

Über den Nachweis freier Radikale bei der Autoxidation des Orcins

Richard K. Haynes und Hans Musso *

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe,
D-7500 Karlsruhe 1, Richard-Willstätter-Allee

Eingegangen am 27. Mai 1974

Bei der Autoxidation des Orcins (**1**) zu den dimeren Chinonen **13** und **19** gelang es in verschiedenen Lösungsmitteln weder ESR-spektroskopisch freie Orcinradikale **5** noch chromatographisch das aus **5** zu erwartende Dimere **6** nachzuweisen. Dabei wurde eine neue Verbindung isoliert und als Abbauprodukt **17** des dimeren Monochinons **13** aufgeklärt. Die Semichinone **7**, **11** und **16** lassen sich an Hand der ESR-Spektren in der Autoxidationslösung erkennen. Damit wird der früher vorgeschlagene Mechanismus (Formelschema) in diesen Punkten bestätigt und ein Nachweis für das monomere Chinon **4** als Zwischenstufe erbracht. Orcin (**1**) reagiert mit Galvinoxyl (**25**) zu einem 1:1-Addukt.

Free Radicals in the Auto-oxidation of Orcinol

Attempts to detect orcinol radicals **5** by e.s.r. spectroscopy or the dimer **6** by t. l. c. during autoxidation of orcinol (**1**) to the dimeric quinones **13** and **19** were unsuccessful. A further product **17** of the autoxidation arising via degradation of **13** has been isolated. The semiquinones **7**, **11** and **16** previously postulated as intermediates in the reaction scheme have been detected in reaction mixtures by e.s.r. spectroscopy; thus the intermediacy of the monomeric quinone **4** has now been definitely established. With galvinoxyl (**25**) orcinol (**1**) reacts to form a 1:1 adduct.

Bei der Oxidation von Orcin (**1**) in wäßrigem Alkali mit Luftsauerstoff entstehen die dimeren Chinone **13** und **19** als Hauptprodukte¹⁾. Die bisherigen Versuche zur Aufklärung des Autoxidationsmechanismus bei Resorcinderivaten führten zu der im Formelschema dargestellten Reaktionsfolge²⁾, in der einige Punkte noch nicht als bewiesen gelten konnten:

1. Zuerst muß Sauerstoff dem Orcinanon ein Elektron entziehen, wobei das Radikalpaar **2** entsteht, daß sich rasch zum Hydroperoxid **3** vereinigt, bevor freie Orcinradikale **5** in die Lösung diffundieren können. Von diesen ist bekannt, daß sie sich zum Tetrahydroxybitolyl **6** verknüpfen, und **6** konnte bisher nicht in der Reaktionslösung gefunden werden²⁾.

2. Das Auftreten der Zwischenstufen **3** und **4** war nur durch Analogieschlüsse aus der Autoxidation des 4,5-Di-*tert*-butyl- und des 5-*tert*-Butylresorcins gefolgert worden^{3,4)}.

1) H. Musso, Chem. Ber. 91, 349 (1958).

2) H. Musso, U. v. Gizycki, H. Krämer und H. Döpp, Chem. Ber. 98, 3952 (1965).

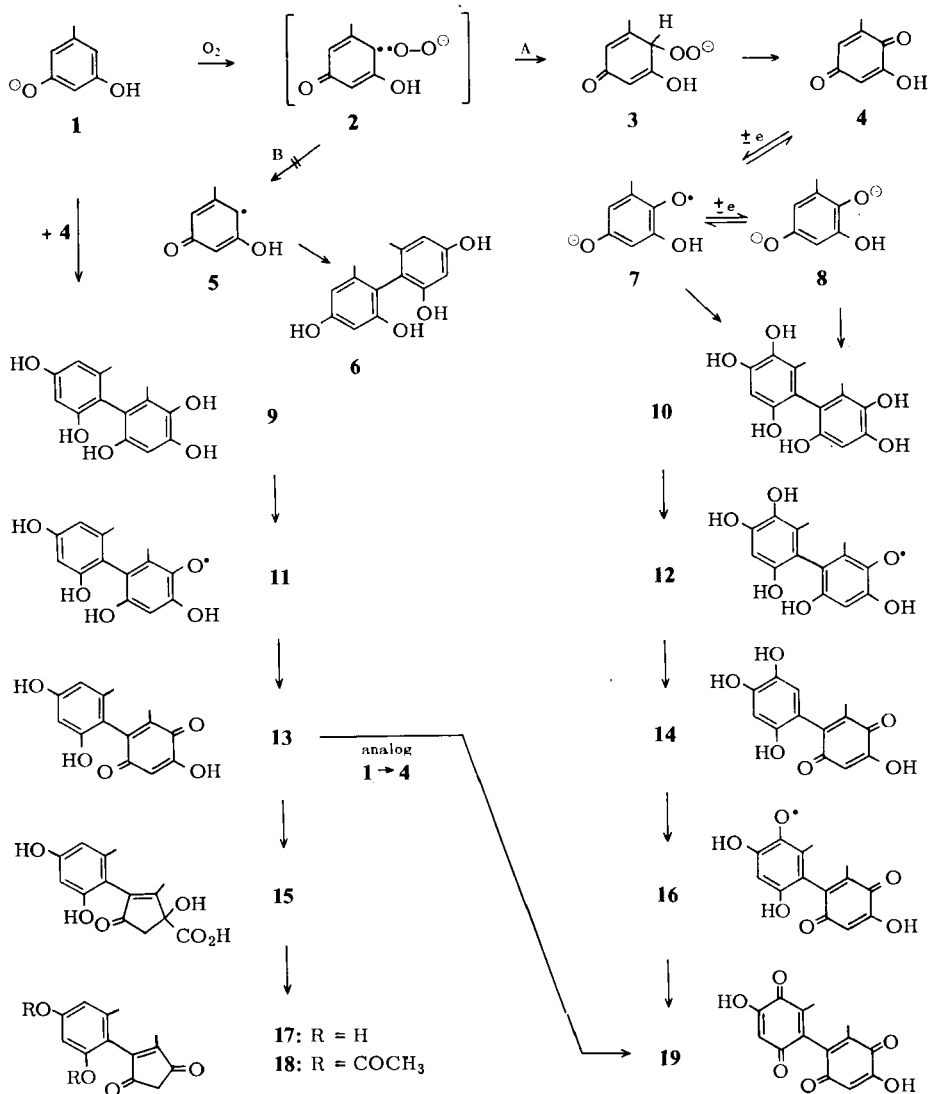
3) H. Musso und D. Maassen, Liebigs Ann. Chem. 689, 93 (1965).

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

3. Es war bereits früher an Hand eines intensiven ESR-Signals gezeigt worden, daß die Autoxidationslösung des Orcins auch noch nach Tagen Radikale enthält²⁾, deren Konstitution bisher nicht ermittelt wurde.

Deshalb wird in der vorliegenden Arbeit versucht, unter verschiedenen Reaktionsbedingungen neue Zwischenprodukte bei der Autoxidation des Orcins chromatographisch nachzuweisen und zu isolieren sowie die Radikale ESR-spektroskopisch zu erkennen, die in den verschiedenen Stadien dieser Oxidation auftreten sollten.

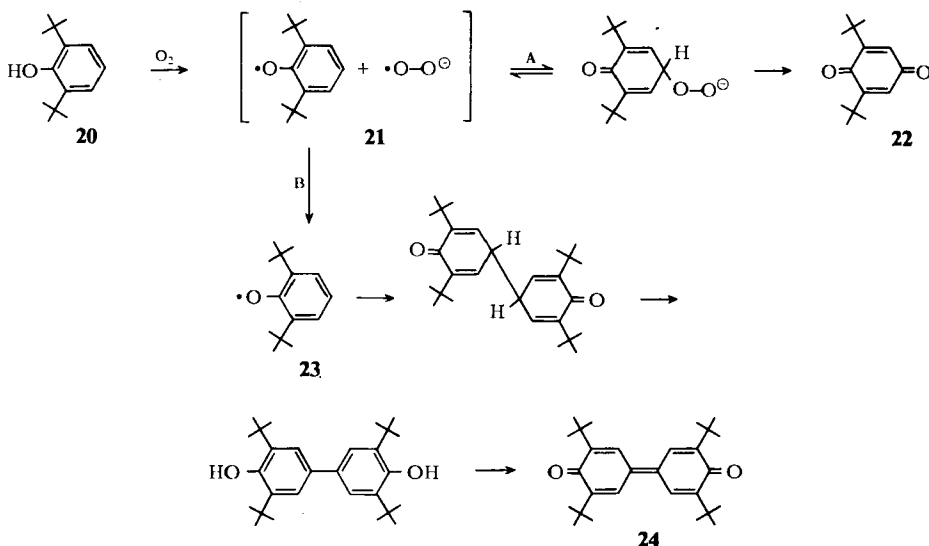
Formelschema



Suche nach **6** und neuen Produkten

Um das Verhalten des Radikalpaares **2** zu erklären, war angenommen worden, daß es durch eine Wasserstoffbrücke oder einen Lösungsmittelkäfig stabilisiert wird. Deshalb erschien es naheliegend zu versuchen, die Lebensdauer von **2** durch Änderung des Lösungsmittels so zu modifizieren, daß neben seiner Vereinigung zu **3** auch eine Verknüpfung frei gewordener Orcinradikale **5** als Dimeres **6** nachweisbar wird; d. h. die Konkurrenz der Reaktionswege A und B im Formelschema sollte dadurch vielleicht zu Gunsten von B beeinflusst werden können.

Als Modell wird 2,6-Di-*tert*-butylphenol (**20**) herangezogen, das sich bekanntlich sowohl von Oxidationsmitteln wie Kalium-hexacyanoferrat(III), die nur ein Elektron aufnehmen können, wie auch von Sauerstoff zum *p,p'*-C—C-dimeren Diphenochinon **24** oxidieren läßt⁵⁻⁷). Bei der Autoxidation von **20** bei Raumtemperatur in Methanol und Natriummethylat (70% **24**, 19% **22**), in *tert*-Butylalkohol (26%, 22%) und Dimethylsulfoxid (34%, 17%) mit Kalium-*tert*-butylat werden das Diphenochinon **24** und das Benzochinon **22** in den angegebenen Ausbeuten isoliert. Damit ist gezeigt, daß in diesem Falle das erste Radikalpaar **21** sehr wohl nach beiden Wegen A und B weiter reagieren kann, und ferner, daß man das Mengenverhältnis der auf beiden Wegen gebildeten Produkte mit den hier verwendeten Lösungsmitteln nicht sehr drastisch verändern kann.



Analog wurde Orcin (**1**) in wäßrigem Kaliumhydroxid und verschiedenen Puffern, mit Lithiumhydroxid und hohen Konzentrationen an Lithiumchlorid, in Methanol mit Natriummethylat sowie mit Kalium-*tert*-butylat in *tert*-Butylalkohol, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Hexamethylphosphorsäuretriamid, Äther und

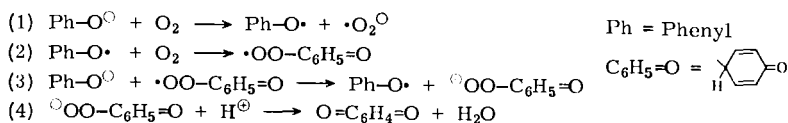
5) M. S. Kharasch und B. S. Joshi, J. Org. Chem. **22**, 1439 (1957); K. Ley, Angew. Chem. **70**, 74 (1958); H. R. Gersmann und A. F. Bickel, J. Chem. Soc. **1959**, 2711.

6) Auch eine *o,o'*-C—C-Verknüpfung durch Autoxidation ist bekannt: F. R. Hewgill und S. L. Lee, J. Chem. Soc. C **1968**, 1549.

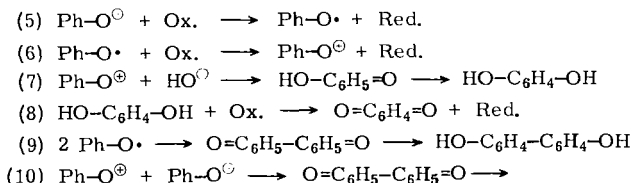
7) M. Tada und T. Katsu, Bull. Chem. Soc. Japan **45**, 2558 (1972).

Benzol autoxydiert. Zu verschiedenen Zeiten entnommene Proben zeigten im Dünnschichtchromatogramm stets die Bildung der Chinone **13** und **19** und niemals eine Spur des Dimeren **6** an. 0.5×10^{-2} M Mengen zum Orcin (**1**) zugesetztes **6** konnten während der Oxidation leicht wiedergefunden werden (Einzelheiten s. Tab. im experimentellen Teil). Diese Versuche bestätigen die früheren Befunde²⁾, liefern aber natürlich keinen neuen Hinweis über die Natur des ersten Zwischenproduktes als Radikalpaar.

Zwei weitere mechanistische Möglichkeiten seien hier erwähnt. Einmal könnte das erste Radikal (1) rasch durch Sauerstoff abgefangen werden (2), und das gebildete Hydroperoxyradikal abstrahiert vom Ausgangsmaterial ein Wasserstoffatom oder, wie hier für die Anionen formuliert, ein Elektron (3). Das Hydroperoxydion zerfällt zum Chinon (4):



Nach *Ronlán*⁸⁾ entsteht unter bestimmten Bedingungen das Dimere über freie Radikale (5), (9), das monomere Chinon (8) aber nach Weiteroxidation des Radikals zum Kation (6), und dieses reagiert rasch mit Wasser zum Chinol bzw. Hydrochinon (7),



Beide Möglichkeiten enthalten freie Phenoxyradikale als Zwischenstufen (1) (5). Gegen die erste Möglichkeit ist nichts einzuwenden, wenn man wiederum annimmt, daß im ersten Radikalpaar das Phenoxy viel schneller durch Sauerstoff abgefangen wird (2), als daß es frei in die Lösung tritt um dimerisieren zu können (9). Bei der zweiten müßte man postulieren, daß die Phenoxye im Falle des Orcins rasch und vollständig zum Kation oxidiert werden, bevor sie dimerisieren können, auch müßte das Kation etwa 10^3 mal schneller mit den Nucleophilen des Lösungsmittels reagieren (7) als mit dem in hoher Konzentration vorliegenden Orcinanon zum Dimeren **6**, vor allem in den nichtwäßrigen Lösungsmitteln (10).

Bei einigen Oxidationsversuchen in Wasser wurde neben **13** und **19** noch eine weitere gelbe Verbindung im Chromatogramm kurz hinter dem Ausgangsmaterial entdeckt. Sie konnte mit 5% Ausbeute isoliert und als Diacetat **18** charakterisiert werden. Die spektroskopischen Daten dieses Produktes und ihres Acetates führen eindeutig zur Konstitution **17**. Es handelt sich also nicht um ein neues Zwischenprodukt, sondern um ein Abbauprodukt des dimeren Monochinons **13**, das dementsprechend auch aus **13** in wäßriger Lauge in einer Ausbeute von 20% erhalten wurde. Die

⁸⁾ A. Ronlán, Chem. Commun. 1971, 1643; A. Nilsson, A. Ronlán und V. D. Parker, J. C. S. Perkin I 1973, 2337.

Umwandlung von **13** in **17** muß wie bei den Autoxidationsprodukten des 5-*tert*-Butylresorocins^{4,9)} und anderen Hydroxychinonen¹⁰⁾ mit einer Benzilsäureumlagerung zu **15** und einer oxidativen Decarboxylierung erklärt werden.

ESR-Untersuchungen

Mischt man eine 0.01 M wäßrige Orcinlösung in einer Strömungsapparatur mit luftgesättigter, wäßriger Lauge, so beobachtet man in der nur wenige Sekunden alten Reaktionslösung kein ESR-Signal, auch nicht, wenn man als Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid zusetzt, das die Induktionsperiode der Autoxidation herabsetzt und **1** ebenfalls zu **13** und **19** oxidiert. Mit Kalium-hexacyanoferrat(III) erhält man aber glatt und intensiv das bekannte ESR-Spektrum des Radikalanions **5**^{11, 12)}. Erst beim Stehenlassen einer 0.5 M alkalischen Orcinlösung an der Luft entwickelt sich in der rotbraun werdenden Lösung nach einigen Stunden ein intensives ESR-Signal, das nach 13 h gut ausgebildet ist, nach 6–7 Tagen das Maximum erreicht und noch nach 3 Wochen nachweisbar ist. Seine Feinaufspaltung in 15 äquidistante Linien (Abb. 1) zeigt eindeutig das Radikal **16** an. Genau das gleiche Spektrum erhält man

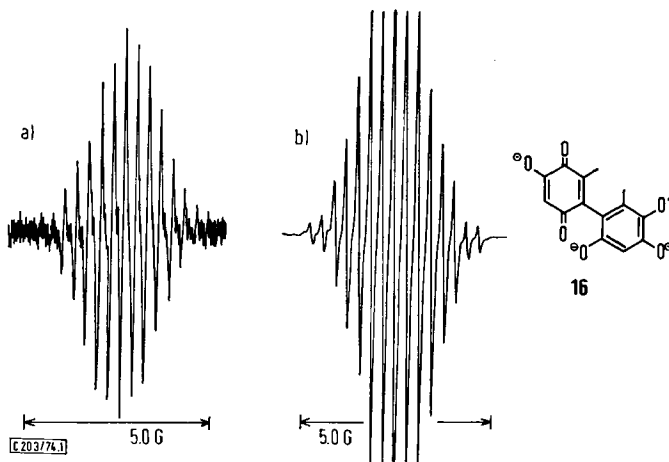


Abb. 1. ESR-Spektren des Radikals **16** in einer 0.5 M Autoxidationslösung des Orcins (**1**) in wäßrigem Kaliumhydroxid; a) nach 13 h, b) nach 162 h mit der halben Amplitude von a)

bei der Reduktion und Rückoxidation des reinen Dichinons **19**¹³⁾. Dieses zum Endprodukt **19** führende Radikal ist so stabil, daß sein ESR-Spektrum offenbar alle im Mechanismus davor liegenden Radikale (**2**, **7**, **11** und **12**) überdeckt.

Auf folgende Weise gelingt es aber doch, zwei weitere Radikale in der Autoxidationslösung ESR-spektroskopisch zu erkennen: Mit frisch sublimiertem Orcin (**1**)

⁹⁾ U. Cuntze, D. Maassen und H. Musso, Chem. Ber. **102**, 2851 (1969).

¹⁰⁾ J. F. Corbett und A. G. Fooks, J. Chem. Soc. C **1967**, 1909; W. Ried, W. Kunkel und A. Strätz, Liebigs Ann. Chem. **726**, 69 (1969).

¹¹⁾ T. J. Stone und W. A. Waters, J. Chem. Soc. **1964**, 4302.

¹²⁾ R. K. Haynes, H. Heß und H. Musso, Chem. Ber. **107**, 3733 (1974), nachstehend.

¹³⁾ R. K. Haynes und H. Musso, in Vorbereitung.

in 0.97 M Lösung beobachtet man nach ca. 2 h ein nicht gut aufgelöstes, schwaches Spektrum (Abb. 2), das bald von dem zuerst beschriebenen überlagert wird, und das man als Quartett von Dubletts mit den Kopplungskonstanten $a_{\text{CH}_3} = 1.06$ und $a_{\text{H}} = 0.30$ G interpretieren kann. Ein Vergleich mit den Spektren der in Frage kommenden Radikale¹³⁾ deutet auf das Radikal **11** des dimeren Monochinons **13**, das ja als Hauptprodukt aus der Autoxidationslösung isoliert wird.

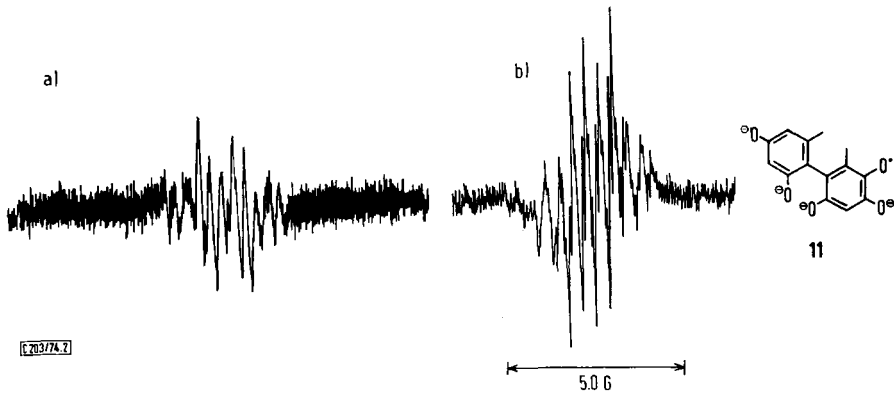


Abb. 2. ESR-Signale a) einer 0.97 M Lösung von **1** nach 2 h, b) einer 0.5 M Lösung nach 2 h, die reduziert und partiell zurückoxidiert wurde

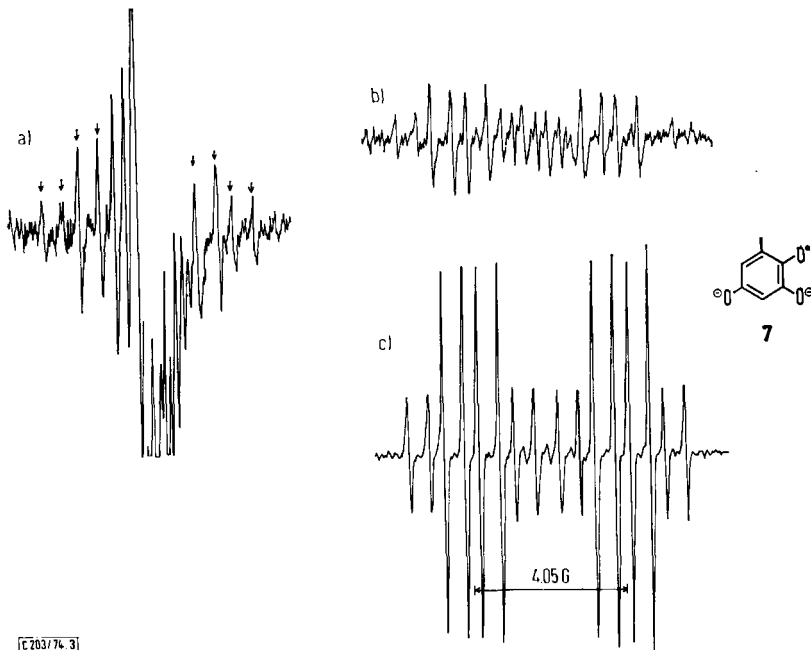
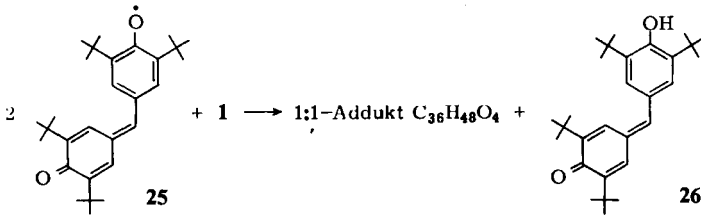


Abb. 3. ESR-Spektren, in denen Signale des Radikals **7** zu erkennen sind, erhalten mit Autoxidationslösung von **1** nach Reduktion und Rückoxidation unter verschiedenen Bedingungen a) und b) (siehe experimenteller Teil), c) des reinen Radikals **7**

Entnimmt man an 1 0.07 bis 0.4 M Autoxidationslösungen zu verschiedenen Zeiten Proben, reduziert darin vorhandene Chinone mit Natriumdithionit und reoxidiert kurz mit Luft, so lassen sich schon nach Reaktionszeiten von einigen Minuten überlagerte ESR-Spektren der beiden Radikale **11** und **16** erkennen. Von einer 0.25 M Lösung wurde nach 5 Minuten das in Abb. 3 gezeigte Spektrum erhalten, in dem rechts und links neben den Spektren von **11** und **16** doppelte Quartetts auftauchen, die durch Vergleich mit dem Spektrum der reinen Verbindung¹³⁾ dem Semichinon **7** zugeordnet werden müssen. Nach kurzer Zeit erscheint auch das Spektrum des Radikals **11** (Abb. 2b), danach dominiert wieder das des Radikals **16**. Somit läßt sich zu Beginn der Reaktion, solange noch die Konzentration der Endprodukte **13** und **19** gering ist, auch das unbeständige monomere Chinon **4** durch Reduktion zum Semichinon **7** nachweisen.

Ferner wurde versucht, freie Radikale in der Autoxidationslösung durch zugesetztes Galvinoxyl (**25**)¹⁴⁾ abzufangen. Dabei wurde jedoch festgestellt, daß **25** selber in der Lage ist, **1** zu oxidieren, denn beide Partner ergeben in ätherischer Lösung neben 53% Hydrogalvinoxyl (**26**) in 30% Ausbeute ein 1:1-Addukt von **1** an **25**. Das Massenspektrum bestätigt zwar die Summenformel, die übrigen bisher erhaltenen spektroskopischen Daten gestatten es noch nicht, die Konstitution eindeutig abzuleiten.



Der *Gillette International Company*, Reading, England, dankt Richard K. Haynes für ein Stipendium, Herrn Prof. Dr. H. A. Brune danken wir für die Möglichkeit, ESR-Messungen auszuführen. Dem *Fonds der Chemischen Industrie* gilt unser Dank für die Unterstützung.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte wurden unter dem Kofler-Heiztisch-Mikroskop bestimmt und nicht korrigiert. IR-Spektren: Perkin-Elmer 421; UV-Spektren: Cary 14; ESR-Spektren: Varian E 4; NMR-Spektren: Varian A 60-A mit TMS als internem Standard; Massenspektren: Varian CH 5. Dünnschichtchromatogramme: Kieselgel G von Merck, die Platten wurden 3 h bei 130°C aktiviert.

Autoxidation von 2,6-Di-tert-butylphenol (20): Eine Lösung von 52 mg **20** und 28 mg Natriummethylat in 10 ml Methanol wurde 24 h unter einem H₂O- und CO₂-freien Luftstrom belassen und i. Vak. eingedampft. Der grünliche Rückstand wurde mit wäßriger Essigsäure bis zum Farbumschlag nach Orange versetzt und ausgeäthert. Den Abdampfrückstand des getrockneten Extraktes chromatographierte man an SiO₂ (1.5 × 8 cm) mit n-Pentan. Zuerst wurden 32 mg **20** eluiert, dann folgten 3,3',5,5'-Tetra-tert-butylidiphenochinon (**24**), nach Umkristallisieren aus Benzol 14 mg (70%) vom Schmp. 246–247.5°C (Lit.⁵⁾: 246°C);

¹⁴⁾ G. M. Coppinger, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 501 (1957); P. D. Bartlett und T. Funahashi, ebenda **84**, 2596 (1962).

zuletzt eluierte man mit n-Hexan die gelbe Zone des 2,6-Di-*tert*-butyl-*p*-benzochinons (**22**), die aus n-Pentan 4 mg (19%) vom Schmp. 68–69°C ergab; **22** und **24** wurden an Hand authentischer Proben identifiziert.

Analog wurden in *tert*-Butylalkohol mit 56 mg Kalium-*tert*-butylat nach 30 min erhalten: 13 mg **20**, 9.8 mg (26%) **24** und 8.8 mg (22%) **22**; in DMSO mit der gleichen Base nach 4 h: 35 mg **20**, 6 mg (34%) **24** und 2.9 mg (17%) **22**.

Im Dünnschichtchromatogramm der rohen Oxidationsprodukte auf SiO₂ mit n-Hexan/
Benzol (4:1) wurden zwischen **20** und **24** ein schwacher farbloser Fleck des Hydrochinons von **24**, und zwischen **24** und **22** ein gelber Fleck des Diketo-Tautomeren vom Hydrochinon beobachtet; beide Substanzen wandelten sich mit Säure an der Luft in **24** um.

Autoxidation von Orcin (I): Die in der Tab. aufgeführten Ansätze wurden durch Überleiten H₂O- und CO₂-freier Luft oxidiert, zu den angegebenen Zeiten Proben entnommen, und – wo möglich – die Lösungsmittel i. Vak. weitgehend entfernt. Die Rückstände säuerte man mit 0.05 M H₂SO₄ schwach an, sättigte die Proben mit Kaliumchlorid und schüttelte mit Essig-

Tab. Autoxidationsansätze von Orcin (I) und Produkte

Lösungs- mittel Konz. × 10 ²	Base (pH) Konz.	Zeit (h) Probenahme	Produkte
Wasser 2.5	KOH (13) 5.0	10, 24, 36, 60, 84, 108	13, 19, 17
1.0	Na ₂ B ₄ O ₇ (9.2) 1.1	18, 24, 48	13, 19
1.0	Na ₂ B ₄ O ₇ (9.0) H ₃ BO ₃ 1.5	24, 48, 72, 96, 120	13, 19
2.5	LiOH 5.0 LiCl 20.0	1.5, 3, 5, 7, 24	13, 19, 17
2.5 1.5*)	LiOH 2.5 LiCl 40.0	1.5, 3, 5, 7, 24	13, 19
1.0	2, 5, 10 Morpholin 1.0	1.5, 3, 5, 7, 24 16, 36, 72	13, 19, (6)* 13, 19**)
Methanol 2.0	NaOCH ₃ 4.0	12, 24, 36, 60, 106	13, 19
<i>tert</i> -Butylalkohol 2.0	KOC(CH ₃) ₃ 4.0	0.17, 0.33, 0.5, 0.75, 1, 2, 5, 24, 36, 60, 106	13, 19
1.0 0.25*)	2.0 0.5	0.17, 0.33, 0.5, 0.7, 1, 2, 5 0.17, 0.33, 0.5, 0.7, 1, 2, 5	13, 19 13, 19, (6)*
DMF 2.0 0.25	4.0 0.5	0.17, 0.33, 0.5, 0.75, 1, 2, 5, 24, 36, 60, 106 0.17, 0.33, 0.5, 0.7, 1, 2, 5	13, 19 13, 19
DMSO 2.0 0.25	4.0 0.5	0.17, 0.33, 0.6, 1, 2 0.17, 0.33, 0.5, 0.7, 1, 2, 5	13, 19 13, 19
HMPA 2.0	4.0	0.17, 0.33, 0.75	13, 19
Äther 2.0	2.0	0.33, 1, 2	13, 19
Benzol	LiOH 2.0	24, 36	13, 19

*) Bei diesen Versuchen wurde auch 10⁻³ M **6** zugesetzt und im Produkt wiedergefunden.

**) Weitere violette Produkte wurden nicht identifiziert.

ester aus. Die Extrakte engte man i. Vak. ein und untersuchte die Rückstände dünn-schicht-chromatographisch auf SiO₂ im System a) Essigester (60), Chloroform (40), Eisessig (0.5) und b) Essigester (80), Chloroform (20), Eisessig (0.75). In einer Jodatmosphäre wurden die Flecken von **1** und **6** rasch als braune Flecken sichtbar. *R_F*-Werte: **1** a) 0.43, b) 0.66; **17** a) 0.38, b) 0.60; **6** a) 0.34, b) 0.60; **13** a) 0.29, b) 0.51; **19** a) 0.22, b) 0.38.

4-(2,4-Dihydroxy-6-methylphenyl)-5-methyl-4-cyclopentaen-1,3-dion (**17**)

a) Über eine gerührte Lösung von 7.10 g Orcin-hydrat (**1**) in 100 ml 1.0 N NaOH wurde bei Raumtemp. ein schwacher CO₂-freier Luftstrom geleitet. Nach 5 d säuerte man die tief rotbraune Lösung mit 0.05 N H₂SO₄ schwach an und extrahierte mit Essigester. Die Extrakte wurden mit Wasser gewaschen und die mit den Waschwassern vereinigte wäßr. Phase mit KCl gesättigt und erneut mit Essigester extrahiert. Den Abdampfückstand aus den vereinigten und getrockneten Extrakten chromatographierte man an SiO₂ (3.5 × 25 cm). Chloroform/Essigester 80:20, 75:25 und 70:30 eluierten zunächst 3.25 g (46%) **1** und dann die gelbe Zone von **17**. Es folgte eine geringe Menge einer unbekannt Substanz und dann **13**. In keiner Fraktion konnte im Dünnschichtchromatogramm eine Spur **6** entdeckt werden. Die vereinigten Fraktionen von **17** ergaben nach Abdampfen i. Vak. und Umkristallisieren aus Äther 157 mg (5%) gelbe Prismen vom Schmp. 190–192°C (Zers.). Ein zweiter Ansatz ergab 2.88 g **1** zurück und 154 mg (4.5%) **17**. Zur Analyse wurde bei 100°C i. Hochvak. getrocknet.

b) Eine Lösung von 260 mg des dimeren Monochinons **13** in 25 ml 1.0 N NaOH wurde unter Luftausschluß 7 d bei Raumtemp. stehengelassen und wie unter a) aufgearbeitet, wobei 50 mg (22%) **17** isoliert wurden, nach Schmp. und IR-Spektrum identisch mit dem nach a) erhaltenen Präparat.

IR (KBr): 3410 br (OH), 1737, 1692 (C=O), 1612, 1597, 1500, 1462, 1371, 1326, 1265, 1196, 1149, 1050, 979, 917, 852, 833, 650 cm⁻¹. Beim *tert*-Butylcyclopentandion⁴⁾ liegen die C=O-Banden bei 1744 und 1712 cm⁻¹. — UV (Methanol): λ_{max} (log ε) = 232 (4.26), 275 (3.51), 300 (3.24) und 365 nm (3.36); in 0.2 N methanol. KOH: 238 (4.33), 296 (3.80), 452 nm (3.35). — NMR ([D₆]Aceton): τ = s 1.77 (1) und s 1.92 (1) zwei OH am Orcinrest, mit D₂O in wenigen min austauschbar, s 3.68 (2) H am Orcinrest, s 7.03 (2) CH₂ am 5-Ring tauschen in D₂O in 24 h aus, s 8.01 (3) CH₃ am Orcinrest, s 8.12 (3) CH₃ am 5-Ring; in [D₆]DMSO entsprechend: -0.02 (OH), 0.78 (OH), 3.78 (2), 6.91 (CH₂), 8.03 (CH₃), 8.14 (CH₃).

C₁₃H₁₂O₄ (232.2) Ber. C 67.23 H 5.21

Gef. C 67.31 H 5.28 Mol.-Masse 232 (massenspektrometr.)

Diacylderivat 18 von 17: 109 mg **17** wurden in 10 ml Acetanhydrid und 200 mg Natriumacetat 36 h bei Raumtemp. stehengelassen. Die übliche Aufarbeitung ergab aus Benzol/Essigester 66 mg (44%) blaßgelbe Prismen vom Schmp. 120–121°C.

MS: 316 (5%) M⁺, 274 (12) M — COCH₂, 233 (48) M — 2 COCH₂. — IR (CCl₄): 1775, 1747, 1710 (C=O); in KBr: 1770 mit Schulter bei 1747, 1703... cm⁻¹. — UV (Methanol): λ_{max} (log ε): 225 (4.25), 276 (3.68), sch. 320 nm (2.99). — NMR (CDCl₃): τ = d 3.01 (1), d 3.10 (1) 2 H am Orcinrest, J = 2.3 Hz, s 6.98 (2) CH₂ am 5-Ring, mit D₂O/Pyridin austauschbar, s 7.72 (3) und s 7.91 (3) 2 OCOCH₃, s 7.87 (3) CH₃ am 5-Ring, s 8.07 (3) CH₃ am Orcinrest.

C₁₇H₁₆O₆ (316.3) Ber. C 64.55 H 5.10 Gef. C 64.32 H 5.11

ESR-Messungen: Folgende Lösungen wurden in einer Strömungsapparatur vereinigt: 0.03 bis 0.8 M Orcin (**1**) in luftfreiem Wasser mit 0.1 bis 1.5 N NaOH luftgesättigt; 0.5 M **1** in Methanol mit 1.0 N NaOCH₃ in Methanol; 0.01 M **1** in luftfreiem Wasser mit 0.08 M H₂O₂ in Wasser. Diese Kombinationen zeigten bis hinauf zu einigen Sekunden nach dem Mischen bei ca. 25°C kein ESR-Signal.

Die ESR-Spektren in den Abbildungen wurden unter folgenden Bedingungen aufgenommen:

Abb. 1. Eine Lösung von 7.0 g Orcinhydrat (**1**) und 5.0 g Kaliumhydroxid in 100 ml Wasser wurde in einem offenen Kolben bei Raumtemp. an der Luft aufbewahrt. Von zu bestimmten Zeiten entnommenen Proben wurden wie üblich ESR-Spektren aufgenommen.

Abb. 2a. Eine Lösung von 60 mg frisch sublimiertem **1** und 25 mg KOH in 0.5 ml Wasser wurde nach 2 h Stehenlassen an der Luft in die Varian V-4548 Meßzelle injiziert. Eine entsprechend mit 30 mg **1** hergestellte Lösung wurde nach 2 h durch Zugabe von etwas festem Natriumdithionit entfärbt. Anschließend wurde Luft durchgeblasen und die sich gerade schwach rotbraun färbende Lösung schnell gemessen: Abb. 2b.

Abb. 3a. Eine Lösung von 15 mg **1** und 25 mg KOH in 0.5 ml Wasser wurde nach 5 min an der Luft braunviolett. Dann wurde soviel festes Natriumdithionit zugesetzt, daß die Lösung entfärbt wurde. Anschließend blies man etwas Luft durch, bis die erste Färbung wieder auftrat, und nahm sofort das Spektrum auf. Das Spektrum veränderte sich rasch in das in Abb. 1 wiedergegebene. Mit 2 mg **1** erhielt man analog nach 2 h das Spektrum in Abb. 3b.

1:1-Addukt von Orcin (1) an Galvinoxyl (25): Eine Lösung von 429 mg **25** in 10 ml Äther wurde mit 1.00 g wasserfreiem **1** versetzt und nach 12 h bei Raumtemp. i. Vak. abgedampft. Aus dem orangefarbenen Rückstand wurde überschüssiges **1** durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol entfernt. Die letzte Fraktion enthielt gelbe Kristalle, die nach Umkristallisieren aus Essigester/Äther 63 mg (30%) gelbe Prismen vom Schmp. 296–301°C (Zers.) lieferten.

IR (KBr): 3335 br. (OH), 3000 sch., 2961, 2918, 2873 (CH), 1655 (C=O), 1624, 1617, 1596, 1480, 1460, 1433, 1399, 1390, 1362, 1342, 1310, 1255, 1232, 1196, 1149, 1130, 1035...987... cm⁻¹. — NMR ([D₅]Pyridin): τ = 1.50, 1.59 (1H), 2.25 (1H), 2.29 (1H), 2.50 (1H), 2.73 (1H), 3.33 (1H), 3.52 (1H), 4.32 und 5.08 (1H), 7.63 (CH₃), 8.34 (C(CH₃)₃), 8.43 (C(CH₃)₃), 8.68 (C(CH₃)₃), 8.76 (6H), 8.83 (3H).

C₃₆H₄₈O₄ (544.8) Ber. C 79.37 H 8.88

Gef. C 79.26 H 8.94 Mol.-Masse 544 (massenspektrometr.)

Der Mutterlaugenrückstand ergab nach der Chromatographie an SiO₂ (1.5×7 cm) mit n-Pentan/n-Hexan (1:1) 114 mg (53%) Hydrogalvinoxyl (**26**), das an Hand einer authentischen Probe¹⁴⁾ identifiziert wurde.

[203/74]