

Über die Einwirkung von Bleitetraacetat auf Phenole IV¹.

Oxydation von mehrwertigen Phenolen.

Von
F. Wessely und J. Kotlan.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 19. Jan. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 29. Jan. 1953.)

Es wurde die Oxydation von Derivaten mehrwertiger Phenole mit Bleitetraacetat untersucht. Es zeigen sich hinsichtlich der Geschwindigkeit der Oxydation und der Reaktionsprodukte auffallende Unterschiede.

In einer früheren Arbeit haben wir unsere Messungen über den Bleitetraacetat-(PbTA)-Verbrauch von mehrwertigen Phenolen mitgeteilt².

Wir haben jetzt versucht, die aus dem Brenzkatechin entstehenden Reaktionsprodukte zu isolieren. Es ist uns aber, auch bei Einhaltung verschiedener Bedingungen, bisher noch nicht gelungen, brauchbare Ergebnisse zu erhalten.

Daher untersuchten wir das Verhalten von partiell verätherten bzw. acetylierten mehrwertigen Phenolen gegenüber PbTA. In Abb. 1 und 2 sind die Zeitumsatzkurven für die Monomethyläther der drei zweiwertigen Phenole enthalten. Es folgt aus ihnen, daß das Guajacol (Abb. 1, Kurve *a*) viel langsamer reagiert als die beiden anderen Äther (Abb. 2, Kurve *b* und *c*), deren PbTA-Verbrauch hinsichtlich der Geschwindigkeit in der bei den anderen Phenolen beobachteten Größenordnung liegt. Auch der 1,3-Dimethyläther des Pyrogallols (Abb. 2, Kurve *a*) und das Brenzkatechinmonoacetat (Abb. 2, Kurve *e*) verbrauchen PbTA sehr rasch.

¹ III. Mitteilung: *F. Wessely, J. Kotlan und F. Simwel*, Mh. Chem. **83**, 902 (1952).

² *F. Wessely, G. Lauterbach-Keil und F. Simwel*, Mh. Chem. **81**, 811 (1950).

Bei den Versuchen, die Reaktionsprodukte zu isolieren, hatten wir nur beim Guajacol (I), dem Pyrogallol-1,3-dimethyläther (II) und dem Brenzkatechinmonoacetat (III) Erfolg. Die aus I und II entstehenden

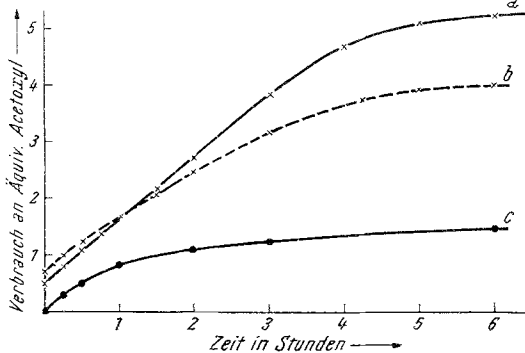


Abb. 1. PbTA-Verbrauch in Eisessig.
 a Guajacol (—)
 b Syringasäure (---)
 c 3-Methyl-4-oxy-benzaldehyd (-·-·-).

Die fragliche Verbindung ist also dessen Diacetat. Während die Bildung des erstgenannten Stoffes (2-Methoxy-benzochinon) nicht auffällig ist, können wir die Entstehung der zweiten Verbindung nicht erklären. Auf

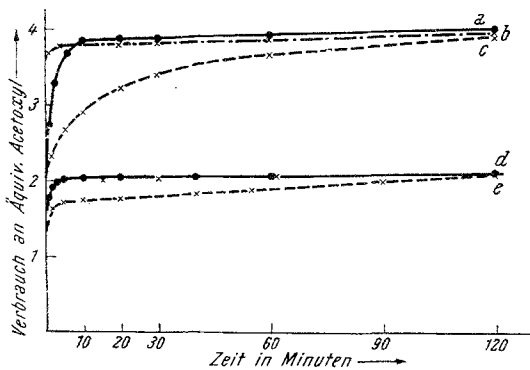


Abb. 2. PbTA-Verbrauch in Eisessig.
 a Pyrogallol-1,3-dimethyläther (—)
 b Hydrochinonmonomethyläther (---)
 c Resorcinmonomethyläther (-·-·-)
 d } Kreosol (-x-x-)
 e } Vanillin (-·-·-)
 e 3-Brenzkatechinmonoacetat (-·-·-).

Syringasäure. Diese Reaktion geht, wie aus der Abb. 1, Kurve *b* ersichtlich ist, langsamer vor sich.

Aus III konnten wir in allerdings geringer Menge (10% d. Th.) das Diacetat des unsubstituierten 2-Oxy-o-chinols IV in reiner Form isolieren.

Stoffe sind keine Chinole, denn wir erhielten aus I das 2-Methoxy-benzochinon-(1,4) als Hauptprodukt (57% d. Th.) neben einem Stoff, der in einer Ausbeute von 7% d. Th. anfällt und dem nach der

Analyse die Formel $C_{11}H_{12}O_5$ zukommt. Alkalische Verseifung dieser Substanz lieferte unter Abspaltung von zwei Acetylresten eine Verbindung $C_7H_8O_3$, die sich als Methoxyhydrochinon erwies.

Keinen Fall kann das Diacetat des Methoxyhydrochinons ein Zwischenprodukt bei der Chinonbildung sein, da es sich während 2 Stdn. gegen PbTA bei 70° als vollkommen stabil erwies.

Aus II erhielten wir 2,6-Dimethoxy-benzochinon-(1,4) in 78%iger Ausbeute neben 10% Coerulignon. Das gleiche Chinon mit einer Ausbeute von 57% d. Th. ohne Coerulignon entsteht bei der PbTA-Oxydation von

Da die Aufarbeitung nicht einfach ist, so wird wahrscheinlich die Menge an diesem Stoff in dem Reaktionsprodukt größer sein. Seine Konstitution folgt aus dem UV-Spektrum (Abb. 3, Kurve I), das dem des 4-Methyl-2-oxy-o-chinol-diacetat entspricht (Abb. 3, Kurve Ia), der Analyse und dem Hydrierergebnis, bei der das Monoacetat des Brenzkatechins entsteht, das bei der sauren Verseifung Brenzkatechin ergibt. Dem Unterschied im PbTA-Verbrauch zwischen dem Mono-

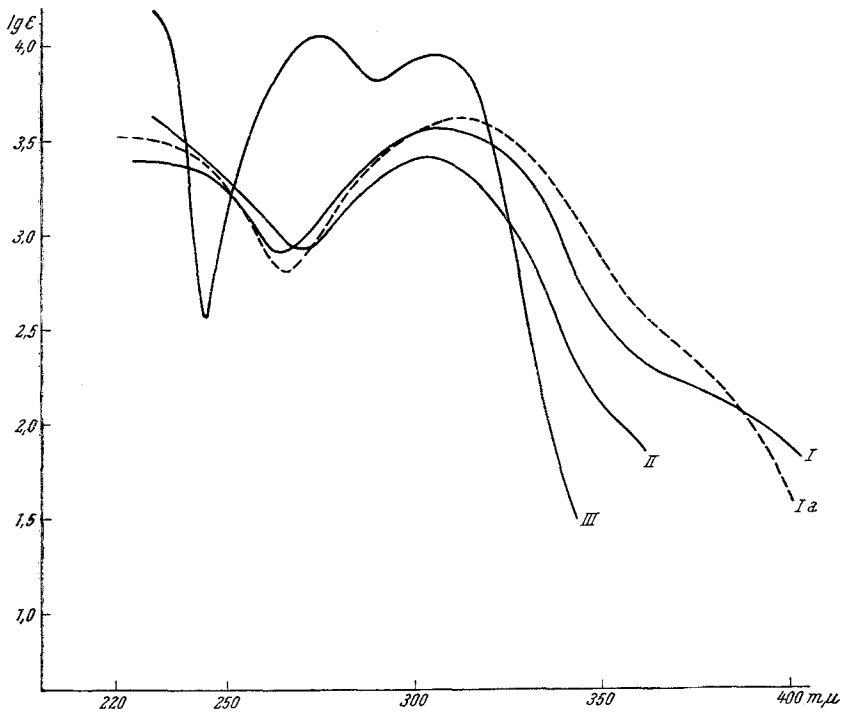
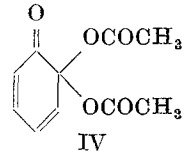


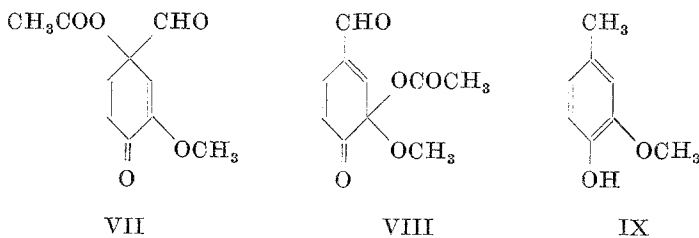
Abb. 3. UV-Absorptionsspektren.

- I 2-Oxy-o-chinol-diacetat in Äthanol
- Ia 4-Methyl-2-oxy-o-chinol-diacetat in Äthanol
- II Substanz mit Formel VII oder VIII in Dioxan
- III Vanillin in Dioxan.

methyläther und dem Monoacetat des Brenzkatechins entspricht also auch ein solcher in den Reaktionsprodukten. Das Brenzkatechinmonoacetat verhält sich wie das o-Kresol, denn dieses gibt bei der PbTA-Oxydation vorwiegend das Acetat des 2-Methyl-o-chinols³.

³ F. Wessely und F. Sinwel, Mh. Chem. 81, 1055 (1950).

Wie vorsichtig man aber bei Vorhersagen über die Geschwindigkeit des PbTA-Verbrauches sein muß, zeigt ein Vergleich zwischen Vanillin (V) und dem 3-Methyl-4-oxy-benzaldehyd VI, wie Abb. 1 bzw. Abb. 2 zeigt. Das Vanillin reagiert so rasch wie Phenole, während VI sehr langsam PbTA verbraucht. Von den Reaktionsprodukten haben wir nur aus V ein eindeutig charakterisiertes in einer Ausbeute von 49% erhalten, dessen Konstitution allerdings noch etwas unsicher ist. Es ist die Wahl zwischen den Formeln VII und VIII zu treffen. Das Hydrierergebnis steht mit beiden Formulierungen im Einklang. Sie liefert in Eisessig⁴ unter Aufnahme von 3 Molen Wasserstoff Kreosol IX. Das UV-Absorptionsspektrum des PbTA-Oxydationsproduktes vom Vanillin ist in Abb. 3 (Kurve II) im Vergleich zum Vanillin (Kurve III) wiedergegeben. Der Stoff zeigt ein breites Absorptionsband bei zirka 300 m μ , so wie es für o-Chinolacetate charakteristisch ist. Deshalb geben wir der Formel VIII den Vorzug.



Die Aldehydgruppe des Vanillins wird bei der PbTA-Oxydation nicht angegriffen, denn der Veratrumaldehyd verbraucht kein Reagens. Das Isovanillin reagiert auch mit PbTA, doch konnten wir hier keine reproduzierbaren Werte erhalten. Den gleichen PbTA-Verbrauch wie das Vanillin zeigt auch das Kreosol, bei dem wir aber keine brauchbaren Reaktionsprodukte isolieren konnten.

Experimenteller Teil.

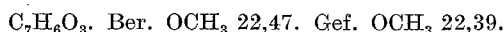
Quantitative Messung des PbTA-Verbrauches. Es wurde so wie in der Arbeit von F. Wessely, G. Lauterbach-Keil und F. Sinwel² beschrieben, verfahren.

Oxydation von Guajacol mit PbTA.

15 g Guajacol lösten wir bei Zimmertemp. in 600 ml Eisessig und fügten unter Schütteln 119 g PbTA (86%ig) hinzu (das sind auf 1 Mol Guajacol

⁴ Vanillin läßt sich in Eisessig mit Pd-Katalysator unter Aufnahme von 2 Mol H₂ zum Kreosol hydrieren. K. W. Rosenmund und G. Jordan, Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 160 (1925).

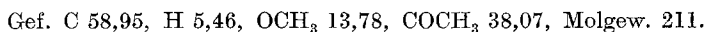
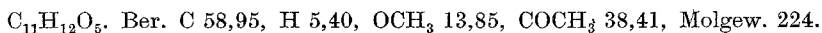
3,8 Äquiv. Acetoxyl). Nach dem Verbrauch des PbTA (15 Stdn.) und dem Abdampfen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvak. wurde der zähe Rückstand wiederholt mit Äther ausgekocht, und zwar so lange, bis sich die Ätherlösung nur mehr schwach gelb färbte. Nützlich ist es, die Bleisalze, sobald sie fest werden, gut zu pulvern. Die Ätherauszüge wurden vereinigt, filtriert und der Äther am Wasserbad abdestilliert. Aus dem Rückstand, der neben den Oxydationsprodukten noch Eisessig enthält, schieden sich gelbbraune Kristalle aus, die abgenutscht, mit etwas Äther gewaschen und bei 0,5 Torr und einer Luftbadtemp. von 100 bis 115° sublimiert wurden. Gelbe Kristalle vom Schmp. 145°⁵, Substanz A (Methoxy-p-chinon).



Als Rückstand der Sublimation verblieb ein Beschlag von stahlblauen Nadelchen, die selbst bei 200° noch nicht sublimierten. Diese Substanz wurde ihrer geringen Menge wegen nicht untersucht. Das oben erwähnte Filtrat von Methoxy-p-chinon destillierten wir nach dem Entfernen des Eisessigs bei 0,5 Torr im Kugelrohr:

1. Fraktion bis 115° (gelbe Kristalle, Stoff A), 2. Fraktion 115 bis 135°, gelbes Öl, das teilweise kristallisiert.

Diese 2. Fraktion wurde mit wenig Äther in der Wärme aufgenommen, wobei etwas A ungelöst blieb. Aus der Ätherlösung kristallisierten im Eisschrank 2 Substanzen aus: gelbbraunliche Kristalle (Schmp. 142 bis 144°, Stoff A) und eine farblose Substanz (B = Methoxyhydrochinondiacetat). Diese beiden Stoffe konnten wir durch Ausnützung der größeren Lösungsgeschwindigkeit des Methoxyhydrochinondiacetats und der größeren Kristallisationsgeschwindigkeit des Methoxychinons in einem Äther-Petroläthergemisch (1:2) trennen. Aus Äther-Petroläther umgelöst, schmolz B bei 94,5 bis 95°.



Ein einfacherer Weg, um B zu erhalten, ist folgender: 5 g der 2. Fraktion (Sdp. 115 bis 135°) wurden in 25 ml Äthanol mit Pd-Mohr als Katalysator hydriert. Substanz A wurde dadurch in das leicht alkohollösliche Methoxyhydrochinon übergeführt, während B in Alkohol nur mäßig löslich ist und mit dem Katalysator abfiltriert werden konnte. Die alkohol. Mutterlauge wurde nach dem Entfernen des Lösungsmittels mit Pyridin und Essigsäureanhydrid acetyliert. Das rohe Acetylierungsprodukt zeigte einen Schmp. von 89 bis 92°.

Somit haben sich keine Anhaltspunkte für das Vorliegen des Acetats des 2-Methoxy-o-chinols in dem PbTA-Oxydationsprodukt von Guajacol ergeben. Denn dieses müßte in der Fraktion 2 enthalten sein und bei der Hydrierung und nachfolgender Acetylierung in das ölige Guajacolacetat übergehen, das den Schmp. des Methoxyhydrochinondiacetats stark herabsetzen müßte. Es wurden erhalten an A 9,45 g, das sind 56,7% d. Th. und an B 1,72 g, das sind 6,4% d. Th.

Zur *alkalischen Verseifung von B* wurden 25 ml 10%ige Natronlauge in N₂-Atmosphäre ausgekocht; zu dieser gaben wir 1 g B und erwärmten 2 Stdn. auf 50°. Nach dem Ansäuern mit HCl extrahierten wir mit Äther und destillierten dessen Rückstand bei 0,4 Torr und 120 bis 125° und er-

⁵ Sämtliche Schmp. wurden im Apparat nach *Kofler* bestimmt.

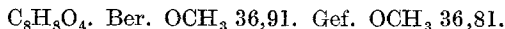
hielten 0,56 g einer farblosen Substanz, die, aus Benzol ungelöst, bei 88° schmolz.

Bei der *katalytischen Hydrierung* in Alkohol nahm A rasch 1 Mol H₂ auf. Nach der üblichen Aufarbeitung lösten wir das Hydrierungsprodukt aus Benzol um. Schmp. 87 bis 88°. In Mischung mit dem Verseifungsprodukt des Stoffes B (Methoxy-hydrochinon) zeigte sich keine Depression des Schmelzpunktes.

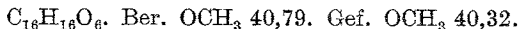
Die *hydrierte Substanz A* wurde bei Raumtemp. mit Essigsäureanhydrid und Pyridin *acetyliert* und nach normaler Aufarbeitung aus Äther-Petroläther umkristallisiert. Schmp. 94°. Der Mischschmp. mit B lag gleichfalls bei 94°.

Oxydation des Pyrogallol-1,3-dimethyläthers.

5 g Pyrogallol-1,3-dimethyläther lösten wir in 300 ml Eisessig und fügten 33,5 g eisessigfeuchtes PbTA (82%ig), das sind auf 1 Mol 3,8 Äquiv. Acetoxy, hinzu, schüttelten öfter um und ließen über Nacht stehen. Die ausgeschiedenen gelbbraunen Kristalle wurden abgesaugt und mit etwas Eisessig gewaschen (Fraktion 1; 4,1 g). Die Lösung engten wir im Vak. auf etwa 70 bis 80 ml ein und filtrierten wieder (Frakt. 2; 0,8 g). Beide Fraktionen wurden bei 1 Torr und 175 bis 180° sublimiert und ergaben 4,25 g, das sind 78% d. Th. an 2,6-Dimethoxy-benzochinon-(1,4) vom Schmp. 255 bis 256°.



Die 1. Fraktion hinterließ bei der Sublimation einen Rückstand (0,51 g) von mikroskopisch kleinen stahlblauen Nadeln (Coerulignon).



Die 2. Fraktion ergab fast keinen Sublimationsrückstand.

Oxydation der 4-Oxy-3,5-dimethoxy-benzoessäure (Syringasäure).

2,5 g Syringasäure, in 100 ml Eisessig gelöst, wurden mit 14 g PbTA (80%ig), das sind auf 1 Mol 4 Äquiv. Acetoxy, versetzt. Nach dem Verbrauch des PbTA (zirka 10 Stdn.) engten wir im Vak. auf 30 bis 40 ml ein und saugten das 2,6-Dimethoxy-chinon ab. Schmp. dieses Produktes 249 bis 252°, nach der Sublimation im Vak. 255 bis 256°. Die Mischung mit dem aus dem Pyrogallol-1,3-dimethyläther gewonnenen Chinon zeigte keine Depression des Schmelzpunktes. Ausbeute 1,2 g, das sind 56,6% d. Th.

Oxydation von Brenzkatechinmonoacetat.

Zu einer Lösung von 5 g Brenzkatechinmonoacetat⁶ in 500 ml Eisessig gaben wir 16 g eisessigfeuchtes PbTA (87%ig), das sind auf 1 Mol des Phenols 1,9 Äquiv. Acetoxy, und schüttelten in einem mit Schliffstopfen verschlossenen Rundkolben bei Zimmertemp. gut durch, bis alles PbTA in Lösung gegangen war. Sobald sich in der dunkel gefärbten Lösung kein PbTA mehr nachweisen ließ, destillierten wir die Hauptmenge des Eisessigs bei 12 Torr ab und trugen den Rückstand in Wasser ein und schüttelten sofort erschöpfend mit Äther aus. Die vereinigten Ätherauszüge wurden mit NaHCO₃-Lösung entsäuert, mit Kochsalz getrocknet, filtriert und am Wasserbad eingedampft. Da sich das anfallende Reaktionsprodukt auch im guten Vak. nicht unzer setzt destillieren ließ, lösten wir es in 30 ml Benzol und chromatographierten

⁶ Dargestellt nach A. Green, J. Chem. Soc. London 1927, 500.

über Al_2O_3 nach *Brockmann*. (Das Präparat war vorher mit 1 n HCl behandelt, mit Wasser gewaschen und getrocknet worden, da sich herausgestellt hatte, daß alkalibeladenes Al_2O_3 schlecht wirksam war.) Wir verwendeten eine 17 cm lange Säule mit 3 cm Durchmesser. Beim Eluieren mit Benzol blieben die höhermolekularen, dunkel gefärbten Stoffe an der Säule haften und aus dem Eluat (400 ml) konnten wir nach dem Umlösen aus Äther 0,63 g (das sind 9,1% d. Th.) einer schwach gelblich gefärbten Substanz (Diacetat des 2-Oxy-o-chinols) vom Schmp. 125 bis 134° (u. teilweiser Zers.) erhalten.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5$. Ber. C 57,14, H 4,80, CH_3CO 40,86.

Gef. C 57,03, H 5,01, CH_3CO 41,24.

Bei der Hydrierung des 2-Oxy-o-chinoldiacetats in alkohol. Lösung mit Pd-Kohle als Katalysator wurden pro Mol Chinolacetat 1 Mol H_2 aufgenommen (0,17 g Substanz, 0,1 g Pd-Kohle 10%ig, 10 ml Äthanol). Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung wurde unter vermindertem Druck auf 5 ml eingengt, mit 5 ml 10%iger Schwefelsäure versetzt und das Gemisch 3 Stdn. am Wasserbad erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielten wir Brenzkatechin.

Oxydation von Vanillin.

Zu einer Lösung von 5 g Vanillin in 350 ml Eisessig wurden 16,5 g PbTA (88,5%ig), das sind auf 1 Mol Vanillin 2 Äquiv. Acetoxy, unter Schütteln zugegeben. Nach dem Verbrauch des PbTA (2 Stdn.) destillierten wir das Lösungsmittel bei 12 Torr bis auf 30 ml ab und gaben zum Rückstand 100 ml Seesand und schüttelten 3mal mit je 250 ml trockenem Äther in einer Schüttelmaschine, und zwar so lange, bis keine Klumpen mehr vorhanden waren. Von den vereinigten, filtrierten Auszügen wurde die Hauptmenge des Äthers am Wasserbad abdestilliert, der Rest (100 ml) im Vak. entfernt. Dem Rückstand wurde der Eisessig im evakuierten Exsikkator über Ätzkali entzogen. Beim Digerieren des so erhaltenen Rückstandes mit trockenem Äther ging das zum Großteil durchkristallisierte Produkt bis auf eine geringe Menge eines amorphen Stoffes in Lösung. Nun fällten wir aus dieser mit Petroläther gelbe, amorphe und schmierige, höhermolekulare Reaktionsprodukte aus. Nach weiterem Petrolätherzusatz und Kratzen begann sich eine Substanz in blaßgelb gefärbten Kristallen abzuscheiden (3,4 g, das sind 49% d. Th.). Nach dem Umlösen aus Äther-Petroläther lag der Schmp. bei 67 bis 69°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5$. Ber. C 57,14, H 4,80, OCH_3 14,76.

Gef. C 57,23, H 4,89, OCH_3 14,67.

Der Stoff ist in Eisessig leicht, in Äther und Benzol mittelschwer und in Petroläther schwer löslich. Bei der Aufbewahrung trat nach 6 bis 8 Wochen Zersetzung zu einem dunklen zähen Öl ein. Während der Hydrierung in Eisessig mit Pd-Katalysator nahm die Verbindung 3 Mole H_2 auf und lieferte Kreosol (1-Oxy-2-methoxy-4-methyl-benzol). Dieses wurde in der üblichen Weise in die entsprechende Phenoxyessigsäure übergeführt. Schmp. 117 bis 119°. Die Mischschmelzpunktprobe mit einem authentischen Präparat ergab keine Depression.

Die UV-Absorptionsspektren wurden in einem *Beckman*-Spektrophotometer aufgenommen.

Die Mikro-C, H-Analysen wurden von Herrn Dr. *G. Kainz* im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Institutes ausgeführt.