

## Die Oxidation von Orcin mit $K_3[Fe(CN)_6]$ im Strömungsrohr

Richard K. Haynes, Heinrich Heß und Hans Musso\*

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

Eingegangen am 27. Mai 1974

Im Gegensatz zur Reaktion in stehender Lösung werden bei der Oxidation von Orcin (**1**) mit  $K_3[Fe(CN)_6]$  in einer Strömungsapparatur das Dimere **2** in relativ hoher Ausbeute von 35%, kleine Mengen der diastereomeren Trimeren **3** (A, B) und Tetrameren **4** (C–E) sowie praktisch keine Polymeren gebildet. Entsprechend erhält man aus **2** das Gemisch aller diastereomeren Tetrameren **4** (C–E) mit 50%. Diese Gemische werden chromatographisch getrennt und jede Komponente in der Konstitution und Konfiguration aufgeklärt. Die in allen Oxidationsprodukten ausschließlich festgestellte *o,o'*-Verknüpfung wird an Hand der Spindichteverteilung des ungepaarten Elektrons im Orcinradikal **1**<sup>\*</sup> diskutiert.

### Oxidation of Orcinol with $K_3[Fe(CN)_6]$ in a Flow-System

Oxidation of orcinol **1** in a flow system with alkaline  $K_3[Fe(CN)_6]$  gives a high yield (35%) of the dimer **2**, smaller quantities of diastereomeric trimers **3** (A, B) and tetramers **4** (C–E), and practically no polymeric material. This contrasts to oxidation of **1** under static conditions. Similarly, a mixture of all possible diastereomers of tetramer **4** (C–E) is obtained in 50% yield from **2**. These mixtures have been separated by chromatography and constitution and configuration of every component has been established. The exclusive *o,o'*-coupling found in all oxidation products is related to spin distribution of the unpaired electron in the orcinol radical **1**<sup>\*</sup>.

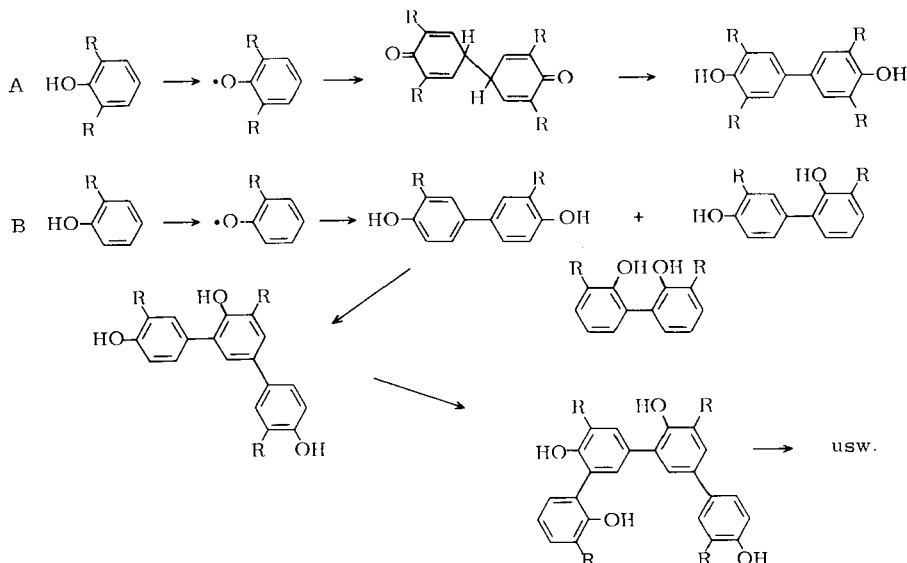
Bei der Oxidation von Phenolen mit verschiedenen Mitteln entstehen einheitliche dimere Produkte nur dann in hohen Ausbeuten, wenn die intermediären freien Phenoxy-Radikale nur eine Möglichkeit zur Verknüpfung haben, z. B. A. In allen anderen Fällen treten mehr oder weniger komplizierte Gemische aus *o,o'*-, *o,p'*- und *p,p'*-verknüpften polymerhomologen Verbindungen auf (z. B. B), und die Gewinnung eines bestimmten Produktes kann dadurch äußerst schwierig oder unmöglich werden<sup>1)</sup>.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, auf verschiedenen Wegen die zu verknüpfenden Stellen räumlich einander nahe zu bringen oder zu fixieren, um die gewünschte Verbindung bevorzugt zu erhalten, z. B.: bei intramolekularem Ablauf<sup>2)</sup>, an festen Ober-

<sup>1)</sup> H. Musso, *Angew. Chem.* **75**, 965 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2**, 723 (1963); W. S. Taylor und A. R. Battersby, *Oxydative Coupling of Phenols*, S. 1, Verlag Marcel Dekker, New York 1967.

<sup>2)</sup> Viele Beispiele, siehe l. c.<sup>1)</sup>

flächen<sup>3)</sup> oder mit bestimmten bifunktionellen Reagenzien wie  $\text{VOCl}_3$ <sup>4)</sup>, von denen man erhofft, daß sie die beiden Teile vor dem verknüpfenden Oxidationsschritt zusammenführen.



Für den Mechanismus der Phenoloxidation<sup>1)</sup> bei Resorcinderivaten<sup>1,5)</sup> ist es wichtig, die Oxidationsprodukte des Orcins (**1**) genau zu kennen, vor allem ob dabei nur *o,o'*- oder auch *o,p'*- und *p,p'*-C-C- und -C--O-Verknüpfungen vorkommen. Es war bekannt, daß bei der Oxidation von Orcin (**1**) in alkalischer Lösung mit  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  und anderen Mitteln hauptsächlich Polymere gebildet werden. Unter den Oligomeren konnte bisher chromatographisch nur das *o,o'*-Dimere **2** nachgewiesen und mit 4% Ausbeute isoliert werden<sup>5)</sup>, nicht aber das *p,p'*-Dimere **5**. Deshalb wird in der vorliegenden Arbeit zunächst versucht, die niedrigen Oligomeren, die bei der Verknüpfung von Orcinradikalen entstehen, in möglichst günstigen Ausbeuten rein darzustellen. Dann soll die Konstitutions- und Konfigurationsaufklärung die bevorzugte Verknüpfungsart erkennen lassen.

Bei einer Reaktion wie der Oxidation von **1** durchlaufen die Konzentrationen der dimeren, trimeren, tetrameren und oligomeren Zwischenprodukte mit steigendem Umsatz Maxima in einem relativ frühen Stadium, in dem die Konzentration an polymerem Material noch gering ist (Abb. 1). Um die niedrigen Glieder in möglichst guten Ausbeuten isolieren zu können, ist es somit angebracht, die Reaktion nach

<sup>3)</sup> V. Balogh, M. Fétizon und M. Goldfier, J. Org. Chem. **36**, 1339 (1971); T. Kametani, A. Kozuka und K. Fukumoto, J. Chem. Soc. C **1971**, 1021; B. Franck, G. Dunkelmann und H. J. Lubs, Angew. Chem. **79**, 1066 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 1075 (1967).

<sup>4)</sup> M. A. Schwartz, R. A. Holton und S. W. Scott, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 2800 (1969); B. Franck und V. Teetz, Angew. Chem. **83**, 409 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 411 (1971); T. Kametani, T. Kobari und K. Fukumoto, J. C. S. Chem. Commun. **1972**, 288; M. A. Schwartz und R. A. Holton, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 1090 (1969); W. L. Carrick, G. L. Karapinka und G. T. Kwaitkowski, J. Org. Chem. **34**, 2388 (1969).

<sup>5)</sup> H. Musso, U. v. Gizycki, H. Krämer und H. Döpp, Chem. Ber. **98**, 3952 (1965).

geringen Umsätzen z. B. in einer Strömungsapparatur abzurechnen. Das nicht verbrauchte Ausgangsmaterial wird sich meist leichter abtrennen lassen als große Mengen an polymerem Material.

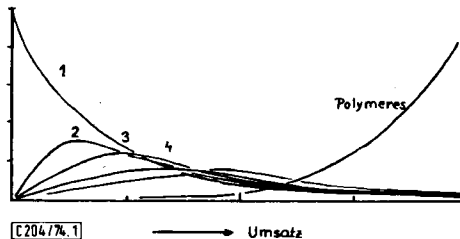


Abb. 1. Angenommener Konzentrationsverlauf bei der Oxidation von 1

Luftfreie Lösungen von Orcin (1, 0.14 mol) und Kalium-hexacyanoferrat(III) (0.05 mol) wurden unter Stickstoff in der Mischkammer eines  $130 \times 0.6$ -cm-Strömungsrohres vereinigt. Nach einer Reaktionszeit von 10s wurde die Oxidation durch Einfließen in eine Sulfitlösung abgestoppt, und die Produkte wurden chromatographisch aufgetrennt. Dabei ließen sich neben 72% nicht verbrauchtem 1 6 Oxidationsprodukte isolieren, deren Ausbeuten nicht optimiert wurden, aber anzeigen, daß man die niederen Oligomeren so wesentlich besser erhalten kann, als bei vollständiger Oxidation im stationären System.

Als Hauptprodukt wurde mit 35% das bekannte *o,o'*-Dimere 2 erhalten, mit 5 und 13% zwei isomere trimere Produkte A und B sowie mit 1.2, 0.8 und 10% drei isomere Tetramere C, D und E. Oxidiert man das Dimere 2 analog im Strömungsrohr, so isoliert man wieder die gleichen Tetrameren, jetzt aber mit 50% Ausbeute (C 14%, D 9% und E 27%). Für die folgende Diskussion ist es notwendig, die Konstitution und Konfiguration der Produkte genau zu kennen.

#### Konstitution und Konfiguration der Trimeren 3 und Tetrameren 4

Für das dimere Produkt ist die Konstitution 2 gesichert, denn es stimmt in allen Eigenschaften auch als Tetramethyläther und Tetraacetat mit authentischen Proben überein, die durch symmetrische Ullmann-Verknüpfung entsprechender Orcinderivate erhalten wurden. 2 konnte bereits durch Chromatographie an Stärke in die Enantiomeren getrennt werden<sup>6)</sup>.

Die beiden nach den Massenspektren Trimeren A und B liefern Hexaacetyl- und Hexamethylderivate, deren NMR-Spektren alle drei Methylgruppen unversehrt erkennen lassen. Somit müssen in beiden Verbindungen die Orcineinheiten ausschließlich über Ring-C-Atome verknüpft vorliegen. Auf Grund der Ähnlichkeit in den NMR-Spektren von A und B sowie ihrer Derivate kann man die gleichen Verknüpfungsstellen in beiden vermuten. Da kein anderes (*o,p'*- oder *p,p'*-) verknüpftes Dimeres nachgewiesen werden konnte, ist es naheliegend anzunehmen, daß die zweite Verknüpfung im Trimeren auch in *o*-Stellung zur Methylgruppe erfolgt ist. Da sich die aromatischen Ringe wegen der Hinderung durch die Methyl- und Hydroxygruppen

<sup>6)</sup> W. Steckelberg, M. Bloch und H. Musso, Chem. Ber. 101, 1519 (1968).

bei Raumtemperatur nicht um die Verknüpfungsachsen durchdrehen können, sind zwei Diastereomere möglich, ein Racemat **3** (**RR**, **SS**) und eine *meso*-Form **3** (**RS**), deren Bildungswahrscheinlichkeit etwa gleich groß sein sollte.

Erhitzt man die Isomeren **A** und **B** kurz über den Schmelzpunkt (ca. 310°C), so erfolgt unter teilweiser Zersetzung auch eine gegenseitige Umwandlung. Erhitzt man die Hexamethyläther im Vakuum 14 h auf 280°C, so entsteht aus jeder Verbindung ein Gemisch aus fast gleichen Teilen beider (Abb. 2). Damit ist bewiesen, daß es sich nicht um Stellungsisomere in der Verknüpfung, sondern um die Diastereomere **3** (**RR**, **SS**) und **3** (**RS**) handelt, bei denen die *o*-Hydroxygruppen an den äußeren Ringen zur Ebene des mittleren Ringes *trans* bzw. *cis* zueinander angeordnet sind.

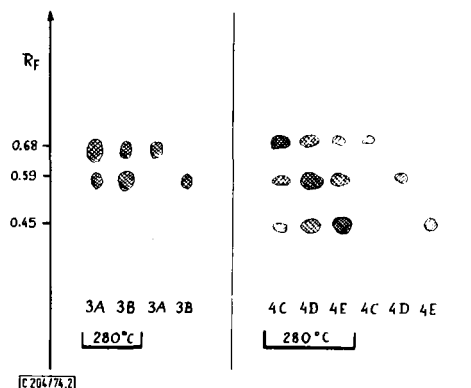


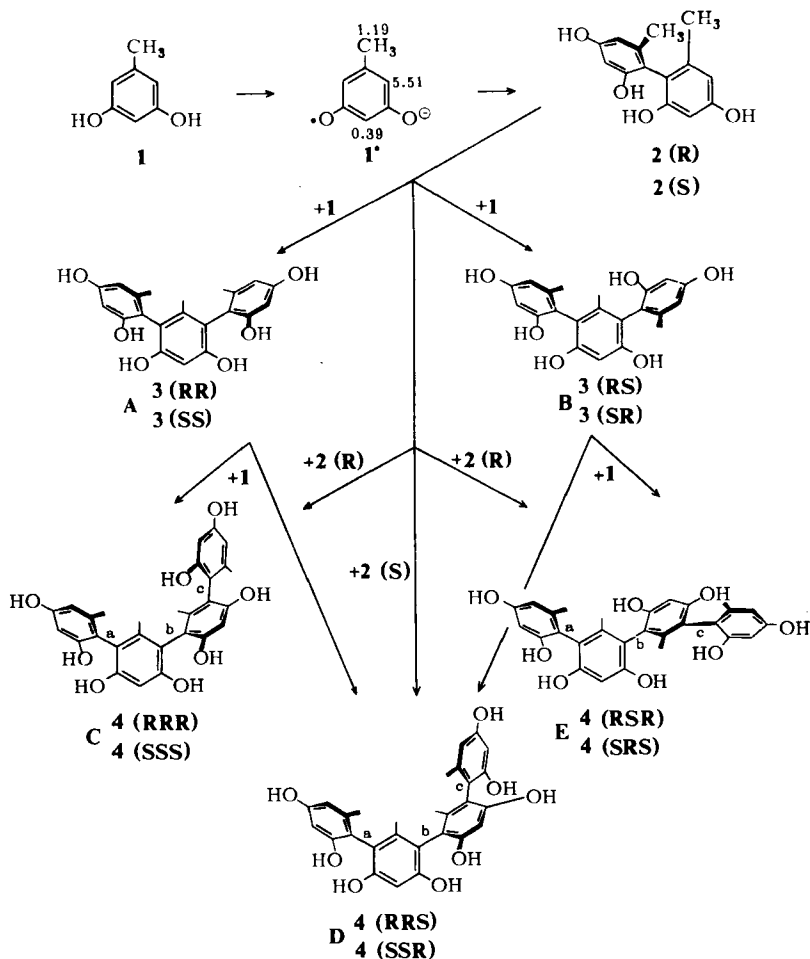
Abb. 2. Dünnschichtchromatogramme der Hexa- bzw. Octamethyläther von **3A**, **3B**, **4C**, **4D** und **4E** nach und vor dem Erhitzen (Fließmittel A)

Nach den Erfahrungen bei den analog diastereomeren  $\beta$ - und  $\gamma$ -Komponenten der Orcinfarbstoffe<sup>7)</sup> kann man schließen, daß die Verbindung mit *trans*-ständigen OH-Gruppen bei der Chromatographie an Kieselgel schneller wandert als die, bei der die OH-Gruppen auf derselben Seite des Moleküls angeordnet sind. Demnach müßte das Trimere **A** die Konfiguration **3** (**RR**, **SS**) und **B** die Konfiguration **3** (**RS**) besitzen (Tab. 2 im exper. Teil). Zum gleichen Ergebnis führt eine genaue Analyse der NMR-Spektren der Trimeren **3** (**A**, **B**), ihrer Hexamethyläther und Hexaacetate, wenn man die unterschiedliche Abschirmung der CH<sub>3</sub>-, OH-, OCH<sub>3</sub>- und OCOCH<sub>3</sub>-Gruppen betrachtet (Tab. 1).

Um diese Zuordnung zu beweisen, wurden **A** und **B** an Kartoffelstärke in pH 7-Puffer chromatographiert. Dabei wurde **A** in zwei gleichgroße Fraktionen zerlegt. Die erste aus der Säule eluierte zeigte positive, die zweite negative Drehung des polarisierten Lichtes. Beide Enantiomere konnten optisch rein und kristallisiert isoliert werden. Beim Isomeren **B** war unter den gleichen Bedingungen eine Trennung in Enantiomere nicht nachweisbar.

Reagiert nun das Trimere **3** (**RR**) (oder (**SS**)) mit weiterem Orcin (**1**) zum Tetrameren ausschließlich unter *o,o'*-Verknüpfung, so entstehen wieder zwei Diastereomere **4** (**RRR**) und **4** (**RRS**) (bzw. **4** (**SSS**) und **4** (**SSR**)). Aus dem Trimeren **3** (**RS**) entstehen

<sup>7)</sup> H. Musso und W. Steckelberg, Chem. Ber. **101**, 1510 (1968).



dabei die Tetrameren **4** (RRS) und **4** (RSR) (bzw. (SSR) und (SRS)). Beim Tetrameren sind also drei Diastereomere möglich, wobei die Bildungswahrscheinlichkeit für das **4** (RRS) (bzw. (SSR)) hier nicht erörtert werden soll, da die isolierten Ausbeuten von der Löslichkeit und der chromatographischen Trennbarkeit abhängen.

Die drei Tetrameren **4** werden aber auch zu gleichen Teilen durch Dimerisierung des Dimeren **2** gebildet; geht man jedoch von einem Enantiomeren aus z. B. **2** (R), so entstehen nur zwei, nämlich **4** (RRR) und **4** (RSR) (bzw. aus **2** (S) nur **4** (SSS) und **4** (SRS)). Dasjenige Tetramere, das bei der Dimerisierung von optisch reinem **2** (R) bzw. **2** (S) fehlt, muß also das Tetramere **4** (RRS) (bzw. (SSR)) sein. Da bei geringem Umsatz die Konzentration an **2** und **3** klein gegenüber der von **1** ist, sollte bei der Oxidation von **1** das meiste **4** über **3** entstehen.

Die drei isolierten Tetrameren C, D und E sind ebenfalls alle nur an den Benzolringen C—C-verknüpft. Das beweisen die NMR-Spektren ihrer Octaacetate und Octamethyl-

Tab. 1. NMR-Spektren von **1**, **2**, **3A**, **B** und **4C-E** ( $[D_6]A$ acetone) sowie deren Acetylderivaten und Methyläthern ( $CDCl_3$ ), 60 MHz,  $\tau$  in ppm (Intensität, Zuordnung)

	innere Ringe OR*	ArH	CH <sub>3</sub>	äußere Ringe OR*	ArH	CH <sub>3</sub>
Orcin ( <b>1</b> ) Dimeres <b>2</b>	2.07 (2)	3.81 (3)	7.81 (3)	2.04 (2; 4,4') 3.19 (2; 2,2')	3.70 (4) <sup>a</sup>	8.11 (6)
Trimeres <b>A</b> , <b>3</b> ( <b>RR</b> )	3.36 (2)	3.53 (1)	8.37 (3)	2.08 (2; 4',4'') 3.26 (2; 2,2')	3.66 (4) <sup>a</sup>	8.03 (6)
Trimeres <b>B</b> , <b>3</b> ( <b>RS</b> )	3.06 (2)	3.54 (1)	8.22 (3)	1.96 (2; 4',4'') 2.83 (2; 2,2')	3.64 (2; 5',5'') <sup>b</sup> 3.70 (2; 3', 3'') <sup>b</sup>	8.04 (6)
Tetrameres <b>C</b> , <b>4</b> ( <b>RRR</b> )	3.18 (2; 4,4') 3.27 oder 3.31 (2; 2,2')	3.53 (2)	8.28 (6)	2.07 (2; 4'',4''') 3.27 oder 3.31 (2; 2'',2''')	3.63 (2; 5'',5''') <sup>b</sup> 3.69 (2; 3'',3''') <sup>b</sup>	8.02 (6)
Tetrameres <b>E</b> , <b>4</b> ( <b>RSR</b> )	2.90 (2; 4,4') 2.95 oder 3.10 (2; 2,2')	3.57 (2)	8.27 (6)	2.06 (2; 4'',4''') 2.95 oder 3.10 (2; 2'',2''')	3.63 (2; 5'',5''') <sup>b</sup> 3.69 (2; 3'',3''') <sup>b</sup>	8.05 (6)
<b>2</b> -Acetat				7.71 (6; 4,4') 8.10 (6; 2,2')	3.07 (2; 5,5') <sup>b</sup> 3.14 (2; 3,3') <sup>b</sup>	7.95 (6)
<b>3</b> ( <b>RR</b> )-Acetat	8.09 (6)	3.02 (1)	8.27 (3)	7.72 (6; 4',4'') 8.06 (6; 2,2')	3.02 (2; 5',5'') <sup>b</sup> 3.12 (2; 3',3'') <sup>b</sup>	7.92 (6)
<b>3</b> ( <b>RS</b> )-Acetat	8.07 (6)	3.02 (1)	8.28 (3)	7.71 (6; 4',4'') 8.02 (6; 2,2')	2.97 (2; 5',5'') <sup>b</sup> 3.08 (2; 3',3'') <sup>b</sup>	7.95 (6)
<b>4</b> ( <b>RRR</b> )-Acetat	8.05 (6; 2,2') 8.14 (6; 4,4')	3.00 (2)	8.26 (6)	7.70 (6; 4'',4''') 8.05 (6; 2'',2''')	3.02 (2; 5'',5''') <sup>b</sup> 3.12 (2; 3'',3''') <sup>b</sup>	7.93 (6)
<b>4</b> ( <b>RRS</b> )-Acetat	7.99 (3; 2) 8.08 (9; 4,4',2' oder 2'')	3.04 3.08 (4; ?) 3.11	8.28 (6)	7.73 (6; 4',4'') 8.03 (3; 2'') 8.16 (3; 2' oder 2'')	3.17 (1; 5'' oder 5''') <sup>b</sup> 3.20 (1; 3'' oder 3''') <sup>b</sup>	7.93 (3; 6'') 7.99 (3; 6'')

Tab. 1 (Fortsetzung)

	innere Ringe OR *)	ArH	CH <sub>3</sub>	äußere Ringe OR *)	ArH	CH <sub>3</sub>
<b>4 (RSR)-Acetat</b>	8.00 (6; 2,2) 8.07 (6; 4,4)	2.97 (2)	8.26 (6)	7.70 (6; 4'',4''') 8.00 (6; 2'',2''')	3.02 (2; 5'',5''') <sup>b</sup> 3.08 (2; 3'',3''') <sup>b</sup>	8.00 (6)
<b>2-Methyläther</b>				6.19 (6; 4,4) 6.33 (6; 2,2)	3.55 (2; 5,5) <sup>b</sup> 3.62 (2; 3,3) <sup>b</sup>	8.07 (6)
<b>3 (RR)-Methyläther</b>	6.35 (6)	3.46 (1)	8.48 (3)	6.19 (6; 4,4') 6.27 (6; 2,2')	3.53 (2; 5',5') <sup>b</sup> 3.61 (2; 3',3') <sup>b</sup>	7.98 (6)
<b>3 (RS)-Methyläther</b>	6.32 (6)	3.46 (1)	8.47 (3)	6.20 (6; 4',4') 6.27 (6; 2',2')	3.52 (2; 5',5') <sup>b</sup> 3.55 (2; 3',3') <sup>b</sup>	8.07 (6)
<b>4 (RRR)-Methyläther</b>	6.26 (6; 4,4) 6.28 oder 6.38 (6; 2,2)	3.45 (2)	8.40 (6)	6.18 (6; 4'',4''') 6.28 oder 6.38 (6; 2'',2''')	3.49 (2; 5'',5''') <sup>b</sup> 3.58 (2; 3'',3''') <sup>b</sup>	7.97 (6)
<b>4 (RRS)-Methyläther</b>	6.22 (3; 2) 6.25 (6; 4,4) 6.28 oder 6.37 (3; 2)	3.43 (1) 3.45 (1)	8.38 (3) 8.47 (3)	6.18 (6; 4'',4''') 6.27 (3; 2''') 6.28 oder 6.37 (3; 2')	3.51 (2; 5'',5''') <sup>b</sup> 3.55 (2; 3'',3''') <sup>b</sup>	7.96 (3) 8.04 (3)
<b>4 (RSR)-Methyläther</b>	6.23 (6; 4,4) 6.26 oder 6.30 (6; 2,2)	3.47 (2)	8.46 (6)	6.19 (6; 4'',4''') 6.26 oder 6.30 (6; 2'',2''')	3.57 (4)	8.08 (6)

\*) Phenole R=H, Acetate R=COCH<sub>3</sub>, Methyläther R=CH<sub>3</sub>.

a) Vorbereitet durch schwache Kopplung.

b) Dublett mit  $J = 2.2 - 2.5$  Hz.

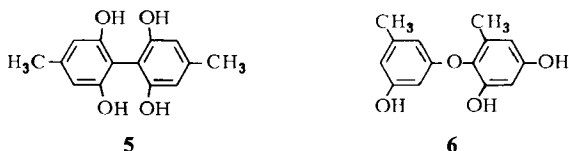
äther (Tab. 1). Daß sie sich nicht in den Verknüpfungsstellen unterscheiden, sondern nur in der Chiralität der Substituenten um die Biphenylverknüpfungsachsen, geht wieder aus Isomerisierungsversuchen hervor. Erhitzt man die Tetrameren **C**, **D** und **E**, jedes für sich kurz auf 250°C, so kann man neben Zersetzungsprodukten chromatographisch deutlich die Bildung der jeweils anderen beiden Isomeren nachweisen. Ohne Zersetzung erfolgt die Isomerisierung der reinen Octamethyläther von **C**, **D** und **E** im Vakuum bei 280°C. Nach 14 h erkennt man im Dünnschichtchromatogramm (Abb. 2), daß sich aus dem Octamethyläther von **C** viel des Octamethyläthers von **D** und wenig des von **E** gebildet hat. Analog liefert der Octamethyläther von **E** viel des von **D** und wenig des von **C**. Die Isomerisierung des Octamethyläthers von **D** führt aber zu gleichen Teilen der Octamethyläther von **C** und **E**. Offenbar lagert sich **C** über **D** in **E** und **E** über **D** in **C** um, während **D** in der Lage ist, sich gleichzeitig in **C** und **E** umzuwandeln. Dieser Befund erlaubt eine Zuordnung eines der Isomeren **C**, **D** und **E** zu den drei diastereomeren Möglichkeiten **4 (RRR)**, **4 (RRS)** und **4 (RSR)**, wenn man annimmt, daß die Rotation der weniger substituierten äußeren Ringe um die Biphenylverknüpfungsachsen *a* und *c* schneller erfolgt, als die der höher substituierten um die mittlere Biphenylbindung *b*. Diese Annahme ist sicher gerechtfertigt, obwohl die Substituenten in *o*-Stellung zur Verknüpfung an allen 3 Biphenylbindungen *a*, *b* und *c* gleich, nämlich je zwei Methyl- und je zwei Hydroxygruppen sind. Erstens ist das Durchdrehen um die beiden äußeren Biphenylbindungen *a* und *c* statistisch doppelt so häufig als an der mittleren Bindung *b*. Zweitens wirkt sich bei den beiden inneren Ringen mit jeweils 5 Substituenten der Stützeffekt (buttressing) der äußeren Ringe mit Sicherheit erschwerend auf das Vorbeidrehen der Methylgruppen an der mittleren Verknüpfungsachse *b* aus. Somit sollte die Isomerisierung bevorzugt durch eine Rotation der äußeren Ringe um die Bindungen *a* und *c* zustande kommen. Das Tetramere **D** muß also die **4 (RRS)** (**SSR**)-Konfiguration besitzen, denn es ist das einzige unter den dreien, das sich gleichschnell in die anderen beiden umwandeln kann. Eine Zuordnung der anderen beiden ist damit jedoch nicht möglich. Diese Zuordnung für **D** läßt sich leicht bestätigen. Oxidiert man optisch reines Dimeres **2 (R)**, so entstehen nur die beiden Tetrameren **C** und **E**, **4 (RRR)** und **4 (RSR)**, vom Isomeren **4 (RRS)**, das auch enantiomeres **2 (S)** zu seiner Bildung auf diesem Wege benötigt, entsteht nur eine chromatographisch kaum erkennbare Spur.

Eine Zuordnung von **C**, **D** und **E** kann wie bei den Trimeren **A** und **B** auch aus der chromatographischen Wanderungsgeschwindigkeit abgeleitet werden, wenn man annimmt, daß die Adsorption am Kieselgel durch die OH-Gruppen besonders groß ist. Beim Isomeren **4 (RRR)** (bzw. **4 (SSS)**) sind an allen 3 Verknüpfungsachsen *a*, *b* und *c* die OH-Gruppen *trans* angeordnet, bei **4 (RRS)** (bzw. **4 (SSR)**) zweimal *trans* und einmal *cis* und bei **4 (RSR)** (bzw. **4 (SRS)**) an allen drei Bindungen *a*, *b* und *c* immer *cis*. Da die  $R_F$ -Werte (Tab. 2) in der Reihenfolge **C**, **D**, **E** abnehmen, sollten diese Diastereomeren die im Formelschema zugeordneten Konfigurationen besitzen. Diese Annahme kann wie bei **3** auch aus den NMR-Daten in Tab. 1 abgeleitet werden und stimmt im Falle **D** mit dem oben gegebenen Konfigurationsbeweis überein. Ein exakter Beweis für die Konfiguration von **C** und **E** soll einer späteren Mitteilung vorbehalten bleiben.



## Spindichte und Verknüpfungsstelle

Die genaue Konstitutionsermittlung der trimeren und tetrameren Verknüpfungsprodukte bei der Phenoloxidation des Orcins war notwendig, um sicher zu sein, daß hierbei nur die *o*-Stellungen zu den Methylgruppen angegriffen werden. In allen aufgeklärten Verbindungen sind es 14 solche Verknüpfungen, und es konnte kein Produkt gefunden werden, in dem eine *p*-Stellung substituiert worden ist oder eine Verknüpfung über den Sauerstoff stattgefunden hat. Zum chromatographischen Vergleich standen das *p,p'*-Dimere **5** und der Äther **6** zur Verfügung. Diese Verbindungen konnten im Oxidationsgemisch des Orcins (**1**) auch in Spuren nicht nachgewiesen werden. Daraus läßt sich ein Argument für den Reaktionsmechanismus ableiten.



Bei der elektrophilen Substitution des Orcins mit Salpetersäure<sup>8)</sup>, den Halogenen und bei der Azokupplung<sup>9)</sup> wird bevorzugt die gleiche Position am Ring angegriffen wie bei der Phenoloxidation, man findet jedoch auch deutliche Mengen des symmetrischen Isomeren ( $NO_2$  7–14%), oder bei der Zweitsubstitution tritt der Substituent zwischen die OH-Gruppen. Wenn bei der Phenoloxidation das zuerst gebildete Radikal rasch zum Kation weiteroxidiert würde, und dieses elektrophil ein Orcinmolekül oder dessen Anion angreifen würde, dann sollte man zumindest in geringer Menge auch *p*-verknüpfte Dimere, Trimere oder Tetramere finden, und das ist nach den hier beschriebenen Bemühungen nicht der Fall.

Nachdem *Pummerer* zuerst einen Radikalmechanismus für die Bildung dimerer Produkte bei der Phenoloxidation vorgeschlagen hatte, blieb dieses Konzept lange Zeit eine fruchtbare Grundlage für die spätere Entwicklung<sup>10)</sup>. In neuerer Zeit sind wiederholt mit mehr oder weniger guten Argumenten Phenoxy-Kationen für den verknüpfenden Reaktionsschritt verantwortlich gemacht worden<sup>11)</sup>. Unter speziellen Bedingungen, z. B. bei der elektrochemischen Oxidation in nichtwäßrigen Systemen, kann das durchaus zutreffen<sup>12)</sup>.

Die Ergebnisse dieser Arbeit sprechen dafür, daß bei der Oxidation von Orcin mit  $K_3[Fe(CN)_6]$  in alkalischer Lösung keine Kationen, sondern Phenoxy-Radikale  $I^{\bullet}$  die Verknüpfung eingehen. Diese lassen sich auch während der Oxidation im Strömungsrohr an Hand des ESR-Spektrums nachweisen. Mit 0.06 M Lösung von **1** und 0.01 M  $K_3[Fe(CN)_6]$  erkennt man das ESR-Signal des Orcinradikals **1**<sup>•</sup> (Abb. 3a), das rasch verschwindet und in den Kopplungskonstanten mit den bereits von *Stone*

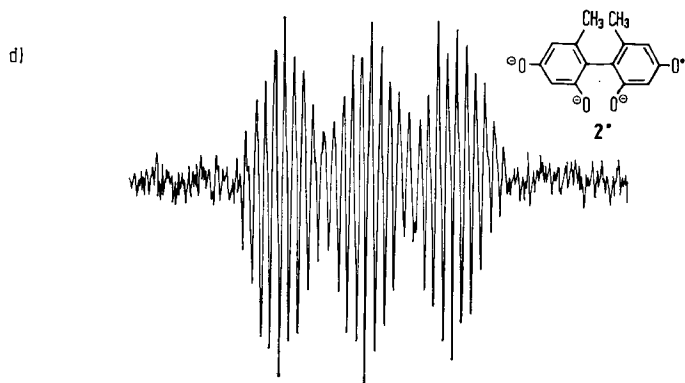
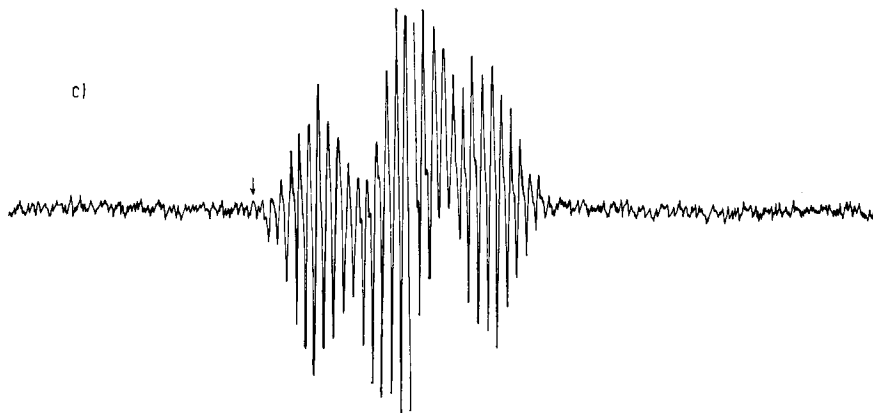
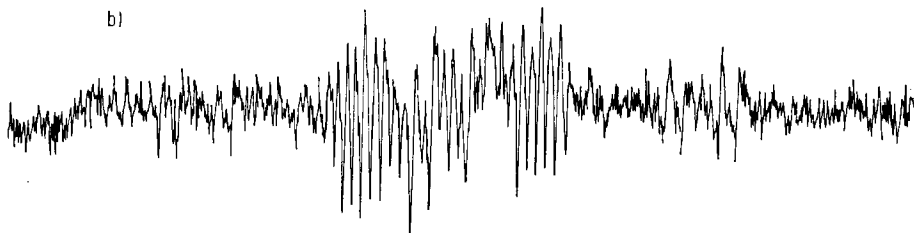
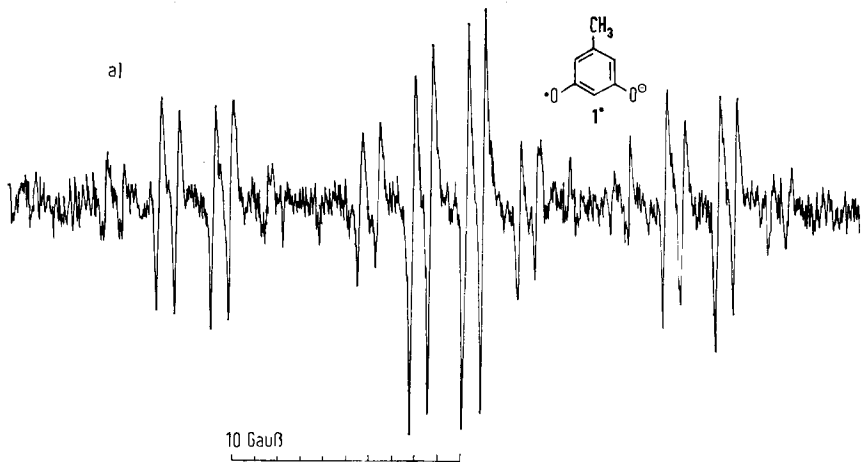
<sup>8)</sup> *H. Musso und H. Beeken*, Chem. Ber. **92**, 1416 (1959).

<sup>9)</sup> *H. Musso und U. I. Záhorszky*, Chem. Ber. **98**, 3964 (1965); *H. Beeken*, Dissertation Univ. Göttingen 1958.

<sup>10)</sup> *H. Erdtman und C. A. Wachtmeister*, Festschrift Arthur Stoll, S. 114, Birkhäuser, Basel 1957; *D. H. R. Barton und T. Cohen*, ebenda S. 117.

<sup>11)</sup> *W. A. Waters*, J. Chem. Soc. **B** 1971, 2027; dazu auch *D. G. Hewitt*, ebenda **C** 1971, 1750.

<sup>12)</sup> *A. Rónlán*, Chem. Commun. **1971**, 1643; *A. Rónlán und V. D. Parker*, J. Chem. Soc. **C** 1971, 3214.



und Waters<sup>13)</sup> gemessenen übereinstimmt. Mit steigender Konzentration des Oxidationsmittels und der Base wird dieses Spektrum unter sonst gleichen Bedingungen von dem eines Folgeproduktes überlagert (Abb. 3b), das mit 0.04 M  $K_3[Fe(CN)_6]$  und 0.4 M KOH weitgehend demjenigen entspricht, daß man bei der Oxidation des Dimeren 2 erhält (Abb. 3c und d). Die Unterschiede kommen durch die verschiedene Konzentration und Anwesenheit eines großen 1-Überschusses zustande, was z. B. die Lebensdauer und den intermolekularen Elektronenaustausch beeinflusst. Das Spektrum des Radikals von 2 läßt sich mit den Kopplungskonstanten  $a_{H5} = 3.8$ ;  $a_{CH_3} = 0.8$  und  $a_{H3} = 0.4$  G deuten.

Die für das Orcinradikal 1\* gefundenen und an der Formel vermerkten Kopplungskonstanten mit den Wasserstoffkernen sind ein relatives Maß für die Spindichte des ungepaarten Elektrons an den C-Atomen, die für die Verknüpfung in Frage kommen. Die beiden konkurrierenden Ringpositionen stehen also im Verhältnis 28:1. Wenn man sterische Faktoren nicht beachtet und für die Verknüpfung ein bimolekulares Geschwindigkeitsgesetz annimmt, so erhält man folgende Verhältniszahlen für die 3 Möglichkeiten:  $o, o' = 784$ ,  $o, p' = 28$ ,  $p, p' = 1$ .

Es sei erwähnt, daß eine einfache *Hückel*-Rechnung<sup>14)</sup> für das Orcinradikalanion 1\* die Verteilung des ungepaarten Elektrons qualitativ richtig wiedergibt; für die 4- und 6-Position werden Spindichten von 0.22 und für die 2-Position von 0.035 ermittelt. Dieses Verhältnis von 12.6:1 ist also um den Faktor 2.2 kleiner, als das aus dem ESR-Spektrum entnommene.

Diese sehr grobe Betrachtung zeigt, daß bei der Verknüpfung von zwei Orcinradikalen die *o*-Stellung sehr stark bevorzugt werden sollte. Da keine andere Verknüpfung experimentell festgestellt werden konnte, obwohl danach gesucht wurde, erscheint der Radikalmechanismus für diesen Fall als attraktivste der Möglichkeiten für den Verknüpfungsmechanismus.

Hiergegen kann man einwenden, daß die Bildung dimerer Produkte durch Vereinigung zweier Radikale bei der Phenoloxidation je in zwei Schritten erfolgt, von denen der erste, die Verknüpfung zweier Radikale, zwar bimolekular aber mit sehr geringer Aktivierungsenergie und deshalb sehr rasch und vielleicht reversibel erfolgen sollte<sup>15)</sup>. Wenn der zweite Schritt, die Protonenabspaltung, langsamer und geschwindigkeitsbestimmend wäre, so hätte die erste Stufe nicht unbedingt einen Einfluß auf das Produktverhältnis konkurrierender Positionen bei der Verknüpfung.

Es ist aber nicht einzusehen, daß die hier in Frage kommenden *o*- und *p*-Stellungen sich in der Geschwindigkeit des zweiten Schrittes prinzipiell unterscheiden sollten. Versuche, die Frage mit Hilfe des kinetischen Isotopeneffektes bei der Protonenabspaltung zu klären, werden in Angriff genommen.

<sup>13)</sup> T. J. Stone und W. A. Waters, J. Chem. Soc. **1964**, 4302.

<sup>14)</sup> Herrn Prof. Dr. H. Volz danke ich für die Rechnungen und die Mitteilung der noch nicht publizierten Ergebnisse.

<sup>15)</sup> L. R. Mahoney und S. A. Weiner, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 585, 1412 (1972).

---

Abb. 3. ESR-Spektren im Strömungsrohr vereinigter Lösungen von Orcin (I) 0.06 M mit a)  $K_3[Fe(CN)_6]$  0.010, KOH 0.10 M; b) 0.015, 0.15 M; c) 0.04, 0.4 M; d) Dimeres 2  $3.0 \times 10^{-3}$  M,  $K_3[Fe(CN)_6]$   $0.75 \times 10^{-3}$ , KOH 0.10 M

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

Schmp. wurden auf dem Kofler-Heiztischmikroskop bestimmt und sind nicht korrigiert. IR in KBr: Perkin-Elmer 421; NMR: Varian A-60 A, TMS als interner Standard; MS: Varian CH 5; ESR: Varian E 4.

Dünnschichtchromatogramme wurden mit Kieselgel G von Merck angefertigt mit Fließmittel A) Essigester/Chloroform/Eisessig (55:40:0.5) und B) Essigester/Chloroform/Eisessig (80:20:0.75). Für die Säulenchromatographie diente  $\text{SiO}_2$  Merck <0.08 mm und neutrales  $\text{Al}_2\text{O}_3$  von Woelm, Aktivität I.

Die wäßrigen Lösungen wurden vor der Oxidation durch Auskochen und Spülen mit  $\text{N}_2$  weitgehend von  $\text{O}_2$  befreit, Lösungen wurden über wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, Lösungsmittel über Molekularsieb C 4 Å und 3 Å. Lösungen wurden i. Vak. am Rotationsverdampfer eingengt bzw. abgedampft.

*Oxidation von Orcin (1) zu 2, 3 und 4:*  $\text{O}_2$ -freie Lösungen von 16.45 g (0.05 mol) Kaliumhexacyanoferrat(III) und 20.0 g Natriumhydroxid in 2.0 Liter Wasser sowie 19.88 g (0.14 mol) Orcinhydrat (1) in 2.0 Liter Wasser wurden in der Mischkammer eines Varian E 249-Strömungssystems gemischt und durch ein Ausflußrohr (130 × 0.6 cm) mit der Geschwindigkeit von 3.5 ml/s in eine Lösung von überschüssigem Natriumhydrogensulfit (52.0 g in 1 Liter Wasser) eingerührt. Die Lösung wurde i. Vak. auf ca. 0.5 Liter eingengt, mit KCl gesättigt und erschöpfend mit Essigester extrahiert. Der Abdampfrückstand des Extraktes, eine braune zähe Masse, wurde in Äther mit 80 g  $\text{SiO}_2$  verrührt, der Äther abgezogen und der Rückstand mit Benzol auf eine 25 × 3.5-cm- $\text{SiO}_2$ -Säule aufgetragen.

Beim Nachwaschen mit Benzol wurde die Hauptmenge des Ausgangsmaterials 1 eluiert, mit Benzol/Äther (95:5) restliches 1 und das Dimere 2. Umkristallisieren aus Äther lieferte reines 2, 1 verblieb in der Mutterlauge. Insgesamt wurden 12.49 g (72%) 1 zurückgewonnen. Anschließend wurden die übrigen Produkte in der angegebenen Folge isoliert.

*2,4,2',4'-Tetrahydroxy-6,6'-dimethylbiphenyl (2):* Mit Benzol/Äther (95:5 bis 70:30) ließen sich 2 und bereits kleine Mengen 3 eluieren. Fraktionierte Kristallisation aus Äther ergab reines 2, die Mutterlaugen wurden erneut chromatographiert. Insgesamt wurden 1.63 g (35%) 2 vom Schmp. 238.5–239°C (Äther) (Lit.<sup>6)</sup>: 237–239°C) erhalten; Tetramethyläther Schmp. 107.5–109°C (Lit.<sup>6)</sup>: 103–104°C); im IR-Spektrum übereinstimmend mit authent. Proben.

*Racem. 2,4,2',4',2'',4''-Hexahydroxy-6,6',6''-trimethyl-m-terphenyl, Trimeres A, 3 (RR) (SS):* Benzol/Äther (70:30 bis 50:50) eluierte das Trimere A und bereits steigende Mengen des Tetrameren C. Fraktionierte Kristallisation aus Äther und Essigester sowie erneute Chromatographie ergaben 147 mg (5%) blaß bräunliche Kristalle vom Schmp. 303–310°C (Zers.), zur Analyse wurde bei 130°C i. Hochvak. getrocknet.

IR: 3533, 3400 br, 1584, 1450, 1320, 1251, 1188, 1134, 1042, 980, 828  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_6$  (368.4) Ber. C 68.47 H 5.47 Gef. C 68.11 H 5.58 Mol.-Masse 368 (MS)

*A-Hexaacetat:* Eine Lösung von 57 mg 3 in 0.2 ml Pyridin wurde mit 100 mg wasserfreiem Natriumacetat und 5 ml Acetanhydrid versetzt und bei Raumtemp. stehengelassen. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man 81 mg zähes Material, das aus Essigester 49 mg (59%) farblose feine Nadeln vom Schmp. 198–200°C ergab.

IR: kein OH, 2935 (CH), 1765  $cm^{-1}$  (CO). — MS: *m/e* (rel. Int.) 620 ( $M^+$ , 6), 578 (—  $CH_2CO$ , 35), 536 (—  $CH_2CO$ , 100), 494 (—  $CH_2CO$ , 52), 452 (—  $CH_2CO$ , 28), 410 (—  $CH_2CO$ , 17), 368 (—  $CH_2CO$ , 28) ....

$C_{33}H_{32}O_{12}$  (620.6) Ber. C 63.87 H 5.20 Gef. C 63.70 H 5.04

**A-Hexamethyläther:** 77 mg A, 0.5 ml Dimethylsulfat und 1.0 g wasserfreies Kaliumcarbonat wurden in 6 ml Aceton unter  $N_2$  18 h unter Rückfluß gekocht. Verdünnen mit Wasser und übliche Aufarbeitung ergaben 78 mg Rohprodukt, das aus Methanol 47 mg (41 %) farblose Platten vom Schmp. 157–158°C lieferte.

IR: kein OH, 2992, 2935, 2833, 1600, 1572, 1454.... $cm^{-1}$ .

$C_{27}H_{32}O_6$  (452.5) Ber. C 71.66 H 7.13 Gef. C 71.83 H 7.15 Mol.-Masse 452 (MS)

**meso-2,4,2',4',2'',4''-Hexahydroxy-6,6',6''-trimethyl-m-terphenyl, Trimeres B, 3 (RS):** Die mit Benzol/Äther (50:50 bis 15:85) erhaltenen Fraktionen enthielten das Tetramere C, steigende Mengen des Trimeren B und bereits das Tetramere D. B und D ließen sich auch dünnstichtchromatographisch nicht eindeutig trennen. Die C enthaltenden Fraktionen lieferten bei der fraktionierten Kristallisation aus Essigester diese Verbindung zuerst. Die Trennung von B und D wurde erreicht, indem Essigesterlösungen, die B im Überschuß enthielten, nur B und nicht D ausschieden. Zwischenfraktionen wurden erneut chromatographiert, um C abzutrennen und B anzureichern. Insgesamt wurden 610 mg (13 %) B als farblose Nadeln aus Essigester isoliert; Schmp. > 350°C (Zers. und Umwandlung in A bereits ab 310°C). Auch bei der Sublimation i. Hochvak. bei 200°C wurde B verunreinigt mit A erhalten. Zur Analyse trocknete man bei 130°C i. Hochvak.

IR: 3480 Sch, 3380 br, 2925, 1597, 1460, 1425, 1350 Sch, 1327, 1305, 1255, 1243, 1149, 1040, 987, 971 Sch, 831  $cm^{-1}$ .

$C_{21}H_{20}O_6$  (368.4) Ber. C 68.47 H 5.47 Gef. C 68.25 H 5.88 Mol.-Masse 368 (MS)

**B-Hexaacetat:** 70 mg B ergaben wie bei A 38 mg (32 %) farblose Nadeln aus Chloroform, Schmp. 216–218°C.

IR: kein OH, 2928 (CH), 1765  $cm^{-1}$  (CO). — MS: *m/e* (rel. Int.) 620 ( $M^+$ , 7), 578 (—  $CH_2CO$ , 38), 536 (—  $CH_2CO$ , 100), 494 (—  $CH_2CO$ , 67), 452 (—  $CH_2CO$ , 45), 410 (—  $CH_2CO$ , 26), 368 (—  $CH_2CO$ , 39)...

$C_{33}H_{32}O_{12}$  (620.6) Ber. C 63.87 H 5.20 Gef. C 63.62 H 5.12

**B-Hexamethyläther:** 112 mg B lieferten wie bei A 40 mg (29 %) farblose Rhomben aus Benzol, Schmp. 168.5–169.5°C.

IR: kein OH, 3000, 2935, 2838, 1601, 1580, 1455.... $cm^{-1}$ .

$C_{27}H_{32}O_6$  (452.5) Ber. C 71.66 H 7.13 Gef. C 71.95 H 7.22

**2,4,2',4',2'',4''-Octahydroxy-6,6',6''-tetramethyl-m,m-quaterphenyl, Tetrameres C, 4 (RRR) (SSS):** Die bei B beschriebenen C-haltigen Fraktionen der chromatographischen Trennung ergaben bei der fraktionierten Kristallisation aus Essigester 52 mg (1.2 %) recht reines C. Verlustreiche Kristallisation aus Aceton ergab 12 mg hellbraune Prismen vom Schmp. 303–310°C. Zur Analyse wurde bei 130°C i. Hochvak. getrocknet.

IR: 3505, 3250 br, 2918, 2858, 1590, 1450, 1420, 1379, 1320, 1262, 1208, 1143, 1040, 985, 830, 718  $cm^{-1}$ .

$C_{28}H_{26}O_8$  (490.5) Ber. C 68.56 H 5.34 Gef. C 68.10 H 5.53 Mol.-Masse 490 (MS)

**C-Octaacetat:** Wie üblich erhielt man 28 % Ausbeute an farblosen Nadeln vom Schmp. 217–219°C (Essigester).

IR: kein OH, 2934 (CH), 1768  $\text{cm}^{-1}$  (CO). — MS: *m/e* (rel. Int.) 826 ( $\text{M}^+$ , 6), 784 (—  $\text{CH}_2\text{CO}$ , 54), 742 (—  $\text{CH}_2\text{CO}$ , 93), 700 (—  $\text{CH}_2\text{CO}$ , 100), 658 (—  $\text{CH}_2\text{CO}$ , 41), 616 (—  $\text{CH}_2\text{CO}$ , 22), 574 (—  $\text{CH}_2\text{CO}$ , 19), 532 (—  $\text{CH}_2\text{CO}$ , 16), 490 (—  $\text{CH}_2\text{CO}$ , 19),....

$\text{C}_{44}\text{H}_{42}\text{O}_{16}$  (826.8) Ber. C 63.92 H 5.10 Gef. C 63.88 H 4.95

**C-Octamethyläther**: 102 mg C lieferten wie üblich 115 mg bräunliches Rohprodukt, das nach Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Benzol 63 mg (48%) farblose Nadeln vom Schmp. 183—185°C (Benzol) ergab.

IR: kein OH, 2993, 2939, 2834, 1581, 1460.... $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{O}_8$  (602.6) Ber. C 71.74 H 7.02 Gef. C 72.02 H 6.96 Mol.-Masse 602 (MS)

**Tetrameres D, 4 (RRS) (SSR)**: Die Mutterlaugenfraktionen des Trimeren **B** wurden erneut an  $\text{SiO}_2$  chromatographiert und ergaben 40 mg (0.8%) eines braunen, chromatographisch nicht ganz reinen Produktes, das nicht kristallisiert werden konnte, Schmp. 185—205°C. Es lieferte jedoch ein kristallisiertes Octaacetat und einen kristallisierten Octamethyläther. Eine kristallisierte Probe wurde weiter unten bei der Hydrolyse des **E**-Octaacetats erhalten, Schmp. 197—205°C (Essigester).

IR: 3420 br, 2950, 2918, 1582, 1453, 1313, 1200, 1138, 1045, 980, 828  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_8$  (490.5) Mol.-Masse 490 (MS)

**D-Octaacetat**: 40 mg D ergaben wie üblich 23 mg (36%) farblose Prismen aus Essigester vom Schmp. 262—265°C.

IR: kein OH, 1760  $\text{cm}^{-1}$  (CO). — MS: *m/e* (rel. Int.) 826 ( $\text{M}^+$ , 11), 784 (—  $\text{CH}_2\text{CO}$ , 51), 742 (—  $\text{CH}_2\text{CO}$ , 86), 700 (—  $\text{CH}_2\text{CO}$ , 100), 658 (—  $\text{CH}_2\text{CO}$ , 51), 616 (—  $\text{CH}_2\text{CO}$ , 31), 574 (—  $\text{CH}_2\text{CO}$ , 24), 532 (—  $\text{CH}_2\text{CO}$ , 24), 490 (—  $\text{CH}_2\text{CO}$ , 24)...

$\text{C}_{44}\text{H}_{42}\text{O}_{16}$  (826.8) Ber. C 63.92 H 5.10 Gef. C 63.80 H 5.22

**D-Octamethyläther**: 100 mg rohes D ergaben wie üblich 80 mg, die an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Benzol chromatographiert wurden. Die Hauptfraktion lieferte aus Methanol 30 mg (24%) farblose Prismen vom Schmp. 193—196°C.

$\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{O}_8$  (602.6) Ber. C 71.74 H 7.02 Gef. C 72.05 H 7.16 Mol.-Masse 602 (MS)

**Tetrameres E, 4 (RSR) (SRS)**: Nach den **D**-haltigen Fraktionen, die mit Benzol/Äther (15:85) eluiert wurden, erhöhte man den Äthergehalt im Elutionsmittel kontinuierlich auf 100%, wobei **E** von der Säule gewaschen wurde. Erneute Chromatographie und Einengen der Essigesterlösung ergaben 490 mg (10%) braune Kristalle, die nicht analysenrein erhalten werden konnten. Deshalb wurde zunächst acetyliert und methyliert.

**E-Octaacetat**: 180 mg E lieferten wie üblich 42 mg (22%) farblose Platten vom Schmp. 273—276°C (Essigester).

IR: kein OH, 2929 (CH), 1769  $\text{cm}^{-1}$  (CO). — MS: *m/e* (rel. Int.) 826 ( $\text{M}^+$ , 7), 784 (—  $\text{CH}_2\text{CO}$ , 50), 742 (—  $\text{CH}_2\text{CO}$ , 79), 700 (—  $\text{CH}_2\text{CO}$ , 100), 658 (—  $\text{CH}_2\text{CO}$ , 54), 616 (—  $\text{CH}_2\text{CO}$ , 49), 574 (—  $\text{CH}_2\text{CO}$ , 28), 532 (—  $\text{CH}_2\text{CO}$ , 23), 490 (—  $\text{CH}_2\text{CO}$ , 27)....

$\text{C}_{44}\text{H}_{42}\text{O}_{16}$  (826.8) Ber. C 63.92 H 5.10 Gef. C 63.84 H 5.12

**E-Octamethyläther**: 100 mg E ergaben wie üblich aus Methanol 34 mg (28%) farblose Nadeln vom Schmp. 228—231°C.

IR: kein OH, 2993, 2940, 2834, 1600, 1579.... $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{O}_8$  (602.6) Ber. C 71.74 H 7.02 Gef. C 71.99 H 7.07 Mol.-Masse 602 (MS)

*Hydrolyse des E-Octaacetates:* 235 mg E-Octaacetat, das nach dem Dünnschichtchromatogramm (Essigester) kein C- und D-Acetat enthielt, wurden unter  $N_2$  in 25 ml  $H_2O$  und 10 ml Methanol mit 800 mg KOH 24 h rückfließend gekocht. Das Rohprodukt (147 mg) wurde wie das Tetramere E chromatographiert und lieferte 2 mg C, 45 mg (32%) D und 81 mg (58%) E. Proben jeder Zone wurden wieder acetyliert und die Octaacetate an Hand der  $R_F$ -Werte und IR-Spektren mit authent. Proben identifiziert. Das reine Tetramere E kristallisiert aus Essigester beim Einengen in kleinen Prismen vom Schmp. 293–295°C (Zers.). Zur Analyse wurde bei 130°C i. Hochvak. getrocknet.

IR: 3420 br, 2923, 1590, 1457, 1428, 1319, 1240, 1210, 1143, 1055, 986, 838  $cm^{-1}$ .

$C_{28}H_{26}O_8$  (490.5) Ber. C 68.56 H 5.34 Gef. C 68.43 H 5.31 Mol.-Masse 490 (MS)

Erhöht man bei der Chromatographie der Oxidationsprodukte von **1** im Elutionsmittel Äther/Essigester die Konzentration des Essigesters von 0 auf 15%, so wird noch etwas eluiert, das bei der eben beschriebenen Aufarbeitung mit hinzugenommen wurde. Die folgenden Fraktionen enthielten höhere polymere Substanzen und Spuren aller bisher beschriebenen Oligomeren von **1** sowie Spuren von **1**.

Ein zweiter Ansatz mit 5.68 g **1** und 13.16 g  $K_3[Fe(CN)_6]$  in 4 Liter  $H_2O$  lieferte analog 1.21 g (41%) **2** und 2.26 g (40%) **1** zurück.

*Oxidation des Dimeren 2:* Lösungen von 3.20 g (0.013 mol) **2** in 4 Liter luftfreiem  $H_2O$  und 4.28 g (0.013 mol)  $K_3[Fe(CN)_6]$  und 6.2 g KOH (0.16 mol) in 4 Liter luftfreiem  $H_2O$  wurden wie bei der Oxidation von **1** vereinigt und in Sulfitlösung aufgefangen. Das Rohprodukt (2.90 g) trennte man analog durch Chromatographie an  $SiO_2$  (Säule  $20 \times 2.5$  cm). Dabei wurden erhalten: 850 mg **2** (27% zurückgewonnen), 332 mg (14%) kristallisiertes Tetrameres C, 206 mg (9%) Tetrameres D als braune Masse und 633 mg (27%) kristallisiertes Tetrameres E. Die Identifizierung mit den Tetrameren aus der Oxidation von **1** erfolgte an Hand der  $R_F$ -Werte im Dünnschichtchromatogramm sowie der IR- und NMR-Spektren, ferner an den gleichen Daten der aus allen bereiteten Octaacetate.

*Oxidation von optisch aktivem 2 (R):* Lösungen von 17 mg **2 (R)** ( $[\alpha]_D^{20} = +41.6^\circ$ ,  $c = 0.024$  in Äthanol) und 21 mg NaOH in 17 ml  $H_2O$  sowie 14 mg  $K_3[Fe(CN)_6]$  in 17 ml  $H_2O$  wurden wie oben in der Strömungsapparatur vereinigt und aufgearbeitet. Der Rückstand aus dem Essigesterextrakt wurde als 10proz. Lösung in Essigester auf Dünnschichtplatten aufgetragen und im Fließmittel B) chromatographiert. Die Zonen wurden herausgekratzt und eluiert. Dabei wurden im Vergleich zu einem Parallelversuch mit *racem.* **2 (R)** (S) folgende Ausbeuten erhalten:

	(+) <b>2 (R)</b>	Ausbeuten in % aus <i>racem.</i> <b>2 (R)</b> (S)
<b>2</b> zurück	24.0	31.0
<b>C, 4 (RRR)</b>	41.0 + ca. 40% <b>2</b>	24.0
<b>D, 4 (RRS)</b>	0.6	10.5
<b>E, 4 (RSR)</b>	19.4	17.5
höhere Polymere	15.0	15.0

Im normalen DC war an der Stelle des Isomeren D nur eine eben erkennbare Spur in der Jodkammer nachweisbar (Abb. 2).

#### Thermische Isomerisierungen

a) Proben um ca. 0.5 mg wurden zwischen Objektträgern im Schmelzpunktapparat auf 305–310°C wenige min erhitzt, wobei sie sich dunkelbraun färbten und z. T. zersetzten. Anschließend wurden sie im Dünnschichtchromatogramm in den Fließmitteln A) und B) untersucht.

Tab. 2.  $R_F$ -Werte im Dünnschichtchromatogramm

	A) Essigester 55		B) 80
	Chloroform 45	Eisessig 0.5	20 0.75
Orcin <b>(1)</b>	0.45		0.60
<i>p,p'</i> -Dimeres <b>5</b>	0.45		0.63
dimerer Äther <b>6</b>	0.45		0.65
<i>o,o'</i> -Dimeres <b>2 (R) (S)</b>	0.25		0.55
<i>racem.</i> Trimeres <b>A, 3 (RR) (SS)</b>	0.16		0.50
<i>meso</i> -Trimeres <b>B, 3 (RS)</b>	0.08		0.40
Tetrameres <b>C, 4 (RRR) (SSS)</b>	0.13		0.49
Tetrameres <b>D, 4 (RRS) (SSR)</b>	0.05		0.37
Tetrameres <b>E, 4 (RSR) (SRS)</b>	0.01		0.21

b) Proben von 1 mg der Methyläther von **A, B, C, D** und **E** wurden i. Hochvak. in kleinen Ampullen abgeschmolzen und diese 14 h auf 280°C erhitzt. Der nicht verfärbte Inhalt wurde anschließend dünn-schichtchromatographisch im Fließmittel A) analysiert (Abb. 2).

*Racematspaltung des Trimeren A (3 (RR))*: Eine Lösung von 50 mg **A** in 1.0 ml 0.2 M Phosphatpuffer pH 9.0 und 1.0 ml 0.2 M Phosphatpuffer pH 7.0 wurde auf eine 128 × 2-cm-Säule aus Kartoffelstärke gegeben und mit pH 7.0-Puffer nachgewaschen. Es wurden Fraktionen von 10 ml aufgefangen und von diesen der Substanzgehalt durch DC und die optischen Drehungen bestimmt.

(-) **3A**: Aus den Fraktionen 29–34 wurden 20 mg hellbrauner Lack isoliert, der aus Äther 14 mg bräunliche Kristalle mit  $[\alpha]_D^{20} = -63^\circ$  ergab; nochmaliges Umkristallisieren lieferte 8 mg mit  $[\alpha]_D^{20} = -64^\circ$  ( $c = 0.02$ ), Schmp. 300–302°C (Zers.).

(+) **3A**: Die Fraktionen 41–53 enthielten 19.1 mg Rohprodukt, von denen aus Äther 14.5 mg kristallisierten:  $[\alpha]_D^{20} = +60^\circ$ ; nach erneutem Umkristallisieren aus Äther 8 mg mit  $[\alpha]_D^{20} = +63^\circ$ , Schmp. 300–302°C (Zers.).

Die IR-Spektren der Enantiomeren waren deckungsgleich und unterschieden sich von dem des Racemates geringfügig in der Wellenzahl einiger Banden.

[204/74]