

Antagonismus zwischen fester Oberfläche und Lösung um die Substanzen sich einstellt, an welchem Wettstreit nur Teile der Oberfläche, die aktivsten, teilnehmen. Denn es handelt sich hier um eine mehr oder minder erzwungene Besetzung der ganzen Oberfläche durch die Ausbreitung. Ebenfalls ist sie frei von der Kapillarkondensation, welche bei der Gasabsorptionsmethode bei tiefen Temperaturen leicht zu zu hohen Werten für die Oberflächen führen kann. Die Methode erscheint anwendbar nicht nur auf unterkühlte Schmelzen, sondern auch auf übersättigte Lösungen, wodurch ihr Anwendungsbereich wesentlich erweitert wird.

#### Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, dass bei der Ausbreitung organischer Substanzen auf der Oberfläche fein verteilter fester Stoffe eine kritische Belegungsdichte  $B_k$  existiert, oberhalb welcher die Mischungen als Wachstumskeime für die unterkühlten Schmelzen der ausgebreiteten Substanzen wirken können. Dieser Umstand kann zur Berechnung der inneren spezifischen Oberfläche von Pulvern benutzt werden. In vielen Fällen zeigt sich überdies, dass die Anzahl der Mole bei den kritischen Belegungsdichten sich umgekehrt verhalten, wie die Flächeninhalte der Molekeln. Diese Tatsache kann zur Ermittlung von unbekanntem Flächeninhalten von Molekeln benutzt werden.

Zürich 6, Vogelsangstr. 5.

---

### 35. Über eine stufenweise Reduktion des Purpurogallintetramethyläthers

von A. Eschenmoser und H. H. Rennhard.

(15. XII. 52.)

Nach *H. Rapoport & J. E. Champion*<sup>1)</sup> ist das 2',3',4'-Trimethoxybenzo-cyclohepten-on-(4) (VII) möglicherweise ein geeignetes Ausgangsmaterial für die Synthese von Abbauprodukten des Colchicins und verwandter Verbindungen. Die genannten Autoren haben auch erstmals ein Herstellungsverfahren beschrieben, wonach diese Verbindung aus 2,3,4-Trimethoxy-benzaldehyd bereitet werden kann. Im folgenden berichten wir über eine Methode, welche die Herstellung des Ketons VII aus Purpurogallin erlaubt, das seinerseits bekanntlich durch Oxydation von Pyrogallol leicht zugänglich ist<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> *H. Rapoport & J. E. Champion*, Am. Soc. **73**, 2239 (1951).

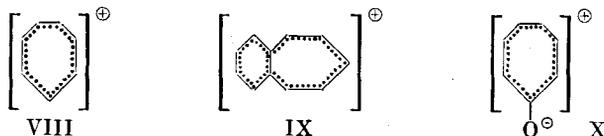
<sup>2)</sup> Vgl. z. B. *T. W. Evans & W. M. Dehn*, Am. Soc. **52**, 3647 (1930).



lässt sich aus dem Gemisch der Reaktionsprodukte durch Destillation im Hochvakuum in 54-proz. Ausbeute (bezogen auf II) eine kristallisierte Verbindung der Bruttoformel  $C_{14}H_{16}O_4$  abtrennen, welcher auf Grund ihrer Eigenschaften und der Überführbarkeit in VII (vgl. unten) die Konstitution VI zuzuschreiben ist.

Die Erklärung für diese Befunde kann folgendermassen gegeben werden: Die Carbonylgruppe von II wird durch Lithiumaluminiumhydrid zur Hydroxylgruppe reduziert<sup>1)</sup>, wobei letztere bei der Behandlung mit Schwefelsäure zusammen mit einem Proton als  $H_2O$  austritt<sup>2)</sup>. Dadurch entsteht das mesomere Kation IV, von welchem wir annehmen, dass es als solches in der sauren, wässrigen Lösung stabil und für die rote Farbe verantwortlich ist. Bei der nachfolgenden Reduktion von IV mit Zink wird wohl primär das entsprechende mesomere Radikal gebildet, das einerseits dimerisieren (vgl. Anmerkung 4), Seite 291), andererseits atomaren Wasserstoff addieren kann. Im letzteren Falle entsteht ein 2',3',4',4'-Tetramethoxybenzocycloheptatrien, in welchem anschliessend die im 7-Ring sich befindliche Enoläthergruppierung hydrolysiert wird<sup>3)</sup>.

In der Literatur ist auf Grund theoretischer Betrachtungen schon verschiedentlich darauf hingewiesen worden, dass Kationen des Typus VIII und IX besonders grosse Delokalisierungsenergien des  $\pi$ -Elektronensystems aufweisen müssen<sup>4)</sup>.



<sup>1)</sup> Vgl. den Verlauf der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid bei Enoläthern von  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen (*R. L. Frank, H. K. Hall, jr., Am. Soc. 72, 1645 (1950); P. Seifert, H. Schinz, Helv. 34, 728 (1951); J. P. Blanchard & H. L. Goering, Am. Soc. 73, 5863 (1951); H. Conroy, Am. Soc. 74, 3046 (1952); R. B. Woodward, F. Sondheimer, D. Taub, K. Heuster, W. M. McLamore, Am. Soc. 74, 4223 (1952)*).

<sup>2)</sup> Bei der Aufarbeitung mit Wasser bleibt die wässrige (alkalische) Phase farblos und das Reduktionsprodukt findet sich quantitativ in der ätherischen Lösung. Daraus ist in guter Ausbeute der kristallisierte Alkohol III ( $C_{15}H_{18}O_5$ ; Smp. 88°) isolierbar (Versuche von *W. Schaeppi*). Über Eigenschaften und verschiedene Umwandlungen dieser Verbindung werden wir später berichten.

<sup>3)</sup> Es wäre noch die Möglichkeit zu diskutieren, dass die Hydrolyse der 4ständigen Methoxygruppierung z. T. bereits vor der Reduktion mit Zink erfolgt, d. h. dass in der sauren Lösung das Kation IV in V übergeht. Es darf angenommen werden, dass eine solche Hydrolyse über einen Zwischenzustand verläuft, in welchem das mesomere Doppelbindungssystem sich in der energiereichen, orthoehinoiden Grenzform befindet. Diese Auffassung führt zur Annahme, dass eine solche Umwandlung eher schwer erfolgt (vgl. einerseits die Isolierung einer dimeren Verbindung  $C_{30}H_{34}O_8$ , andererseits die relative Stabilität des  $\beta$ ,  $\gamma$ -Benzotropolon-methyläthers gegen saure Hydrolyse; *D. S. Tarbell & J. C. Bill, Am. Soc. 74, 1234 (1952)*).

<sup>4)</sup> *E. Hückel, Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen*; Berlin 1938, S. 71—85; *H. J. Dauben, jr. & H. J. Ringold, Am. Soc. 73, 876 (1951)*; *W. v. E. Doering & F. L. Detert, Am. Soc. 73, 876 (1951)*; *J. D. Roberts, A. Streitwieser jr. & C. M. Regan, Am. Soc. 74, 4579 (1952)*. In letzterer Publikation werden die nach der LCAO-Methode annäherungsweise berechneten Delokalisierungsenergien der Ionen VIII und IX mit ca. 50 kcal. bzw. ca. 80 kcal. angegeben.

Als bisherige, in dieser Richtung weisende experimentelle Feststellungen sind die Befunde von *H. J. Dauben jr. & H. J. Ringold* (l. c.) sowie *W. v. E. Doering & F. L. Detert* (l. c.) zu erwähnen. Nach diesen Autoren ist das von ihnen erstmals synthetisierte Cycloheptatrienon (Tropon) auf Grund seiner besonderen Eigenschaften als Cycloheptatrienylium-oxyd (X) aufzufassen. Ferner können dessen Addukte mit Säuren als Salze des Oxy-cycloheptatrienylium-Kations betrachtet werden (vgl. auch das aromatische Verhalten und die basischen Eigenschaften der Tropolone <sup>1)2)3)</sup>.

Im Zusammenhang mit der in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Reaktionsfolge sei erwähnt, dass die katalytische Hydrierung des Tri- und Tetramethyläthers von Purpurogallin nach *J. A. Barltrop* und *J. S. Nicholson* (l. c.) sowie *R. D. Haworth, B. P. Moore* und *P. L. Pauson* (l. c.) die entsprechenden Tetrahydro- und Hexahydroderivate liefert. Ferner haben letztere Autoren festgestellt, dass bei der Behandlung von Purpurogallin-trimethyläther mit amalgamiertem Zink und Säure ketonische Reaktionsprodukte entstehen. Was die Reaktion von Tropolonderivaten mit Lithiumaluminiumhydrid anbetrifft, so ist die von *D. S. Tarbell & J. C. Bill* (l. c.) mit diesem Reagens durchgeführte Reduktion des  $\beta, \gamma$ -Benzotropolon-methylätheroxims anzuführen. Von besonderem Interesse ist die Feststellung von *T. Nozoe, T. Mukai & J. Minegishi* (l. c.), wonach bei der Umsetzung von Tropolon-methyläther mit Phenylmagnesiumbromid das 2-Phenyltropon entsteht; die genannten Autoren halten es für wahrscheinlich, dass dieser Übergang durch eine 1,8-Addition (Ersatz der Methoxyl- durch die Phenylgruppe) zustande kommt<sup>4)</sup>.

Die oben erwähnte Verbindung  $C_{14}H_{16}O_4$  schmilzt nach Kristallisation aus Äther bei 76°; sie enthält drei Methoxylgruppen, und im UV.-Spektrum weist sie ein Hauptabsorptionsmaximum bei 222  $m\mu$  ( $\log \epsilon = 4,40$ ) auf (Inflexion bei 248  $m\mu$ ,  $\log \epsilon = 3,98$ ; flaches Nebenmaximum bei 258  $m\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,00$ ). Mit Semicarbazid-acetat entsteht ein bei 205° schmelzendes Semicarbazon  $C_{15}H_{19}O_4N_3$ ; bei der Umsetzung mit einer methanolischen Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin-hydrochlorid bildet sich nicht das entsprechende 2,4-Dinitrophenylhydrazon, sondern ein Derivat der Bruttoformel  $C_{26}H_{26}O_{11}N_8$  vom Smp. 187°<sup>5)</sup>. Bei der katalytischen Hydrierung mit Pd/CaCO<sub>3</sub>-Katalysator in Äthanol nahm das Keton in einheitlicher Reaktion ein Mol Wasserstoff auf. Das in praktisch quantitativer Ausbeute isolierte Hydrierungsprodukt  $C_{14}H_{18}O_4$  (Sdp. 131°/0,1 mm; Smp. 56°) ist mit 2',3',4'-Trimethoxy-benzo-cycloheptenon-(4) (VII) identisch<sup>6)</sup>. Sowohl das Semicarbazon (Smp. 184–185,5°) als auch das 2,4-Dinitrophenylhydrazon (Smp. 177°) zeigten bei der

<sup>1)</sup> *J. W. Cook, J. D. Loudon*, Quart. Rev. **5**, 99 (1951).

<sup>2)</sup> *H. J. Dauben jr., H. J. Ringold* (l. c.).

<sup>3)</sup> *T. Nozoe, T. Mukai, J. Minegishi*, Proc. Japan Acad. **27**, 419 (1951); Chem. Abstr. **46**, 7559 (1952).

<sup>4)</sup> Anmerkung bei der Korrektur: Vgl. auch die neulich erschienenen Publikationen von *J. W. Cook, R. A. Raphael & A. I. Scott*, Soc. **1952**, 4416 (Reduktion von Tropolon und Tropolon-methyläther mit LiAlH<sub>4</sub>), sowie von *W. v. E. Doering & C. F. Hiskey*, Am. Soc. **74**, 5688 (1952) (Reaktionen von Tropolonderivaten mit metallorganischen Verbindungen).

<sup>5)</sup> Offenbar liegt hier der eher seltene Fall vor, wo sich dieses Reagens an die zur Carbonylgruppe konjugierte Doppelbindung anlagert.

<sup>6)</sup> Nach *H. Rapoport & J. E. Champion* (l. c.): Sdp. 144°/0,4 mm; Smp. 46°; Semicarbazon Smp. 184–185°; 2,4-Dinitrophenylhydrazon Smp. 177–178°.

Mischprobe mit den entsprechenden authentischen Derivaten keine Depression des Smp.<sup>1)</sup>).

Über weitere, mit der hier beschriebenen Reaktionsfolge zusammenhängende Untersuchungen soll zu einem späteren Zeitpunkt berichtet werden.

### Experimenteller Teil<sup>2)</sup>.

Reduktion von Purpurogallin-tetramethyläther mit Lithiumaluminiumhydrid. Zu einer auf 0° gekühlten Suspension von 7,5 g Purpurogallin-tetramethyläther<sup>3)</sup> in 100 cm<sup>3</sup> abs. Äther wurde innert 20 Min. eine Suspension von 1,3 g LiAlH<sub>4</sub> in 150 cm<sup>3</sup> abs. Äther getropft und das Reaktionsgemisch 3 Std. bei 0° und weiter 1/2 Std. bei Zimmertemperatur gerührt. Hierauf setzte man der farblosen Suspension unter Eiskühlung tropfenweise Wasser und nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung 200 cm<sup>3</sup> 25-proz. Schwefelsäure zu, wobei sich die wässrige Schicht intensiv rot färbte. Die ätherische Lösung wurde dann dreimal mit je 50 cm<sup>3</sup> 25-proz. Schwefelsäure extrahiert. Die vereinigten Säurelösungen wurden mit Äther gewaschen. Die übliche Aufarbeitung der ätherischen Lösung lieferte 0,55 g eines teilweise kristallisierenden Öls.

2',3',4'-Trimethoxy-benzo-cycloheptadien-(1,5)-on-(4) (VI). In einem Dreihalskolben wurden 100 cm<sup>3</sup> 25-proz. Schwefelsäure auf 40° erwärmt. Unter Einhaltung dieser Temperatur gab man nun innert 1 Std. portionenweise insgesamt 200 g reinen Zinkstaub zu; gleichzeitig liess man unter energischem Rühren die beim oben beschriebenen Versuch erhaltene schwefelsaure Lösung zutropfen, wobei sukzessive momentane Entfärbung eintrat. Anschliessend liess man 15 Min. bei Zimmertemperatur stehen, nutschte das noch ungelöste Zink ab und extrahierte sowohl dieses, als auch das Filtrat erschöpfend mit Äther. Nach üblicher Aufarbeitung wurden 6,2 g Rohprodukt erhalten, wovon durch Destillation bei 0,15 mm 4,25 g eines gelblichen Öls abgetrennt werden konnten, welches in der Folge kristallin erstarrte (Sdp. 132—134°/0,15 mm). Nach einmaliger Kristallisation aus Äther erhielt man 3,6 g schwach gelbliche Kristalle vom Smp. 70—71° (54% bezogen auf II). Nach dreimaligem Umkristallisieren Smp. konstant bei 76—76,5°.

3,730 mg Subst. gaben 9,232 mg CO<sub>2</sub> und 2,134 mg H<sub>2</sub>O

2,232 mg Subst. verbrauchten 8,193 cm<sup>3</sup> 0,02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 67,72 H 6,50 CH<sub>3</sub>O 37,50%

Gef. „ 67,54 „ 6,40 „ 37,97%

UV.-Spektrum: λ<sub>max</sub> = 222 mμ (log ε = 4,40); 258 mμ (log ε = 4,00); Inflexion bei 248 mμ (log ε = 3,98) (Äthanol).

Semicarbazon: Smp. 205—206° (Zers.) (dreimal aus Methanol).

3,740 mg Subst. gaben 8,086 mg CO<sub>2</sub> und 2,085 mg H<sub>2</sub>O

3,044 mg Subst. gaben 0,382 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (25°/726 mm)

C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 59,00 H 6,27 N 13,76%

Gef. „ 59,00 „ 6,24 „ 13,73%

Derivat aus Umsetzung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin-hydrochlorid in Methanol: Smp. 187° (Zers.) (einmal aus Methanol, zweimal aus Aceton/Methanol).

3,718 mg Subst. gaben 6,788 mg CO<sub>2</sub> und 1,396 mg H<sub>2</sub>O

2,759 mg Subst. gaben 0,450 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°/721 mm)

C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>O<sub>11</sub>N<sub>8</sub> Ber. C 49,84 H 4,18 N 17,88%

Gef. „ 49,82 „ 4,20 „ 17,84%

<sup>1)</sup> Wir möchten an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. H. Rapoport für die Überlassung dieser Präparate unseren Dank aussprechen.

<sup>2)</sup> Die Smp. sind korrigiert.

<sup>3)</sup> J. A. Barltrop & J. S. Nicholson (l. c.); R. D. Haworth, B. P. Moore & P. L. Pauson (l. c.); T. W. Evans & W. M. Dehn (l. c.).

Umsetzung von IV mit Zink bei tiefer Temperatur. Die bei der Reduktion von 2,4 g Purpurogallin-tetramethyläther nach der oben beschriebenen Weise erhaltene schwefelsaure Lösung (200 cm<sup>3</sup>) wurde auf –10° abgekühlt und unter Schütteln bei –10 bis 0° portionenweise mit insgesamt 100 g Zinkstaub versetzt. Die völlige Entfärbung trat dabei erst bei ca. 0° ein. Nach der Aufarbeitung durch Extraktion mit Äther wurden 1,86 g eines Öls erhalten, das nach Anspritzen mit Methanol 270 mg einer kristallinen Verbindung lieferte; nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol Smp. bei 167–168°.

3,628 mg Subst. gaben 9,148 mg CO<sub>2</sub> und 2,163 mg H<sub>2</sub>O

2,712 mg Subst. verbrauchten 12,290 cm<sup>3</sup> 0,02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Molekulargewichtsbestimmung nach *Rast* in Campher.

C<sub>30</sub>H<sub>34</sub>O<sub>8</sub> Ber. C 68,95 H 6,56 CH<sub>3</sub>O 47,51% M.-Gew. 522,6

Gef. „ 68,81 „ 6,67 „ 46,88% „ 515,5

UV.-Spektrum: Flaches Absorptionsmaximum bei 232–238 mμ (log ε = 4,54) (Äthanol).

Bei der Destillation der Mutterlauge wurden 0,12 g (5% bezogen auf II) eines nicht kristallisierenden, nicht weiter untersuchten Destillats (Sdp. ca. 130°/0,1 mm) erhalten; der Rest war nicht destillierbar.

2', 3', 4'-Trimethoxy-benzo-cycloheptenon-(4) (VII). 400 mg VI wurden in 20 cm<sup>3</sup> Feinsprit in Gegenwart von 200 mg Pd(OH)<sub>2</sub>/CaCO<sub>3</sub> (ca. 1,2% Pd) bei Zimmer-temperatur hydriert. Nach 10 Min. waren 41 cm<sup>3</sup> Wasserstoff aufgenommen und die Reaktion stand still (ber. für 1 Δ: 40 cm<sup>3</sup>). Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man 404 mg eines farblosen Öls, das nach einiger Zeit zu Kristallen vom Smp. 53–55° erstarrte. Nach Kristallisation aus Äthanol-Wasser farblose, glänzende Blättchen, Smp. 56°. 3,623 mg Subst. (vor dem Verbrennen geschmolzen) gaben 8,911 mg CO<sub>2</sub> und 2,352 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 67,18 H 7,25% Gef. C 67,12 H 7,27%

UV.-Spektrum: λ<sub>max</sub> = 279 mμ (log ε = 3,20); Endabsorption bei 220 mμ: log ε = 4,13 (Äthanol).

In einem anderen Ansatz wurde das Hydrierungsprodukt bei 0,1 mm destilliert, Sdp. 131°.

Semicarbazon: Smp. 184–185,5° (dreimal aus Äthanol-Hexan).

3,760 mg Subst. gaben 8,065 mg CO<sub>2</sub> und 2,312 mg H<sub>2</sub>O

3,078 mg Subst. gaben 0,384 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24°/730 mm)

C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 58,62 H 6,89 N 13,67%

Gef. „ 58,54 „ 6,88 „ 13,77%

2,4-Dinitrophenyl-hydrazon: Smp. 177° (dreimal aus Chloroform-Methanol).

3,700 mg Subst. gaben 7,559 mg CO<sub>2</sub> und 1,695 mg H<sub>2</sub>O

2,838 mg Subst. gaben 0,340 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24°/728 mm)

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 55,81 H 5,15 N 13,02%

Gef. „ 55,76 „ 5,18 „ 13,19%

Misch-Smp. beider Derivate mit den gleich schmelzenden, authentischen Präparaten ohne Depression.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung Herr W. Manser) ausgeführt.

### Zusammenfassung.

Es wird eine Methode zur Überführung von Purpurogallin-tetramethyläther in 2,3',4'-Trimethoxy-benzo-cycloheptenon-(4) beschrieben.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.