stdn. unter N₂ aufbewahrt, angesäuert und ausgeäthert. Nach Einengen des Extraktes, Verestern mit Diazomethan wie unter a), Abdampfen und Chromatographie des Rückstandes mit 3% Aceton enthaltendem Chloroform erhielt man 79 mg (66%) 11 vom Schmp. 114–115° (Benzol/Cyclohexan).

c) 50 mg 7 lieferten analog 28 mg (43%) 11, die mit den nach a) und b) erhaltenen Präparaten im IR-Spektrum und Misch-Schmp. übereinstimmen.

3.6-Dihydroxy-2-tert.-butyl-benzochinon-(1.4) (7): 5.0 g 2 in 50 ccm Methanol und 2 ccm konz. Schwefelsäure kochte man 6 Stdn. unter Rückfluß und extrahierte die kalte Lösung mit Chloroform. Den Abdampfrückstand chromatographierte man mit Chloroform und eluierte 3 Fraktionen in der Reihenfolge 6, 7 und 8.

2-Hydroxy-3.5-dimethoxy-1-tert.-butyl-benzol (6) aus der ersten Fraktion, die nochmals mit Benzol chromatographiert wurde. Aus n-Hexan fielen 450 mg (8%) farblose Kristalle vom Schmp. 42–43° an, die zur Analyse bei 35° i. Hochvak. sublimiert wurden.

C₁₂H₁₈O₃ (210.3) Ber. C 68.54 H 8.63

Gef. C 68.77 H 8.32 Mol.-Gew. 210 (massenspektrometr.)

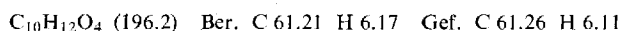
IR (CCl₄): 3549/cm (OH).

UV (Methanol): λ_{max} 290 mμ (ε 4000).

NMR (CDCl₃): s δ 1.38 (9); s 3.75 (3); s 3.84 (3); s 5.62 (1); d 6.39 (1); d 6.47 ppm (1), J = 2 Hz.

3,6-Dihydroxy-2-tert.-butyl-benzochinon-(1.4) (7)

a) Aus der zweiten Zone. Aus Cyclohexan erhielt man 131 mg (2.4%) orangefarbene Kristalle, die bei 136–138° schmolzen und zur Analyse bei 90° sublimiert wurden.



Äquival.-Gew. 197 (potentiometr. Titration in Methanol/Wasser 1:1); pK_1 3.96; $pK_2 = 10.00$.

IR (CCl₄): 3288/cm (OH).

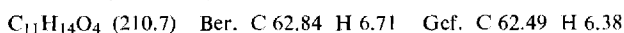
UV (CH₃OH): λ_{max} 288 m μ ($\epsilon = 20000$), 410 (350); UV (0.2*n* methanol. KOH): 316 (30000), 515 (330).

NMR (CDCl₃): δ 1.37 (9); δ 5.99 (1); δ 8.10 ppm (2).

b) Eine Lösung von 300 mg **8** in 20 ccm 1*n* KOH wurde nach 2 Stdn. angesäuert und mit CHCl₃ extrahiert. Abdampfen des Lösungsmittels und Chromatographie des Rückstandes ergaben aus der ersten gelben Zone 166 mg (56%) **7** (Misch-Schmp., IR-Spektrum) und aus der zweiten 65 mg **8** zurück.

3-Hydroxy-6-methoxy-2-tert.-butyl-benzochinon-(1.4) (8)

a) Die dritte Fraktion ergab beim Umkristallisieren aus Cyclohexan/*n*-Hexan 1.25 g (22%) gelbe Nadeln vom Schmp. 98–99°, die i. Hochvak. bei 70° sublimiert wurden.



Mol.-Gew. 210 (massenspektrometr.); Äquival.-Gew. 211 (potentiometr. Titration in Methanol/Wasser 1:1); $pK = 6.68$.

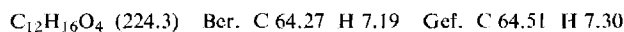
IR (CCl₄): 3306/cm (OH).

UV (Methanol): λ_{max} 283 m μ ($\epsilon = 20000$), 410 (510); UV (0.2*n* methanol. KOH): 286 (12500), 515 (1400).

NMR (CDCl₃): δ 1.37 (9), δ 3.85 (3), δ 5.87 (1), δ 7.84 ppm (1).

b) Aus 150 mg **7** erhielt man in Äther mit Diazomethan nach Chromatographie 63 mg **7** zurück und aus der zweiten Zone 65 mg (40%) **8**, das im IR-Spektrum und Misch-Schmp. mit obigem Präparat übereinstimmt.

3,6-Dimethoxy-2-tert.-butyl-benzochinon-(1.4) (9): Eine Lösung von 300 mg **8** in 10 ccm Äther versetzte man mit einem Überschuß Diazomethan in Äther und zog nach 10 Min. das Lösungsmittel ab. Bei der Chromatographie des Rückstandes mit CHCl₃ erhielt man 205 mg (60%) gelbes Öl, das zur Analyse i. Hochvak. bei 80° destilliert wurde.



IR (Film): 2958, 1668, 1654, 1577, 1482, 1456, 1318, 1264, 1232, 1198, 1171, 1141, 1013, 972, 839, 801/cm.

NMR (CDCl₃): δ 1.40 (9), δ 3.78 (3), δ 3.87 (3), δ 5.68 ppm (1).

Die gleiche Verbindung entsteht auch neben **8**, wenn man **7** mit überschüss. Diazomethan umsetzt.

Oxydation von 2-tert.-Butyl-hydrochinon (**13**) zu **2** und **16**: Zu einer Lösung von 2.0 g **13** in 10 ccm Eisessig und 1 ccm konz. Schwefelsäure gab man 3 ccm 85proz. Wasserstoffperoxid innerhalb von 15 Min. so zu, daß die Temperatur unter 25° blieb; danach stieg die Temperatur auf 60°. Nach 10 Min. verdünnte man mit Wasser und schüttelte mit Chloroform aus. Der Abdampfrückstand ergab bei der Chromatographie an saurem Kieselgel mit CHCl₃ in der ersten gelben Zone 1.05 g (53%) 2-tert.-Butyl-benzochinon-(1.4) (**14**) vom Schmp. 56–58°

(Lit.⁸⁾: 59°) und aus der langsamer wandernden Zone ein aus Benzol/Cyclohexan kristallisierendes Gemisch (1 : 1) der Chinone **2** und **16** (150 mg).

6-Dimethylamino-2-tert.-butyl-benzochinon-(1.4) (**17**): Eine Lösung von 500 mg *tert.-Butyl-benzochinon* (**14**) in 5 ccm methanol. 40proz. *Dimethylamin*-Lösung dampfte man nach 24 Stdn. i. Vak. zur Trockne ab und chromatographierte den Rückstand mit 3% Aceton enthaltendem CHCl_3 . Die violette Zone lieferte aus Pentan 95 mg (15%) dunkelrote Kristalle vom Schmp. 76–79°, die zur Analyse bei 50° i. Hochvak. sublimiert wurden.

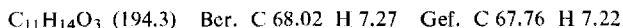


IR (KBr): 2957, 1666, 1630, 1567, 1434, 1390, 1355, 1316, 1284, 1120, 982, 907, 899, 843, 800/cm.

NMR (CDCl_3): δ 1.25 (9), s 3.09 (6), d 5.50 (1), d 6.42 ppm (1), $J = 2$ Hz.

6-Methoxy-2-tert.-butyl-benzochinon-(1.4) (**3**)

a) Zu 500 mg *Hydroxy-dimethoxy-tert.-butyl-benzol* **6** in 5 ccm Aceton gab man eine filtrierte Lösung von 4.0 g *Eisen(III)-chlorid* in 20 ccm Wasser. Nach 12 Stdn. säuerte man an, schüttelte mit CHCl_3 aus und chromatographierte den getrockneten und eingeeengten Extrakt mit CHCl_3 . Aus der rein gelben Hauptfraktion erhielt man aus *n*-Hexan/*n*-Pentan 310 mg (66%) gelbe Kristalle vom Schmp. 81–82°, die zur Analyse bei 70° sublimiert wurden.



IR (KBr): kein OH; 1676, 1640 ($\text{C}=\text{O}$); 1589/cm ($\text{C}=\text{C}$).

b) 250 mg **2** lieferten mit *Diazomethan* in Äther nach Reinigung wie unter a) 160 mg (60%) **3**; im Schmp. und IR-Spektrum mit obigem Präparat identisch.

Diese Verbindung wurde bereits früher⁹⁾ auf anderem Wege dargestellt. Lit.⁹⁾-Schmp. 84–85°.

Zersetzung von 2 in gepufferter Lauge

1.0 g **2** wurden in 10 ccm 0.1 *n* NaOH und 75 ccm 0.04 *n* Na_2HPO_4 3 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Das nach Ansäuern, Ausschütteln mit CHCl_3 und Abdampfen erhaltene Gemisch wurde an großen Schichtplatten mit 3% Aceton enthaltendem CHCl_3 in sieben Zonen getrennt, die beginnend mit der schnellsten Zone folgende Substanzen enthielten:

- 1) 0.6 mg *Chinon X*, Schmp. 150–153°, Mol.-Gew. 250 (massenspektrometr.);
- 2) 2.0 mg *Chinon Y*, Schmp. 151–154°, Mol.-Gew. 390 (massenspektrometr.). Gef. C 63.63 H 6.11.

IR (KBr): 3230, 2955, 1848, 1820, 1766, 1687, 1667, 1630, 1599, 1455, 1359, 1295, 1250, 1152, 915, 746/cm.

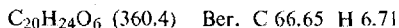
UV (Methanol): λ_{max} 264 m μ ($\epsilon = 10500$), 440–450 (1700); UV (Methanol, *n* NH_3): 268 (8000); 510–520 (1700).

3) 85 mg **2** zurück;

4) 76 mg (8%) *Cyclopentendionyl-hydroxy-chinon* **23** vom Schmp. 164–166° (Lit.³⁾: 165–166°).

5) 58 mg (6%) *dimeres Dichinon* **26** vom Schmp. 179–180° (Lit.³⁾: 180–181°).

6) *6-Hydroxy-2-tert.-butyl-5-[4-hydroxy-3,6-dioxo-2-tert.-butyl-cyclohexen-(4)-yl]-benzochinon-(1.4)* (**25**): Der Inhaltsstoff der sechsten gelben Zone wurde nochmals an Dünnschichtplatten gereinigt und ergab nach Herauskratzen, Eluieren und Umkristallisieren aus CHCl_3 /Benzol 20 mg (2%) gelbe Kristalle vom Schmp. 167–169°, die zur Analyse bei 80° i. Hochvak. getrocknet wurden.



⁸⁾ K. T. Gleim und A. Gaydasch, Amer. Pat. 2573136 (30. 10. 1951), C. A. **46**, 3566h (1952).

⁹⁾ F. R. Hewgill, B. R. Kennedy und D. Kilpin, J. chem. Soc. [London] **1965**, 2904.

IR (CCl₄): 3386/cm (OH); IR (KBr): 3377, 2971, 2965, 2870, 1665, 1656, 1635, 1629, 1600, 1472, 1409, 1395, 1379, 1365, 1329, 1304, 1249, 1222, 1163, 1099, 1059, 968, 892, 860, 819, 704/cm.

UV (Dioxan): λ_{\max} 268 m μ ($\epsilon = 10200$), 396 (1080); UV (Dioxan, NH₃): 270 (12000), 332 (10000), 520 (1500).

NMR (CDCl₃): s δ 1.01 (9), s 1.27 (9), d 2.60 (1), d 4.39 (1), $J = 1$ Hz, s 6.14 (1), s 6.42 ppm (1).

7) *6-Hydroxy-2-tert.-butyl-5-[3,5-dioxo-2-tert.-butyl-cyclopentyl]-benzochinon-(1,4)* (**27**): Die noch nicht einheitliche Substanz aus der siebenten Zone wurde erneut an einer Kieselgel-säule mit CHCl₃/Aceton/Eisessig (10 : 2 : 0.1) chromatographiert und lieferte ein gelbes Öl, das aus CHCl₃/Aceton kristallisierte: 35 mg (4%) gelbe Kristalle vom Schmp. 211–213°, die man bei 100° i. Hochvak. trocknete.

C₁₉H₂₄O₅ (332.4) Ber. C 68.65 H 7.28

Gef. C 68.11 H 7.17 Mol.-Gew. 332 (massenspektrometr.)

IR (CCl₄): 3386 (OH), 1766, 1729/cm (2 C=O); IR (KBr): 3370, 2959, 1663, 1637, 1599, 1577, 1475, 1358, 1300, 1252, 1240, 1215, 1181, 1161, 979, 905, 895, 810/cm.

UV (Methanol): λ_{\max} 252 m μ ($\epsilon = 23000$), 415 (1100); UV (0.2*n* methanol. KOH): 265 (18000), 525 (900).

Dimeres Dichinon 26: 10 mg **25** wurden in 5 ccm Methanol mit einem Tropfen 2*n* HCl 5 Stdn. erwärmt. Dann verdünnte man mit H₂O und extrahierte mit CHCl₃. Durch Dünnschichtchromatographie des Abdampfrückstandes und Umkristallisieren erhielt man 1.0 mg (10%) **26** vom Schmp. 178–179°, das im Misch-Schmp., Chromatogramm und IR-Spektrum mit einer authent. Probe³⁾ übereinstimmte.

[285/69]