

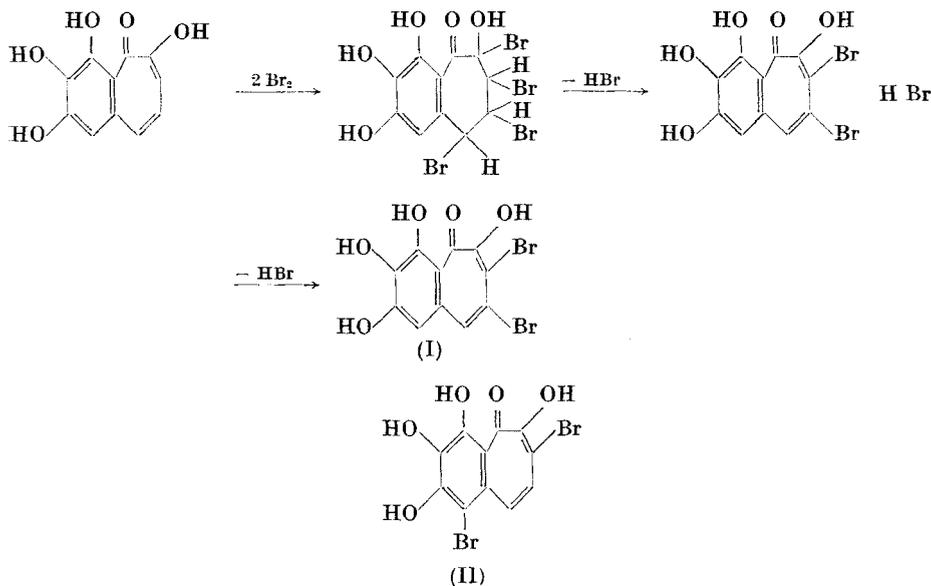
## Bromierung des Purpurogallintetramethyläthers

VON E. LIPPMANN, H. FEICKE<sup>1)</sup> und M. MÜHLSTÄDT

### Inhaltsübersicht

Purpurogallintetramethyläther wurde in wasserfreiem und wäßrigem Eisessig bromiert. Anwesenheit von Wasser führt zur Spaltung der Äthergruppe in 1'-Stellung und zur Substitution im 7-Ring. Die Hydroxylgruppe in 1'-Stellung beeinflusst durch die Chelatbindung das Ergebnis der Bromierung. Im wasserfreien Medium werden Additionsprodukte erhalten. Überschuß an Brom führt zur Substitution am Phenolätherring.

Ein Dibromsubstitutionsprodukt des Purpurogallins ( $C_{11}H_6O_5Br_2$ ) ist schon lange bekannt<sup>2)3)4)</sup>. J. KAPKO<sup>5)</sup> nahm folgenden Verlauf der Bromierung an und schlug die Strukturformel (I) vor.



<sup>1)</sup> H. FEICKE, Diplomarbeit Karl-Marx-Universität Leipzig 1962.

<sup>2)</sup> DE CLERMONT u. CHAUTARD, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **94**, 1362 (1882).

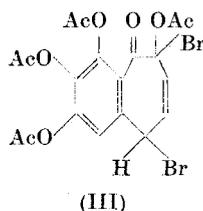
<sup>3)</sup> A. G. PERKIN u. A. B. STEVEN, J. chem. Soc. [London] **83**, 192 (1903).

<sup>4)</sup> H. F. DEAN u. M. NIERENSTEIN, Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 3868 (1913).

<sup>5)</sup> J. KAPKO, Roczniki Chem. **26**, 34 (1952).

R. D. HAWORTH und P. B. TINKER<sup>6)</sup> sowie L. HORNER, S. GÖWECKE und W. DIERCKHEIMER<sup>7)</sup> nehmen die Strukturformel (II) an.

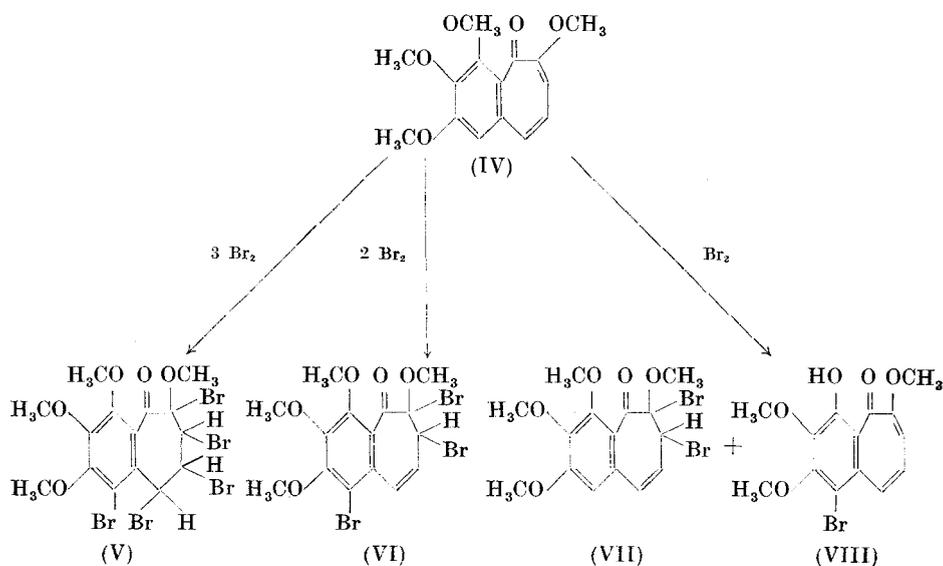
Bei der Bromierung des Purpurogallintetraacetats erhielt J. KAPKO<sup>5)</sup> ein Additionsprodukt (III), dem er folgende Struktur zuschrieb:



In unserer Arbeit interessierte der Einfluß der Äthergruppen auf den Verlauf der Bromierung. Gleichzeitig sollte geklärt werden, ob eine 1, 4-Addition im 7-Ring auftritt, wie sie von J. KAPKO beim Tetraacetat angenommen wurde.

### Bromierung von Purpurogallintetramethyläther (IV) in absolutem Eisessig

Wir konnten bei der Bromierung von IV in Abhängigkeit von der eingesetzten Menge des Broms die Additionsprodukte V—VII und das Substitutionsprodukt VIII isolieren:

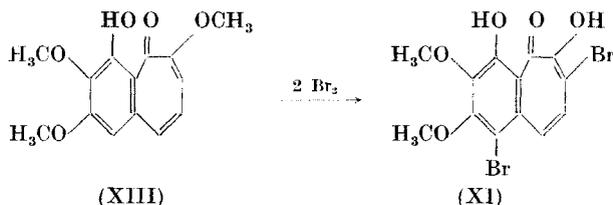


<sup>6)</sup> R. D. HAWORTH u. P. B. TINKER, Chem. Rev. 55, 110 (1955).

<sup>7)</sup> L. HORNER, S. GÖWECKE u. W. DIERCKHEIMER, Chem. Ber. 94, 1276 (1961).



Die Funktion der freien Hydroxylgruppe in 1'-Stellung bei der Stabilisierung des Tropolonringes zeigt auch das Ergebnis der Bromierung des Trimethyläthers XIII in absolutem Eisessig. Es entsteht bei Verwendung von 2 Mol Brom nur das Substitutionsprodukt XI.



Die für die Bromierungsprodukte VI—XII angegebenen Strukturen stehen mit den UV- bzw. IR-Spektren im Einklang.

### Experimenteller Teil

Das Purpurogallin wurde nach TH. W. EVANS und W. M. DEHN<sup>8)</sup> und die Äther nach J. A. BARLTROP und J. S. NICHELSON<sup>9)</sup> bzw. R. D. HAWORTH und Mitarb.<sup>10)</sup> dargestellt.

Alle Schmp. wurden auf dem Mikroheiztisch „Boetius“ bestimmt (korr. Werte).

#### Bromierung in absolutem Eisessig

Der Purpurogallintetramethyläther (IV) wird in absolutem Eisessig gelöst und die berechnete Menge Brom in Eisessig schnell zugetropft.

6,7-(1',2',3'-Trimethoxy-4'-brombenzo)-2,3,4,5-tetrabrom-2-methoxy-cyclohepten-(6) on-(1) (V): Nach dem Zutropfen des Broms läßt man 48 Stunden stehen, sammelt die ausgeschiedenen farblosen Kristalle. Durch Einengung der Mutterlauge erhielten wir noch eine kleine Menge.

Ausbeute 60% d. Th.; Umkristallisation aus Petroläther/Benzol (1:3), Schmp. 169° (Zersetzung).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{Br}_5$  (674,9) ber.: Br 59,21; gef.: Br 58,94.

6,7-(1',2',3'-Trimethoxy-4'-brombenzo)-2,3-dibrom-2-methoxy-cycloheptadien-(4,6) on-(1) (VI): 48 Stunden nach Zugabe von 2 Mol Brom zu IV haben sich farblose Kristalle abgeschieden, die aus Äthanol umkristallisiert werden. Ausbeute 43% d. Th., Schmp. 163–164° (Zers.).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{Br}_3$  (515,0) ber.: Br 46,43; gef.: Br 46,13.

4'-Brompurpurogallin-2,2',3'-trimethyläther (VIII) und 6,7-(1',2',3'-Trimethoxybenzo)-2,3-dibrom-2-methoxy-cycloheptadien-(4,6) on-(1) (VII): Nach der Bromierung von IV mit 1 Mol Brom läßt man 12 Stunden stehen und zieht das Lösungsmittel im Vakuum bei Normaltemperatur ab. Das zurückbleibende gelbrote, zähe Öl wird mit etwas Benzol verrührt und 24 Stunden stehengelassen. Es wird abfiltriert. Das Filtrat wird an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Benzol chromatographiert. Aus der ersten Zone konnte nach Abdestillieren des Lösungs-

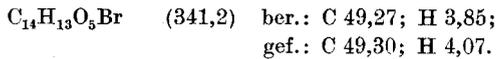
<sup>8)</sup> TH. W. EVANS u. W. M. DEHN, J. Amer. chem. Soc. **52**, 3647 (1930).

<sup>9)</sup> J. A. BARLTROP u. J. S. NICHELSON, J. chem. Soc. [London] **1948**, 116.

<sup>10)</sup> R. D. HAWORTH u. Mitarb., J. chem. Soc. [London] **1948**, 1045.

mittels VII nicht zur Kristallisation gebracht werden. Reaktion mit 48proz. Bromwasserstoffsäure führte zu IX.

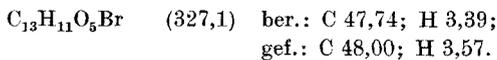
Aus der zweiten Zone konnte VIII als gelbe verfilzte Nadeln gewonnen werden (Ausbeute 8% d. Th.); Schmp. 135,5–136,5°, aus Alkohol umkristallisiert.



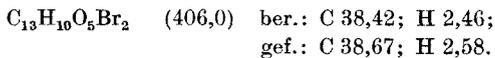
### Bromierung in wäßrigem Eisessig

Bromierung wird in 90proz. Eisessig, sonst wie oben durchgeführt.

3-Brompurpurogallin-2',3'-dimethyläther (IX): Zur Reaktionsmischung wird hier 48proz. Bromwasserstoffsäure zugesetzt. Nach 20 Stunden haben sich gelbrote Kristalle abgeschieden. Umkristallisation aus Eisessig liefert gelbe Nadeln (Ausbeute 71% d. Th.); Schmp. 193–194°.



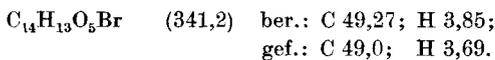
3,4'-Dibrompurpurogallin-2',3'-dimethyläther (XI): a) Nach der Bromierung mit 2 Mol Brom wird 3 Tage stehengelassen. Die Kristalle werden abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert; rote Nadeln (Ausbeute 68% d. Th.); Schmp. 175–176°.



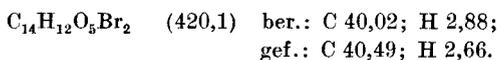
b) 0,5 g VI werden in 12 ml Eisessig suspendiert und mit 1,5 ml 48proz. Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbad (80°) unter Rühren bis zum Lösen des Produktes erwärmt. Die Reaktion ist nach etwa 45 Minuten beendet. Aus der Lösung scheiden sich beim Erkalten rote Nadeln ab. Ausbeute: 190 mg (49% d. Th.). Umkristallisation aus Äthanol; Schmp. 174–175°.

Mischschmelzpunkt mit dem gemäß a) anderweitig hergestellten Produkt zeigte keine Depression.

3-Brompurpurogallin-2,2',3'-trimethyläther (X): 0,5 g IX werden in 7 ml Dioxan suspendiert und mit überschüssiger Diazomethan-Lösung versetzt. Man läßt 20 Stunden bei 0° stehen. Mit Eisessig wird das überschüssige Diazomethan zerstört und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Nach Umkristallisation aus Äthanol erhält man 0,35 g (67% d. Th.) gelbe, verfilzte Nadeln (rotbraune Eisen-III-chlorid-Reaktion); Schmp. 164–165°.



3,4'-Dibrompurpurogallin-2,2',3'-trimethyläther (XII): 0,5 g XI suspendiert man in 10 ml Äther und versetzt mit überschüssiger Diazomethanlösung. Man läßt noch 3 Stunden stehen und saugt ab. 0,35 g gelborange, verfilzte Nadeln (68% d. Th.) aus Alkohol; Schmp. 174–175° (rotbraune Eisen-III-chlorid-Reaktion).



Bromierung von Purpurogallin-2,2',3'-trimethyläther (XIII): 0,5 g (1,9 mMol) XIII werden in 5 ml absolutem Eisessig suspendiert und mit 0,7 g (4,3 mMol) Brom in 2 ml Eisessig versetzt. Nach 48 Stunden zieht man das Lösungsmittel im Vakuum ab. Aus dem Rückstand kristallisiert XI aus. Mischschmelzpunkt mit dem anderweitig hergestellten Produkt gab keine Depression.

Leipzig, Institut für organische Chemie der Karl-Marx-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. August 1963.