

Studien zur Benzotropolonbildung aus 3-Hydroxy-o-benzochinon

(Zur Kenntnis der o-Chinone, 29. Mitt.)¹

Von

L. Horner*, K. Dölling und E. Geyer

Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Mainz

(Eingegangen am 8. März 1967)

Die Benzotropolonbildung aus Brenzcatechin- und Pyrogallolderivaten hängt von Art, Größe und Stellung der Substituenten in den Reaktionspartnern ab. Nur in die 5-Stellung des Pyrogallols können elektrophile Substituenten eingebaut werden, ohne daß die Fähigkeit zur Benzotropolonbildung verlorengeht. Dieses Verhalten wird durch die Symmetrie der elektronischen Struktur des als 1,3-Dipol wirkenden Anions erklärt.

In 4- und 6-Stellung durch Methyl-, Äthyl- und Phenylgruppen substituierte Pyrogallole liefern mit 3-Methoxy-o-benzochinon Benzotropolone; Isopropyl- und *tert.* Butylgruppen in den gleichen Positionen verhindern aus sterischen Gründen die Benzotropolonbildung.

Es wird versucht, aus der Produktanalyse von Benzotropologemischen, die durch oxydative Verknüpfung von Brenzcatechinderivaten mit Pyrogallolderivaten hervorgegangen sind, Einblick in die den Mechanismus bestimmenden Faktoren zu erhalten. Verbindliche Aussagen hierüber werden durch die mangelhaften Stoffbildungen unmöglich gemacht.

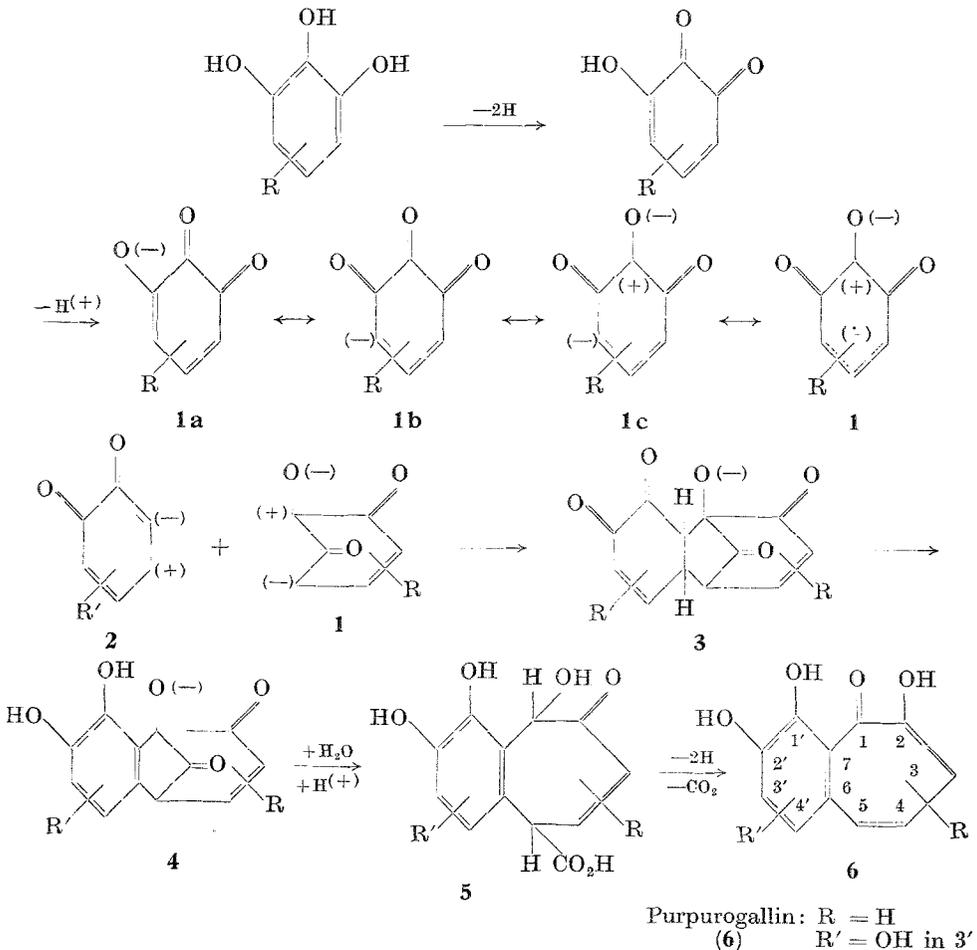
The formation of benzotropolone compounds from catechol and pyrogallol derivatives depends upon the type, size, and position of the substituents in the reactants. Electrophilic substituents can be installed only in the 5-position of pyrogallol without losing the capability of forming benzotropolones. This behavior is explained by the symmetrical electronic structure of the anion acting as 1,3-dipole.

* *Fritz Wessely* in herzlicher Verbundenheit zum 70. Geburtstag gewidmet.

¹ 28. Mitt.: L. Horner und K. H. Weber, Chem. Ber., z. Zt. im Druck.

Pyrogallols, substituted in the 4- and 6-position by either methyl-, ethyl- or phenyl-groups, yield benzotropolones with 3-methoxy-o-benzoquinone. Isopropyl- and *tert.* butyl-groups in the same positions hinder benzotropolone formation because of steric hindrance. It was attempted to clarify the effect of the factors on the reaction mechanism by analysis of mixtures of benzotropolones, formed by oxidative coupling of catechol derivatives with pyrogallol-derivatives. On account of deficient yields this could not be done.

Gestützt auf einige Experimentalbefunde und Analogien haben wir 1961 für die Bildung von Benzotropolonen aus Pyrogallolderivaten folgenden Mechanismus vorgeschlagen²:



² L. Horner, K. H. Weber und W. Dürkheimer, Chem. Ber. **94**, 2881 (1961).

Im ersten Reaktionsschritt wird das Pyrogallolderivat zum 3-Hydroxy-o-chinon dehydriert, das als vinyloge Carbonsäure leicht in das mesomeriestabilisierte Anion **1a**—**1c** übergeführt wird.

1 soll sich an die polarisierte Doppelbindung des o-Chinons **2** im Sinne einer 1,3-dipolaren Cycloaddition zu einer labilen Endocarbonylverbindung **3** anlagern, die sich durch Aromatisierung des Sechsrings (zu **4**), anschließende hydrolytische Öffnung der Endocarbonylbrücke (zu **5**), gefolgt von Aromatisierung des Tropolonringes durch Wasserstoffentzug und CO₂-Abspaltung zu **6** stabilisieren soll. Durch zahlreiche Analogiereaktionen kann jeder der diskutierten Reaktionsschritte abgestützt werden. Ein abschließender Beweis durch Isolierung oder Abfangen eines Zwischenproduktes ist jedoch bisher weder anderen Bearbeitern noch uns gelungen. Wir haben daher die Struktur der an der Reaktion beteiligten Komponenten systematisch abgewandelt, um indirekt Einblick in den Mechanismus der Reaktion zu gewinnen.

Einfluß von Art und Stellung der Substituenten in den Ausgangskomponenten auf die Benzotropolon-Bildung

a) Die Wirkung elektronischer Effekte

In früheren Untersuchungen ist gezeigt worden, daß Benzotropolone durch oxydative Verknüpfung geeigneter Brenzcatechin- und Pyrogallolderivate im Eintopfverfahren zugänglich sind^{3, 4}. Nach unseren bisherigen Erfahrungen verhindert jeder Substituent, der am o-Chinon (**2**) an der als 1,2-Dipol fungierenden Doppelbindung sitzt, die Reaktion. Diese Spezifität bestätigt unsere Annahme, daß die Endocarbonylverbindung **3** durch Abwanderung von zwei Protonen in das 1,2-Dicarbonylsystem zu **4** partiell aromatisiert und hierdurch die beiden Folgereaktionen (Ringspaltung und Dehydrierung) vorbereitet und erleichtert werden. Vom Mechanismus her gesehen war für das als 1,3-Dipol wirkende Anion des 3-Hydroxy-o-chinon **1** eine geringere Substituentenabhängigkeit zu erwarten.

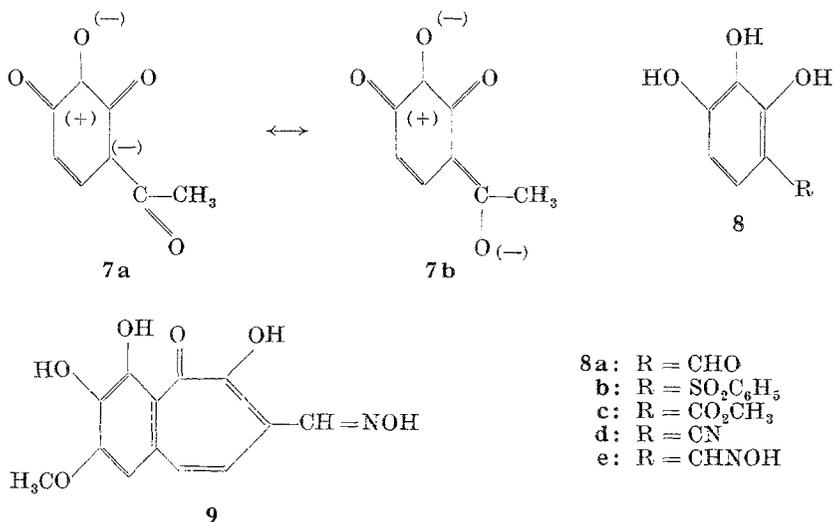
Wenn das chemische Verhalten des 3-Hydroxy-o-chinon-anions durch die mesomeren Grenzformeln **1a**—**1c** richtig wiedergegeben ist, so sollten räumlich nicht zu anspruchsvolle Substituenten mit schwachem induktivem und mesomerem Effekt in den Positionen **4**, **5** und **6** keinen entscheidenden Einfluß auf den Reaktionsverlauf ausüben.

Am unempfindlichsten gegen Substituenteneinflüsse sollte aus sterischen und elektronischen Gründen die 5-Stellung in **1** sein, da Substituenten in 5-Position die Symmetrie des Anions **1** nicht stören dürften, wohl aber die Elektronendichte des Ringes beeinflussen können. Substi-

³ L. Horner, W. Dürckheimer, K. H. Weber und K. Dölling, Chem. Ber. **97**, 312 (1964).

⁴ M. Murakami, K. Suzuki und E. Mishima, J. chem. Soc. Japan **75**, 622 (1954).

tuenten mit starker induktiver und mesomerer Wirkung in den Positionen 4 oder 6 werden jedoch das gesamte Elektronensystem in **1** verzerren. Hierdurch sollte die Verknüpfung des o-Chinons **2** mit den Positionen 2 und 4 bzw. 2 und 6 des Anions **1** blockiert werden. Wie wir schon lange wissen⁵, sind 4-Nitropyrogallol und 4-Acetyl-pyrogallol zur Purpurogallinbildung nicht befähigt. Im Anion z. B. des dehydrierten 4-Acetyl-pyrogallols überwiegt sicherlich die zur Cycloaddition nicht befähigte Form **7 b**.



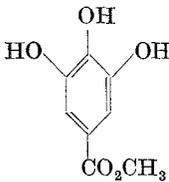
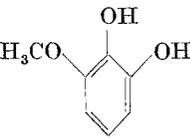
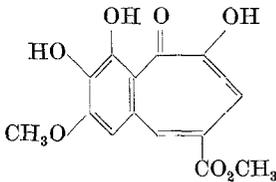
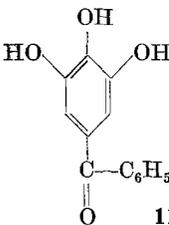
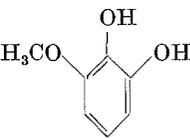
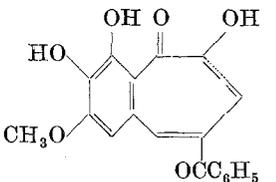
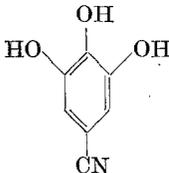
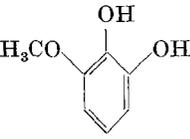
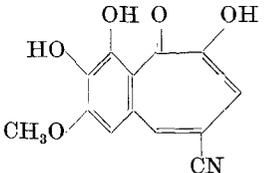
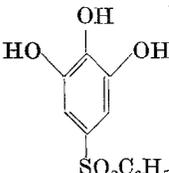
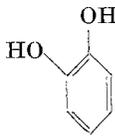
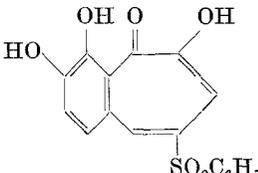
Die Benzotropolonbildung bleibt auch mit den Verbindungen **8 a—d** aus den gleichen Gründen aus. Eine Ausnahmestellung nimmt das Oxim **8 e** ein, das mit 3-Methoxy-o-benzochinon in 65% Ausbeute das erwartete Benzotropolonderivat **9** liefert. Wir schließen aus diesem Befund, daß die Oximgruppe unter unseren Reaktionsbedingungen keinen starken Elektronenzug auf den Ring ausübt. Es ist wenig wahrscheinlich, daß Wasserstoffbrückenbindungen die Reaktion verhindern (**8 c**), da auch mit dem Nitril **8 d** die Benzotropolonbildung ausbleibt; denn in einem o-Hydroxybenzonitril kann sich aus sterischen Gründen keine innere Wasserstoffbrücke ausbilden, die eine Anionenbildung unterdrückt.

In Übereinstimmung mit den theoretischen Erwartungen beeinträchtigen die gleichen elektrophilen Substituenten in der 5-Stellung des Pyrogallolderivates aber die Benzotropolonbildung nicht, wie Tab. 1 zeigt.

Durch Einbau elektrophiler Substituenten in 5-Stellung wird offenbar der symmetrische Zustand der Elektronenkonfiguration als eine der wesentlichsten Voraussetzungen der 1,3-dipolaren Cycloaddition bewahrt.

⁵ W. Dürckheimer, Dissert. Univ. Mainz, 1959.

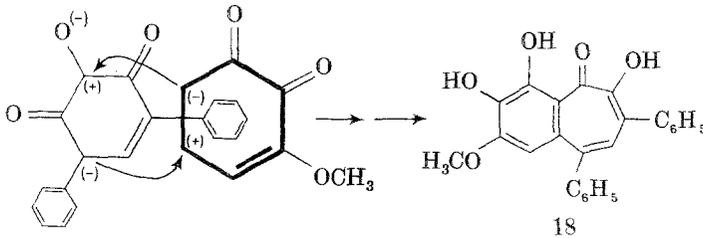
Tabelle 1. Benzotropolone aus Pyrogallolderivaten mit elektro-negativen Substituenten in 5-Stellung nach der Kaliumjodat- und o-Chinon-Methode³

Pyrogallol-derivate	Brenzeate-chinderivate	Tropolon	Ausb. n. Kaliumjodat-Methode	Ausb. n. o-Chinon-Methode
 <p>10</p>		 <p>14</p>	92,5	83,5
 <p>11</p>		 <p>15</p>	84	88
 <p>12</p>		 <p>16</p>	86	88
 <p>13</p>		 <p>17</p>	81	—

b) Die Wirkung sterischer Effekte

Es ist schon lange bekannt, daß aus 3-Methoxy-o-chinon und 4,6-Di-*tert.* butyl-pyrogallol kein Benzotropolon entsteht⁵. Dagegen liefern 4,5-Dimethyl- und 4,6-Diäthyl-pyrogallol mit 3-Methoxy-o-chinon die erwarteten Benzotropolone mit den Alkylgruppen in 3-, 4- und 5-Stellung³. Wir haben jetzt gefunden, daß die Isopropylgruppe, die in ihrer Raumbeanspruchung eine Mittelstellung zwischen der Äthyl- und *tert.* Butylgruppe

einnimmt, in die 4- und 6-Stellung des Pyrogallols eingebaut, immer noch die Benzotropolonbildung unterdrückt. Daß dagegen 4,6-Diphenylpyrogallol mit 3-Methoxy-o-chinon das Benzotropolonderivat **18** in 75% Ausbeute liefert, zeigt, daß die im 1,3-Dipol in einer Ebene liegenden zwei Phenylkerne im Gegensatz zu den Isopropyl- und *tert.* Butylgruppen die Annäherung des als 1,2-Dipol wirkenden 3-Methoxy-o-chinons nicht entscheidend behindern.

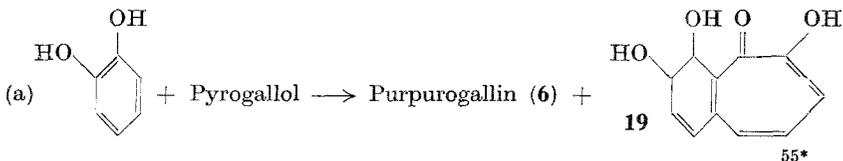


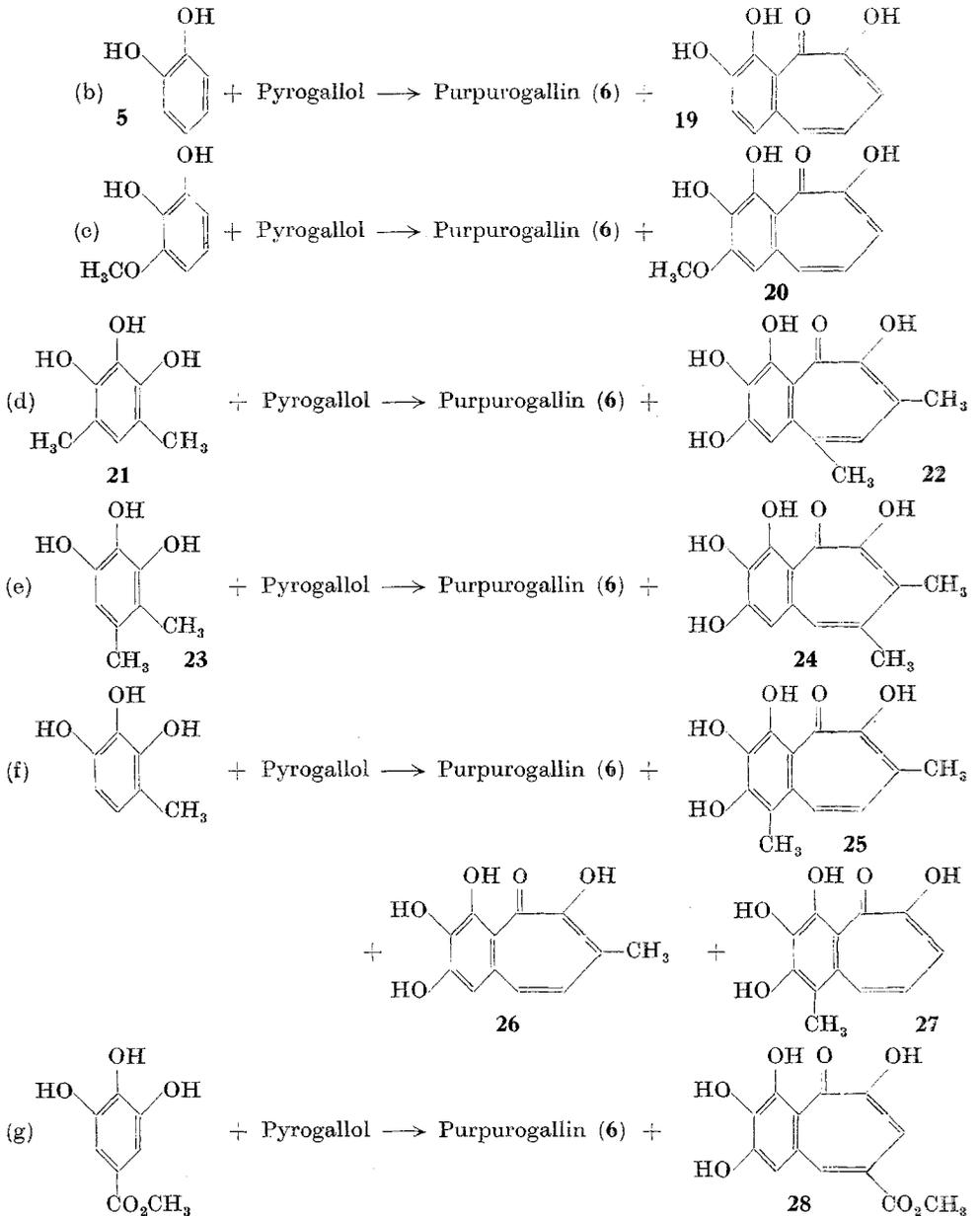
Das violette 3-Hydroxy-4,6-diphenyl-o-benzochinon konnte übrigens wegen seiner guten Löslichkeit in organischen Solventien bisher noch nicht in Substanz isoliert werden. In polaren Lösungsmitteln bildet sich rasch das gelbe, labile, dimere 3-Hydroxy-4,6-diphenyl-o-benzochinon. Auch 3-Hydroxy-4,6-isopropyl-o-benzochinon dimerisiert sich rasch.

Quantitative Untersuchung über Zusammensetzung und Ausbeute von Benzotropolonen

Oxydiert man Brenzcatechin- und Pyrogallolderivate geeigneter Struktur gemeinsam mit Pyrogallol in wäßriger Lösung, so bestehen verschiedene Kombinationsmöglichkeiten zwischen den entstehenden o-Chinonen und 3-Hydroxy-o-chinonen. Hierbei muß beachtet werden, daß dehydriertes Pyrogallol oder dehydrierte in 4-Stellung monosubstituierte Pyrogallolderivate auch als 1,2-Dipol fungieren können [vergl. Reaktionen (a) bis (g)].

Aus der Menge und der prozentualen Zusammensetzung der entstandenen Benzotropolone sollte man Rückschlüsse auf die Stabilität der Zwischenverbindungen ziehen können. Es wurden nach der Kaliumjodat-Methode die Umsetzungen (a) bis (g) durchgeführt, die Reaktionsprodukte dünnschichtchromatographisch getrennt und die Ausbeuten UV-spektroskopisch bestimmt.





Mit Ausnahme der Umsetzung (b) wurden alle Ausgangskomponenten im Mol-Verhältnis 1:1 umgesetzt.

Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Die in Tab. 2 angegebenen Prozentzahlen bedeuten Gewichtsprozent an definierten Benzo-

tropolonen im Reaktionsprodukt. Vom Reaktionsprodukt der Umsetzung (f) unterscheiden sich die R_f -Werte von **6** und **26** einerseits und **27** und **25** andererseits nur so wenig, daß eine quantitative Auswertung nicht möglich war. Nach dem Ergebnis der Dünnschichtchromatographie entsteht bei der Umsetzung (g) ganz überwiegend Purpurogallin (**6**). Im sublimierten Rohprodukt erscheint im IR-Spektrum bei 1720 cm^{-1} eine schwache Carbonylbande, die einer Estergruppierung zuzuordnen ist.

Tabelle 2. Gemeinsame Oxydation verschiedener Pyrogallol- und Brenzcatechinderivate im Molverhältnis 1:1* in wäßriger Lösung mit Kaliumjodat. Bei den Versuchen a—g bildeten sich unterschiedliche Mengen Purpurogallin (A)

Versuch	Ausgangskomponenten	Entstandene Konkurrenzverbindung B	Verhältnis der entst. Tropolone A : B	Gesamtausbeute an Tropolonen (Gewichtsprozent)
a	Brenzcatechin Pyrogallol	19	3,9 : 1	57
b	Brenzcatechin (5 Mol) Pyrogallol (1 Mol)	19	1 : 1,4	76
c	3-Methoxybrenzcatechin Pyrogallol	20	1 : 2,3	72
d	4,6-Dimethylpyrogallol (21) Pyrogallol	22	1 : 3,2	52
e	4,5-Dimethylpyrogallol (23) Pyrogallol	24	1,3 : 1	38
f	4-Methylpyrogallol Pyrogallol		Gemisch der entstandenen Benzotropolone konnte nicht quantitativ getrennt werden	
g	Gallussäuremethylester Pyrogallol			

* Soweit nicht ausdrücklich anders angegeben.

Schlußfolgerungen

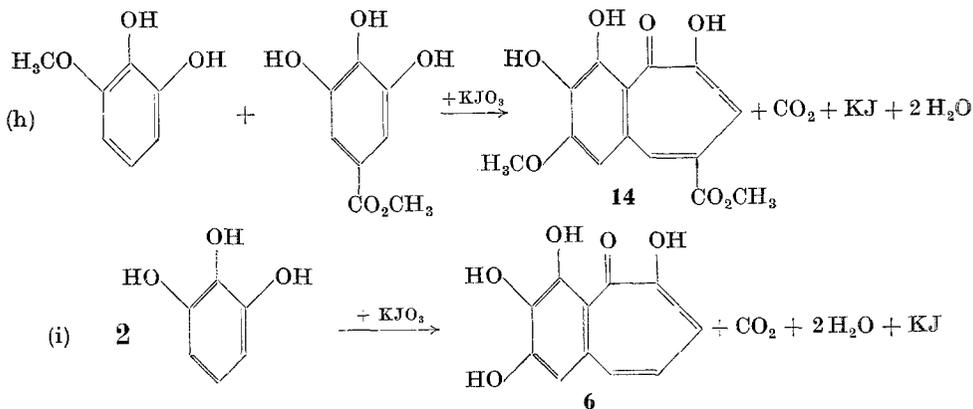
Unter der *Annahme*, daß das gefundene Produktenverhältnis einen Rückschluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen den einzelnen Reaktionspartnern gestattet, kann folgendes gesagt werden:

Die Umsetzungen (a) und (b) zeigen, daß bei *gleichen* Ausgangskonzentrationen der Reaktionspartner — gleiche Oxydationsgeschwindigkeit für beide Partner vorausgesetzt — 3-Hydroxy-o-chinon etwa um den Faktor 4 schneller mit sich selbst als mit o-Benzochinon reagiert. Verwendet man jedoch die *fünffache* Konzentration an Brenzcatechin, so wird einerseits die Gesamtausbeute an Tropolon erhöht und andererseits das Produktenverhältnis zugunsten von **19** verschoben. Die Erhöhung der Gesamtausbeute spricht dafür, daß durch Kaliumjodat entweder ein Folgeprodukt des Pyrogallols oder auch Purpurogallin selbst weiter verändert wird. Die bevorzugte Bildung von **19** in Reaktion (b) lehrt, daß

o-Benzochinon auf Grund von zwei additionsbereiten Doppelbindungen 3-Hydroxy-o-chinon wirksam abfängt. Daß jedoch noch andere Faktoren das Reaktionsverhalten der Partner maßgeblich beeinflussen können, läßt das Ergebnis der Umsetzungen (d)—(g) vermuten. Ob die Redoxpotentiale der an den Umsetzungen beteiligten Reaktionspartner einen Einfluß auf das Reaktionsergebnis ausüben, ist noch ungewiß. Möglicherweise werden die Pyrogallolderivate schneller oxydiert, da die Redoxpotentiale von Pyrogallolderivaten niedriger liegen als die von Brenzcatechinderivaten⁶. Andererseits liegt das Oxydationspotential von Kaliumjodat so hoch, daß beide Reaktionspartner mit vergleichbarer Geschwindigkeit dehydriert und damit auch in einer vergleichbaren Konzentration aufeinander einwirken können.

Zu den Ergebnissen der Reaktionen (d) und (e) kann folgendes gesagt werden:

Die höhere Ausbeute für den Gesamtumsatz und der höhere Anteil an 3,5-Dimethylpurpurogallin (22) im Vergleich zu 3,4-Dimethylpurpurogallin (24) erlauben — mit Vorsicht — den Rückschluß, daß das symmetrisch gebaute Anion des dehydrierten 4,6-Dimethylpyrogallols stabiler ist als die analoge Verbindung des 4,5-Dimethylpyrogallols. Die unterschiedlichen Ausbeuten bei den einzelnen Stoffkombinationen werden wahrscheinlich durch eine Reihe von noch unbekanntem Neben- bzw. Folgereaktionen verursacht. Hierbei ist insbesondere an die Bildung von dimeren o-Chinonen zu denken, die sich in polaren Solventien leicht bilden und oxydativ in huminsäureähnliche Verbindungen umgewandelt werden. Zur ersten Orientierung über Art und Umfang der Nebenreaktionen wurde deshalb der zeitliche Verbrauch des Oxydationsmittels potentiometrisch verfolgt. Als geeignete Modellreaktionen erscheinen die Umsetzungen (h) und (i), die theoretisch nur zu einem einzigen Reaktions-



⁶ L. Horner und E. Geyer, Chem. Ber. 98, 2016 (1965).

produkt führen sollten. Die Ausbeute an den Benzotropolonen **14** und **6** betrug roh 91 bzw. 55% d. Th.

Eine 100proz. Bildung von **14** bzw. **6** vorausgesetzt, sollten bei einem Einsatz von 2 mMol der Ausgangskomponenten genau 2 mMol Kaliumjodat verbraucht werden. Angeboten wurden den Reaktionspartnern aber 2,25 mMol KJO_3 . Aus Tab. 3 ist ersichtlich, daß das Oxydationsmittel in Reaktion (i) deutlich schneller verbraucht wird als bei Reaktion (h).

Tabelle 3. Bestimmung des KJO_3 -Verbrauches bei den Reaktionen (h) und (i) in Abhängigkeit von der Zeit

Reaktion	Verbrauch an Kaliumjodat (in mMol) nach:		
	5 Min.	10 Min.	15 Min.
(h)	1,34	2,0	2,16
(i)	2,0	2,16	2,25

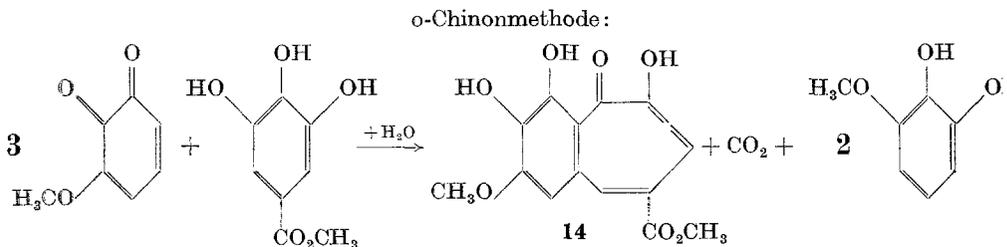
Bei beiden Reaktionen übersteigt aber schon nach 15 Min. der Verbrauch an Oxydationsmittel die theoretisch erforderliche Menge. Es muß also bei den Reaktionen entweder eine intermediäre Zwischenverbindung oder das ausgefallene Benzotropolon oxydativ verändert werden. In Kontrollversuchen kann leicht gezeigt werden, daß die in Wasser suspendierten Reaktionsprodukte **6** und **14** auch nach 15 Min. kein Jodat verbraucht haben und quantitativ zurückgewonnen werden können. In Lösung werden dagegen die gleichen Benzotropolone sehr rasch oxydativ verändert. Als wichtige Nebenreaktion muß offenbar auch die Dimerisierung der primär entstehenden o-Chinone angesehen werden. Reines 3-Methoxy-o-benzochinon [entsteht neben dem Dehydro-gallussäuremethylester bei Reaktion (h)] verändert sich in 0,05 mol. Lösung in Wasser/Aceton 1:1 bei 20° ziemlich schnell. Nach 22,5 Min. ist bereits die Hälfte des ursprünglich eingesetzten 3-Methoxy-o-chinons verschwunden. Versetzt man eine 0,05 mol. Lösung von 3-Methoxybrenzcatechin in Wasser/Aceton (1:1) bei 20° mit der zur Erzeugung des o-Chinons genau erforderlichen Menge KJO_3 und bestimmt potentiographisch die zeitliche Abnahme an Oxydationsmittel, so erhält man fast die gleiche Kurve wie beim reinen 3-Methoxy-o-benzochinon. Dünnschichtchromatographisch sind vier Reaktionsprodukte erkennbar (auf mit Polyamidpulver der Fa. Merck AG., Darmstadt beschichteten Glasplatten), die mit den bei der Dimerisierung von reinem 3-Methoxy-o-chinon entstehenden Verbindungen identisch sind. Rohes dimeres 3-Methoxy-o-benzochinon, das auf einem anderen Wege⁵ erhalten wurde, enthält nach Auskunft der Dünnschichtchromatographie die gleichen vier Verbindungen. Es wird zur Zeit geprüft, ob es sich dabei um die beiden Paare von *Endo*- und *Exodimeren* des 3-Methoxy-o-benzochinons handelt. Aus den Befunden darf gefolgert werden, daß eine äquivalente Menge KJO_3 sehr rasch 3-Methoxybrenzcatechin zu 3-Methoxy-o-

benzochinon ohne weitere Folgereaktionen dehydriert. Verfolgt man die zeitliche Abnahme des Oxydationswertes einer 0,05 mol. Lösung von 3-Methoxy-o-benzochinon (vgl. Tab. 6 im exper. Teil) in Wasser/Aceton (1:1) bei 20°, so findet man, nach einer Reaktion 2. Ordnung ausgewertet, für die Geschwindigkeitskonstante den Wert ca. $2 \cdot 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$. Der gleiche Wert ergibt sich, wenn man 3-Methoxy-brenzcatechin unter den gleichen Reaktionsbedingungen mit KJO_3 oxydiert. Diese Übereinstimmung spricht überzeugend für die oben formulierte Annahme, daß 3-Methoxy-o-benzochinon das erste Reaktionsprodukt bei der Einwirkung von KJO_3 auf 3-Methoxy-brenzcatechin ist. KJO_3 im Überschuß dagegen wirkt oxydativ in noch unbekannter Weise auf 3-Methoxy-o-benzochinon oder dessen Dimeres ein.

Versetzt man eine 0,05 mol. Lösung von Gallussäuremethylester in Wasser/Aceton (1:1) bei 20° mit der zur Erzeugung des entsprechenden 3-Hydroxy-o-benzochinons äquivalenten Menge an KJO_3 , so verändert sich der entstehende Dehydrogallussäuremethylester sehr rasch. Schon nach 4,7 Min. sind 50% des entstehenden o-Chinons dimerisiert oder haben in anderer Weise abreagiert. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß bei der Benzotropolonbildung die Dimerisierung der intermediär entstehenden o-Chinone für die teilweise recht niedrigen Ausbeuten mit verantwortlich ist. Daneben ist eine oxydative Veränderung der Zwischenprodukte durch anfangs noch im Überschuß vorhandenes KJO_3 nicht auszuschließen. Die bei der Benzotropolonbildung und Dimerisierung entstehenden anderen Reaktionsprodukte konnten auf Grund der großen Trennschwierigkeiten bis jetzt noch nicht identifiziert werden. Untersuchungen hierüber sind zur Zeit im Gange.

Vergleiche von o-Chinon-Methode^{3, 7} und Kaliumjodat-Methode

Mit Hilfe der dünn-schichtchromatographischen Trennmethode wurde die Ausbeute des aus 3-Methoxy-o-benzochinon und Gallussäuremethylester nach zwei Methoden gebildeten Purpurogallinderivates UV-spektroskopisch bestimmt:



⁷ L. Horner und W. Dürckheimer, Z. Naturforsch. **14b**, 743 (1959).

Kaliumjodat-Methode: vgl. Reaktion (h).

Die jeweils erhaltenen Ausbeuten zeigt Tab. 4.

Tabelle 4. Vergleich der Ausbeuten an 1',2'-Dihydroxy-3'-methoxy-4-carbomethoxybenzotropolon-(6,7) (**14**) nach der Kaliumjodat- und o-Chinon-Methode

Methode	Ausb. an Rohprodukt (in % d. Th.)	UV-spektroskopisch ermittelte Ausb. an Tropolon (in % d. Th.)
o-Chinonmethode	83,5	51
Kaliumjodatmethode	92,5	73,4

Die Kaliumjodat-Methode arbeitet in homogener Lösung und liefert daher die Verbindung **14** in höherer Ausbeute.

Dem Fonds der Chemie (Verband der Chemischen Industrie) sowie den Farbwerken Hoechst AG. danken wir für die gewährte Unterstützung. Der Badischen Anilin- & Sodafabrik AG. und den Farbenfabriken Bayer haben wir für Chemikalienspenden zu danken.

Experimenteller Teil

Darstellung der Pyrogallolderivate

2,3,4-Trihydroxydiphenylsulfon (**8b**)

Eine Lösung von 9,3 g (33 mMol) 2,3-Dihydroxy-4-methoxy-diphenylsulfon⁸ in 50 cm³ 48proz. HBr und 50 cm³ Eisessig wird unter N₂ 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird unter N₂ im Vak. entfernt. Der Rückstand, eine gelbe Masse, kristallisiert beim Anreiben durch. Schmp. 141° (derbe farblose Kristalle aus Benzol), Ausb. 2,6 g (30% d. Th.).

C₁₂H₁₀O₅S. Ber. C 54,14, S 12,02. Gef. C 54,56⁹, S 11,29.

2,3,4-Trihydroxybenzonnitril (**8d**)

2,3,4-Trimethoxybenzaldehydoxim

Zu einem Ansatz von 10 g (51 mMol) 2,3,4-Trimethoxybenzaldehyd¹⁰, 25 g Hydroxylaminhydrochlorid und 200 cm³ 50proz. NaOH wird soviel Äthanol zugegeben, daß bei Siedehitze die Komponenten vollständig gelöst sind. Nach 30 Min. Rückflußkochen kristallisiert das Oxim beim Kühlen mit Eis in farblosen Nadeln aus. Schmp. 95—96° (aus Äthanol), Ausb. 9,3 g (86% d. Th.).

C₁₀H₁₃NO₄. Ber. C 56,86, H 6,20, N 6,63.
Gef. C 56,69, H 6,31, N 6,60.

⁸ L. Horner und S. Göwecke, Chem. Ber. **94**, 1267 (1961).

⁹ Der Automat nach Wösthoff liefert nur C-Werte. Siehe hierzu W. Stuck, Mikrochim. Acta [Wien] **1960**, 421.

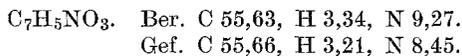
¹⁰ D. Gutsche und F. Jason, J. Amer. chem. Soc. **78**, 1184 (1956).

2,3,4-Trimethoxybenzonitril

8,5 g (40 mMol) 2,3,4-Trimethoxybenzaldehydoxim werden 2 Stdn. in 100 cm³ Ac₂O unter Rückfluß gekocht und anschließend in 500 cm³ Wasser eingeührt. Beim Abkühlen kristallisiert das Nitril in farblosen Nadeln aus. Ausb. 7,7 g (fast quantit.), Schmp. 58—59°¹¹.

2,3,4-Trihydroxybenzonitril (8d)

11,6 g (60 mMol) 2,3,4-Trimethoxybenzonitril werden mit 20 g AlCl₃ in 100 cm³ Chlorbenzol 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei sich eine feste, bräunliche Masse abscheidet. Das Reaktionsgemisch wird in 250 cm³ halbkonz. HCl eingerührt und mit Äther extrahiert. Der Ätherrückstand wird aus Wasser unter Zusatz von eisenfreier Tierkohle umkristallisiert. Schmp. 177 bis 178°; blaugrüne FeCl₃-Reaktion. IR-Spektrum: scharfe Nitrilbande bei 2255 cm⁻¹, Ausb. 6,7 g (74% d. Th.).

*3,4,5-Trihydroxybenzophenon (11)*

Eine Lösung von 5,9 g (21,8 mMol) 3,4,5-Trimethoxybenzophenon¹² in einem Gemisch aus 30 cm³ Eisessig und 30 cm³ HBr wird unter N₂ 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abddestillieren des Lösungsmittels im Vak. unter N₂ hinterbleibt eine graue Kristallmasse, die mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt wird. Der Ätherrückstand kann aus Wasser unter Zusatz von eisenfreier Tierkohle umkristallisiert werden Schwach grünlich gefärbte Nadeln vom Schmp. 182—183°¹³; tiefblaue FeCl₃-Reaktion.

*4,6-Dimethylpyrogallol (21)**2,3,4-Trimethoxy-5-methylbenzaldehyd*

Eine Mischung aus 10,0 g (55 mMol) 4-Methylpyrogalloltrimethyläther³ und 10,2 g (75,5 mMol) N-Methylformanilid wird unter Kühlung mit Eiswasser und Rühren innerhalb von 30 Min. mit 11,9 g POCl₃ versetzt. Das rote Reaktionsgemisch läßt man unter Rühren 30 Min. bei Zimmertemp. und 2 Stdn. bei 60° Badtemp. ausreagieren. Man gießt in etwa 200 cm³ Eiswasser ein, läßt über Nacht stehen und schüttelt mehrmals mit Äther aus. Der Ätherauszug wird mit gesättigter NaHSO₃-Lösung durchgeschüttelt, die Aldehydbisulfitverbindung nach 1stdg. Stehen isoliert und mit 2*n*-Schwefelsäure gespalten. Der freigesetzte Aldehyd wird in Äther aufgenommen, getrocknet und destilliert; Sdp._{0,01} 125—130°, Ausb. 10,3 g (89% d. Th.).

*4,6-Dimethylpyrogalloltrimethyläther*

Eine Lösung von 16,2 g (77 mMol) 2,3,4-Trimethoxy-5-methylbenzaldehyd, 13 cm³ Hydrazinhydrat und 15,5 g KOH in 120 cm³ Diäthylenglykol wird langsam unter Rühren innerhalb von 30 Min. auf 90—100° und schließ-

¹¹ P. Karrer, A. Rebmann und E. Zeller, Helv. chim. Acta **3**, 261 (1920).

¹² C. F. Koelsch und R. N. Flesch, J. org. Chem. **20**, 1270 (1955).

¹³ E. Fischer, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 1015 (1909).

lich 3 Stdn. auf 140° erhitzt. Das gelb gefärbte Hydrazon beginnt bereits ab 50° sich zu zersetzen. Das Reaktionsgemisch wird mit 400 cm³ Wasser verdünnt und mehrmals mit tiefsied. Petroläther (*PÄ*) ausgeschüttelt. Der farblose Rückstand des *PÄ*-Auszuges siedet bei 35° (0,01 Torr), Ausb. 13,7 g (91% d. Th.).

C₁₁H₁₆O₃. Ber. C 67,32, H 8,22. Gef. C 67,57, H 8,29.

4,6-Dimethylpyrogallol (21)

Eine Lösung von 13,7 g (70 mMol) 4,6-Dimethylpyrogalloltrimethyläther und 30 g AlCl₃ in 120 cm³ Chlorbenzol wird 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das kalte Reaktionsgemisch wird in 250 cm³ kalte 15proz. HCl eingeringt und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherrückstand wird mit 100 cm³ tiefsied. *PÄ* durchgearbeitet und dann abgesaugt. Farblose Nadeln aus Wasser. Schmp. 124—126°¹⁴, Ausb. 9,2 g (85% d. Th.).

4,6-Diphenylpyrogallol (18a)

4-Phenyl-6-brompyrogalloltrimethyläther

Zu einer Lösung von 29,7 g (0,12 Mol) 4-Phenylpyrogalloltrimethyläther¹⁵ in 150 cm³ trockenem CCl₄ werden innerhalb von 3 Stdn. unter kräftigem Rühren und Eiskühlung 19,5 g (0,12 Mol) Br₂ langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch bleibt über Nacht stehen. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Anreiben mit tiefsied. *PÄ* kristallisiert das Produkt in farblosen Blättchen. Ausb. 35,2 g (88,5% d. Th.), Schmp. 75° (aus *PÄ*).

C₁₅H₁₅BrO₃. Ber. C 55,74, Br 24,73. Gef. C 54,73⁹, Br 24,83.

1-(2,3,4-Trimethoxy-5-phenyl)-cyclohexanol

Einer aus 1,4 g (0,18 g-Atom) Lithium und 15,7 g (0,1 Mol) Brombenzol bereiteten äther. Lösung von Lithiumphenyl tropft man unter Eiskühlung und unter N₂ eine Lösung von 32,3 g (0,1 Mol) 4-Phenyl-6-brompyrogalloltrimethyläther in 50 cm³ absol. Benzol und 50 cm³ absol. Äther innerhalb von 2 Stdn. zu und rührt bei Zimmertemp. 1,5 Stdn. nach. Dabei fällt 4-Phenyl-6-lithiumpyrogalloltrimethyläther als farbloser Niederschlag aus. In diese Suspension läßt man bei 0° eine Lösung von 13,3 g (0,14 Mol) frisch destill. Cyclohexanon in 50 cm³ absol. Äther innerhalb von 20 Min. einfließen, wobei sich der Niederschlag wieder auflöst. Die Reaktionslösung bleibt über Nacht stehen und wird unter Kühlung mit Eiswasser zersetzt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man 17,4 g (51% d. Th.) einer farblosen Verbindung, die, aus *PÄ* umkristallisiert, bei 96—97° schmilzt.

C₂₁H₂₆O₄. Ber. C 73,66, H 7,66. Gef. C 73,95, H 7,35.

1-(2,3,4-Trimethoxy-5-phenyl)-cyclohexen

16,7 g (49 mMol) 1-(2,3,4-Trimethoxy-5-phenyl)-cyclohexanol werden zusammen mit 4 g (45 mMol) wasserfr. Oxalsäure in 150 cm³ absol. Toluol 2 Stdn. unter Verwendung eines Wasserabscheiders unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird von ausgefallener Oxalsäure abfiltriert und die Toluollösung mehrmals mit NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen. Der

¹⁴ L. D. London und R. Summers, J. chem. Soc. [London] 1954, 1134.

¹⁵ J. M. Bruce und F. K. Sutcliffe, J. chem. Soc. [London] 1955, 4435.

Rückstand der Toluollösung, ein gelbliches, zähflüssiges Öl, kristallisiert beim Anreiben mit *P*Ä durch. Schmp. 69° (aus *P*Ä), Ausb. 15,2 g (96% d. Th.).

$C_{21}H_{24}O_3$. Ber. C 77,75. Gef. C 77,48 (*Wösthoff*⁹⁾).

4,6-Diphenylpyrogalloltrimethyläther

Eine Lösung von 14,5 g (45 mMol) 1-(2,3,4-Trimethoxy-5-phenyl)-cyclohexen und 24,0 g (100 mMol) Chloranil in 150 cm³ absol. Xylol wird 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Von ausgefallenem Tetrachlorhydrochinon wird abgesaugt und der Rest mit 10proz. NaOH und Wasser entfernt. Der Xylolrückstand, ein rotes Öl, kristallisiert nach längerem Stehen und Anreiben durch. Die Kristalle werden auf Ton abgepreßt. Die Ausb. [6 g Rohprodukt (42% d. Th.)] hängt stark von der Qualität des benutzten Chloranils ab.

4,6-Diphenylpyrogallol (18a)

Die Lösung von 5,0 g (15,6 mMol) des rohen 4,6-Diphenylpyrogalloltrimethyläthers in 100 cm³ Chlorbenzol wird mit 7,0 g AlCl₃ 3,5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch in 150 cm³ eiskalte 15proz. HCl eingerührt und mehrmals mit Äther extrahiert. Der Ätherrückstand, eine zähe dunkle Masse, kristallisiert beim Stehen durch. Schmp. 155—156° (aus Benzol; dunkelblaue FeCl₃-Reaktion), Ausb. 2,7 g (62% d. Th.).

$C_{18}H_{14}O_3$. Ber. C 77,68, H 5,07. Gef. C 77,93, H 5,06.

Beim Dehydrieren von 4,6-Diphenylpyrogallol in Äther mit Silberoxid entsteht die violette Lösung des 4,6-Diphenyl-3-hydroxy-o-benzochinons. Nach einigen Min. schlägt die Farbe der Lösung über Rot nach Gelb um (Dimerisierung). Wegen der guten Löslichkeit und Labilität konnte das 3-Hydroxy-4,6-diphenyl-o-benzochinon nicht in Substanz isoliert werden.

4,6-Diisopropylpyrogallol

4,6-Diisopropylpyrogalloltriacetat

Eine Lösung von 20 g (0,16 Mol) Pyrogallol in 200 cm³ 70proz. Schwefelsäure wird unter Rühren und Durchleiten von N₂ innerhalb von 30 Min. tropfenweise mit 80 cm³ absol. Isopropylalkohol versetzt. Man rührt auf dem Wasserbad noch 3 Stdn., verdünnt mit Wasser und schüttelt mehrmals mit Äther aus. Der Rückstand der getrockneten organischen Phase, eine dunkelblau-braune viskose Flüssigkeit, kann nicht zur Kristallisation gebracht werden. Zur Reinigung wird das ölige Produkt mit 200 cm³ Ac₂O versetzt und durch 2stdg. Kochen in das Triacetat übergeführt, das zunächst als dunkelbraune Masse anfällt, die mit farblosen Kristallen durchsetzt ist. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Äthanol erhält man 19,4 g (36,4% d. Th.) farbloser Nadeln vom Schmp. 118°.

$C_{18}H_{24}O_6$. Ber. C 64,27, H 7,19. Gef. C 64,19, H 7,16.

4,6-Diisopropylpyrogallol

Durch eine Lösung von 13,4 g (58 mMol) 4,6-Diisopropylpyrogalloltriacetat in 180 cm³ Methanol wird 2 Stdn. lang unter Rühren und Erwärmen auf dem Wasserbad ein kräftiger Strom trock. HCl durchgeleitet. Nach Ab-

destillieren des Methanols kristallisiert das Pyrogallolderivat beim Anreiben mit Wasser aus. Man kristallisiert die sehr autoxydable Substanz aus Benzol/*PÄ* 1 : 1 um. Schmp. 68—69°, Ausb. 10,1 g (83% d. Th.).

$C_{12}H_{18}O_3$. Ber. C 68,54, H 8,63. Gef. C 67,91, H 8,75.

4,6-Diisopropylpyrogallol liefert mit 3-Methoxy-*o*-benzochinon nach der *o*-Chinon-Methode und mit 3-Methoxy-brenzcatechin nach der Kaliumjodat-Methode (vgl. weiter oben) kein Benzotropolonderivat. Bei der Umsetzung mit 3-Methoxy-*o*-benzochinon entsteht nach vorausgehender Violettfärbung ein gelbes amorphes Produkt, das aus *PÄ* umkristallisiert werden kann. Das kanariengelbe, dimere 3-Hydroxy-4,6-diisopropyl-*o*-benzochinon schmilzt bei 135—138° und gibt keine $FeCl_3$ -Reaktion.

$C_{24}H_{32}O_6$ (416,5). Ber. C 69,21, H 7,74. Gef. C 69,02, H 7,84.

MG (kryoskop. in Benzol): 401, 408.

Darstellung der Benzotropolonderivate

Die im folgenden beschriebenen Benzotropolone wurden sowohl nach der KJO_3 - als auch nach der *o*-Chinon-Methode³ dargestellt.

1',2'-Dihydroxy-3'-methoxy-4-carbmethoxybenzotropolon-(6,7) (14)

a) mit KJO_3

1,84 g (10 mMol) Gallussäuremethylester, 1,40 g (10 mMol) 3-Methoxy-brenzcatechin, 2,14 g (10 mMol) KJO_3 .

Ausb. 2,7 g (92,5% d. Th.), Schmp. 227—228° (rotbraune Nadelchen aus Eisessig).

$C_{14}H_{12}O_7$. Ber. C 57,54, H 4,14. Gef. C 57,13, H 4,12.

b) Nach der *o*-Chinon-Methode

2,8 g (20,4 mMol) 3-Methoxy-*o*-benzochinon, 1,25 g (6,8 mMol) Gallussäuremethylester.

Ausb. 1,65 g (83,5% d. Th.); Mischschmp. mit nach a) erhaltenem Benzotropolon **14** keine Depression.

1',2'-Dihydroxy-3'-methoxy-4-benzoylbenzotropolon-6,7 (15)

a) Mit KJO_3

690 mg (3 mMol) 3,4,5-Trihydroxybenzophenon (**11**), 420 mg (3 mMol) 3-Methoxy-brenzcatechin, 706 mg (3,3 mMol) KJO_3 .

Ausb. 850 mg (84% d. Th.), Schmp. 204—205° (orangebraune Nadelchen aus Äthanol).

$C_{19}H_{14}O_6$. Ber. C 67,45. Gef. C 66,88 (*Wösthoff*⁹).

b) Nach der *o*-Chinon-Methode

1,23 g (9 mMol) 3-Methoxy-*o*-benzochinon, 0,69 g (3 mMol) 3,4,5-Trihydroxybenzophenon (**11**).

Ausb. 893 mg (88% d. Th.) Mischschmp. zeigt mit nach a) erhaltenem Benzotropolon **15** keine Depression.

*1',2'-Dihydroxy-3'-methoxy-4-cyanbenzotropolon-6,7 (16)*a) *Mit* KJO₃

479 mg (3,1 mMol) Gallonitril¹⁶, 430 mg (3,1 mMol) 3-Methoxybrenzcatechin, 706 mg (3,3 mMol) KJO₃.

Ausb. 690 mg (86% d. Th.), Schmp. ab 255° Zers. (gelbe Nadelchen aus Eisessig).

C₁₃H₉NO₅. Ber. C 60,23, N 5,40. Gef. C 60,18⁹, N 5,22.

b) *Nach der o-Chinon-Methode*

1,32 g (9,6 mMol) 3-Methoxy-o-benzochinon, 0,49 g (3,2 mMol) Gallonitril.

Ausb. 0,71 g (88% d. Th.); Mischschmp. mit nach a) erhaltenem Benzotropolon **16** keine Depression.

1',2'-Dihydroxy-4-phenylsulfonyl-benzotropolon-6,7 (**17**) wurde nur nach der KJO₃-Methode dargestellt: 702 mg (2 mMol) 3,4,5-Trihydroxydiphenylsulfon¹⁷, 220 mg (2 mMol) Brenzcatechin, 690 mg (2,2 mMol) KJO₃.

Ausb. 827 mg (81% d. Th.), Schmp. 232—234° (rotbraune Kristalle aus Äthanol).

C₁₇H₁₂O₆S. Ber. C 59,31, S 9,30. Gef. C 58,92⁹, S 9,35.

*1',2'-Dihydroxy-3'-methoxy-3,5-dimethylbenzotropolon-6,7 (29)*a) *Mit* KJO₃

462 mg (3 mMol) 4,6-Dimethylpyrogallol (**21**), 420 mg (3 mMol) 3-Methoxybrenzcatechin, 705 mg (3,3 mMol) KJO₃.

Ausb. 450 mg (46% d. Th.), Schmp. 226° (gelbgraue Nadelchen aus Aceton).

C₁₄H₁₄O₅. Ber. C 64,11, H 5,38. Gef. C 64,01, H 5,29.

b) *Nach der o-Chinon-Methode*

4,14 g (30 mMol) 3-Methoxy-o-benzochinon, 1,56 g (10 mMol) 4,6-Dimethylpyrogallol (**21**).

Ausb. 1,1 g (42% d. Th.), Mischschmp. mit nach a) erhaltenem Benzotropolon **29** zeigt keine Depression.

*1',2'-Dihydroxy-3'-methoxy-3,5-diphenylbenzotropolon-6,7 (18)*a) *Mit* KJO₃

278 mg (1 mMol) 4,6-Diphenylpyrogallol (**18a**), 140 mg (1 mMol) 3-Methoxybrenzcatechin, 214 mg (1 mMol) KJO₃.

Ausb. 290 mg (75% d. Th.), Schmp. 223—225°, rotbraune Nadelchen (aus Aceton).

C₂₄H₁₈O₅. Ber. C 74,60, H 4,70. Gef. C 74,35, H 4,75.

b) *Nach der o-Chinon-Methode:*

414 mg (3 mMol) 3-Methoxy-o-benzochinon, 0,278 g (1 mMol) 4,6-Diphenylpyrogallol (**18a**).

¹⁶ E. Fischer und O. Nouri, Ber. dtsh. chem. Ges. **50**, 611 (1917).

¹⁷ L. Horner und W. Dürckheimer, Z. Naturforsch. **14b**, 744 (1959).

Ausb. 322 mg (84% d. Th.), Mischschmp. zeigt mit nach a) erhaltenem Benzotropolon **18** keine Depression.

1',2'-Dihydroxy-3'-methoxybenzotropolon-6,7-aldoxim-(3) (**9**) wurde nur nach der o-Chinon-Methode dargestellt: 552 mg (4 mMol) 3-Methoxy-o-benzochinon, 338 mg (2 mMol) Pyrogallol-4-aldoxim.

Ausb. 360 mg (65% d. Th.), Schmp. 214°; orangefarbene Nadelchen (aus Eisessig).

$C_{13}H_{11}NO_6$. Ber. C 56,32, N 5,05. Gef. C 55,88%, N 4,57.

3,5-Dimethylpurpurogallin (**22**)

1,0 g (3,8 mMol) 1',2'-Dihydroxy-3'-methoxy-3,5-dimethylbenzotropolon (**29**) wird mit 2 g $AlCl_3$ in 30 cm³ Chlorbenzol 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen rührt man in 50 cm³ halbkonz. eiskalte HCl ein, saugt den Niederschlag ab und trocknet diesen. Ausb. 900 mg (95% d. Th.), Schmp. 229°; rotbraune Nadelchen (aus Eisessig).

$C_{13}H_{12}O_5$. Ber. C 62,90, H 4,87. Gef. C 62,25, H 4,84.

3,4-Dimethylpurpurogallin (**24**)

400 mg (1,6 mMol) 1',2'-Dihydroxy-3'-methoxy-3,4-dimethylbenzotropolon-(6,7)³ werden mit 500 mg $AlCl_3$ in 20 cm³ Chlorbenzol 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und anschließend in 30 cm³ halbkonz. eiskalte HCl eingerührt. Der Niederschlag wird bei 170° und 0,01 Torr sublimiert und 2mal aus Eisessig umkristallisiert. Ausb. nicht bestimmt, Schmp. 215—216° u. Zers.; rotbraune Nadelchen (aus Eisessig).

$C_{13}H_{12}O_5$. Ber. C 62,90, H 4,87. Gef. C 62,13, H 4,74.

Gemeinsame Oxydation verschiedener Brenzcatechin- und Pyrogallolderivate in wäßriger Lösung zusammen mit Pyrogallol

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Die in den unten angegebenen Molverhältnissen in Wasser gelösten Brenzcatechin- und Pyrogallolderivate werden langsam und unter Rühren mit der angegebenen Menge KJO_3 versetzt. Unter Dunkelfärbung und CO_2 -Entwicklung fallen die Rohprodukte als braune Niederschläge aus. Nach beendeter Reaktion wird solange Natriumdithionit zugesetzt, bis sich die Farbe der überstehenden Lösung aufhellt. Die Rohprodukte werden abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und mehrere Stdn. im Vak. über $CaCl_2$ und P_2O_5 getrocknet.

Gemeinsame Oxydation von Brenzcatechin und Pyrogallol im Molverhältnis 1 : 1 (Reaktion a): 1,10 g (10 mMol) Brenzcatechin und 1,26 g (10 mMol) Pyrogallol, gelöst in 20 cm³ H_2O ; 2,14 g (10 mMol) KJO_3 , gelöst in 50 cm³ H_2O . Rohausb. 1,10 g.

Gemeinsame Oxydation von Brenzcatechin und Pyrogallol im Molverhältnis 5 : 1 (Reaktion b): 2,75 g (25 mMol) Brenzcatechin und 0,63 g (5 mMol) Pyrogallol, gelöst in 50 cm³ H_2O ; 2,35 g (10 mMol) KJO_3 , gelöst in 80 cm³ H_2O . Rohausb. 0,5 g.

Gemeinsame Oxydation von 3-Methoxybrenzcatechin und Pyrogallol im Molverhältnis 1 : 1 (Reaktion c): 1,40 g (10 mMol) 3-Methoxybrenzcatechin und

1,26 g (10 mMol) Pyrogallol, gelöst in 25 cm³ H₂O; 2,14 g (10 mMol) KJO₃, gelöst in 50 cm³ H₂O. Rohausb. 1,60 g.

Gemeinsame Oxydation von 4,6-Dimethylpyrogallol (21) und Pyrogallol im Molverhältnis 1 : 1 (Reaktion d): 630 mg (5 mMol) Pyrogallol und 770 mg (5 mMol) 4,6-Dimethylpyrogallol, gelöst in 25 cm³ H₂O; 1,07 g (5 mMol) KJO₃, gelöst in 30 cm³ H₂O. Rohausb. 400 mg.

Gemeinsame Oxydation von 4,5-Dimethylpyrogallol¹⁸ und Pyrogallol im Molverhältnis 1 : 1 (Reaktion e) 630 mg (5 mMol) Pyrogallol und 770 mg (5 mMol) 4,5-Dimethylpyrogallol, gelöst in 25 cm³ H₂O und 15 cm³ Aceton; 1,07 g (5 mMol) KJO₃, gelöst in 30 cm³ H₂O. Rohausb. 500 mg.

Gemeinsame Oxydation von 4-Methylpyrogallol³ und Pyrogallol im Molverhältnis 1 : 1 (Reaktion f): 6,3 g (50 mMol) Pyrogallol und 7,0 g (50 mMol) 4-Methylpyrogallol, gelöst in 120 cm³ H₂O; 10,7 g (50 mMol) KJO₃, gelöst in 200 cm³ H₂O. Rohausb. 6,2 g.

Gemeinsame Oxydation von Gallussäuremethylester und Pyrogallol im Molverhältnis 1 : 1 (Reaktion g): 1,26 g (10 mMol) Pyrogallol und 1,84 g (10 mMol) Gallussäuremethylester, gelöst in 30 cm³ H₂O und 30 cm³ Aceton; 2,14 g (10 mMol) KJO₃, gelöst in 50 cm³ H₂O. Rohausb. 0,52 g.

Trennung und quantitative Bestimmung der einzelnen Benzotropolone aus den Rohprodukten

5—8 mg des zu untersuchenden Reaktionsproduktes werden genau abgewogen und in 5 cm³ Methanol (Meßkölbchen) vollständig gelöst. Mit Hilfe einer geeichten Pipette wird eine genau definierte Substanzmenge aus dem Meßkölbchen entnommen, auf die Polyamidplatte (Glasplatten 20 × 20 cm, beschichtet mit Polyamidpulver der Firma Merck AG., Darmstadt) aufgetragen und chromatographiert. Als Elutionsmittel diente ein Lösungsmittelgemisch bestehend aus CH₂Cl₂/CH₃OH 20 : 1. Nach Auftrennung des Gemisches und Trocknung der Platte bei Zimmertemp. werden die einzelnen Zonen mechanisch von der Platte entfernt. Die Benzotropolonderivate werden mit Methanol quantitativ aus dem Polyamidpulver herausgelöst, in ein 10 cm³-Meßkölbchen gebracht und bis zur Marke aufgefüllt. Zur UV-spektroskopischen Bestimmung dienen die in Tab. 5 angegebenen Extinktions-

Tabelle 5. Extinktionskoeffizienten der UV-spektroskopisch untersuchten Benzotropolonderivate

	λ_{\max} m μ	$\epsilon \cdot 10^3$	λ_{\max} m μ	$\epsilon \cdot 10^3$
Purpurogallin	427	2,71	369	4,63
1',2'-Dihydroxybenzotropolon-(6,7)	452	1,73	371	10,2
1',2'-Dihydroxy-3'-methoxybenzotropolon-(6,7)	428	2,94	374	6,27
3,5-Dimethylpurpurogallin	422	3,79	372	3,89
3,4-Dimethylpurpurogallin	427	3,09	375	4,29

koeffizienten von zwei Absorptionsmaxima. Zur Unterdrückung unerwünschter Absorptionsbanden im UV-Spektrum, die von löslichen Bestandteilen des

¹⁸ L. Horner und K. Sturm, Ann. Chem. 597, 1 (1955).

Polyamidpulvers herrühren können, empfiehlt es sich, vor der Präparation der Dünnschichtplatten das Sorptionsmittel mit Methanol auszuwaschen. Nach erfolgter Trennung wurde noch zusätzlich eine nicht mit Substanz belegte Polyamidzone von der Platte abgetrennt und mit Methanol ausgewaschen. Die so erhaltene Lösung dient im Vergleichsstrahlengang des UV-Spektralphotometers (Carl Zeiss) zur Kompensation von Absorptionsbanden, die doch noch aus löslichen Bestandteilen des Polyamidpulvers herrühren können.

Fehlerbetrachtung

Von jedem erhaltenen Benzotropolonderivat wurden fünf verschiedene Proben abgewogen und, wie oben beschrieben, Ausb. und Verhältnis der entstandenen Benzotropolone bestimmt. Zur Berechnung der Mengenverhältnisse und Ausb. dienten die in Tab. 5 angegebenen Extinktionskoeffizienten von zwei Absorptionsmaxima. Man erhält damit zehn Werte für das Mengenverhältnis und zehn Werte für die Ausbeuten. Aus diesen Werten wurde der mittlere Fehler des Mittelwertes bestimmt. Für die Umsetzung Brenzcatechin und Pyrogallol mit KJO_3 erhält man zum Beispiel folgendes Ergebnis: Purpurogallin (6): 1',2'-Dihydroxybenzotropolon-(6,7) (19) = 3,39 (\mp 0,15) : 1.

Für die anderen Umsetzungen wurden mittlere Fehler der gleichen Größenordnung gefunden. Für die Ausb. kann ebenfalls ein mittlerer Fehler des Mittelwertes berechnet werden. Man muß jedoch in diesem Falle einen systematischen Fehler beachten, der durch die Technik der Entfernung der einzelnen Polyamidzonen von der Dünnschichtplatte verursacht wird, da immer mit einem geringen Verlust an Substanz gerechnet werden muß. Bei der Bestimmung des Verhältnisses der entstandenen Tropolone spielt dieser systematische Fehler keine Rolle, da beim Absaugen der einzelnen Zonen mit gleichen Verlusten zu rechnen ist. Wägefehler, Pipettierfehler und Fehler beim Auffüllen der Meßkölbchen sind gegenüber diesem systematischen Fehler zu vernachlässigen. Die Größenordnung des systematischen Fehlers wurde in folgender Weise bestimmt:

Eine genau abgewogene Probe analysenreines Purpurogallin (6) wurde in 5 cm³ Methanol gelöst. Aus dieser Standardlösung wurde eine Dünnschichtplatte beladen, chromatographiert und UV-spektroskopisch die Konzentration bestimmt. Die gleiche Menge an Purpurogallin, die zur Chromatographie eingesetzt worden war, wurde der Standardlösung entnommen und sofort UV-spektroskopisch die Konzentration bestimmt. Die nach Chromatographie ermittelten Werte lagen durchschnittlich um 4–6% tiefer als die theoret. Werte. Dieser Prozentsatz entspricht dem systematischen Fehler pro chromatographisch isolierter Verbindung.

Quantitative Bestimmung des Verbrauchs an Oxydationsmittel bei der Benzotropolonbildung

Die Bestimmung der Oxydationsmittel (KJO_3 und o-Chinon) erfolgte jodometrisch mit 0,1*n*- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; Endpunktsbestimmung mit Hilfe des Potentiographen E 336 der Fa. Metrohm AG., Herisau, und einer dazugehörigen automatischen Kolbenbürette. Die Meßkette war folgendermaßen aufgebaut: blanke Platinelektrode als Meßelektrode, Redoxsystem, gesätt. KCl-Lösung, gesätt. Kalomelektrode als Bezugslektrode. In einer sehr großen Zahl von Testtitrationen mit Kaliumjodat-Eichlösung wurde festgestellt, daß das nach dem Ansäuern mit Eisessig frei werdende Jod in der kurzen Zeit bis zur völligen Reduktion mit Thiosulfat die blanke Platinelektrode

nicht angreift. Auch das Lösungsmittelgemisch (Wasser/Aceton 1:1) stört die Bestimmungen nicht. Die ermittelten Fehler liegen bei 5%.

Bestimmung des Verbrauchs an Kaliumjodat
bei den Reaktionen (h) und (i)

2 mMol 3-Methoxybrenzcatechin und 2 mMol Gallussäuremethylester werden in einem Gemisch aus 30 cm³ Wasser und 10 cm³ Aceton gelöst und mit 2,25*m*-KJO₃ versetzt. Nach einer bestimmten Zeit werden 0,8 g KJ zugesetzt, die Lösung mit 2*n*-Essigsäure angesäuert und titriert. Die ermittelten Werte sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Reaktion (i) wurde in analoger Weise untersucht.

Einwirkung von KJO₃ auf 1',2'-Dihydroxy-3'-methoxy-4-carbomethoxybenzotropolon-(6,7) (14) und Purpurogallin (6)

Jeweils 600 mg der angegebenen Benzotropolone werden in 50 cm³ Wasser oder einem Gemisch, bestehend aus 30 cm³ Wasser und 10 cm³ Aceton, suspendiert und mit einer genau definierten Menge Kaliumjodatlösung versetzt. Man titriert jeweils nach 5, 10 und 15 Min. zurück. Das KJO₃ konnte dabei immer quantitativ erfaßt werden; auch die eingesetzten Tropolone konnten ohne Verlust zurückgewonnen werden.

Bestimmung der Abnahme der Konzentration einer 0,05*m*-Lösung von 3-Methoxy-*o*-benzochinon

a) *Untersuchung mit reinem 3-Methoxy-*o*-benzochinon*

690 mg (5 mMol) 3-Methoxy-*o*-benzochinon (Chinongehalt 98%) werden in 50 cm³ Aceton gelöst, in einen 100 ml-Meßkolben gebracht und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Diese Operation muß sehr schnell erfolgen. Vom Zeitpunkt der beendeten Auffüllung an wird die Zeit gemessen. Zur Gehaltsbestimmung werden 10 cm³ Lösung abpipettiert und der Gehalt an Chinon in der beschriebenen Weise ermittelt. Die Ergebnisse sind in der Tab. 6 zusammengefaßt.

b) *700 mg (5 mMol) 3-Methoxybrenzcatechin*

werden in 50 cm³ Aceton im 100-cm³-Meßkölbchen gelöst. Die zur Erzeugung des entsprechenden *o*-Chinons genau äquivalente Menge KJO₃ wird in wenig

Tabelle 6. Abnahme des Gehalts an 3-Methoxy-*o*-benzochinon in Abhängigkeit von der Zeit in 0,05*m*-Lösung Wasser/Acetat 1:1 bei 20°

Zeit (Min.)	Gehalt an 3-Methoxy- <i>o</i> -chinon (in %) nach Methode a)	Gehalt an 3-Methoxy- <i>o</i> -benzochinon (in %) nach Methode b)
3	—	91
10	76	75
15	63	63
20	52	53
25	46,5	47
28	43	43
38	36	35
48	32	30
88	21	19

Wasser gelöst, zur Lösung des 3-Methoxybrenzcatechins gegeben, mit Wasser schnell auf 100 cm³ aufgefüllt und die Zeit gemessen. Die Ermittlung der Konzentration an o-Chinon erfolgt wie unter a) beschrieben. Die Ergebnisse sind in Tab. 6 zusammengefaßt.

Bestimmung der Abnahme der Konzentration einer 0,05*m*-Lösung von 3-Hydroxy-5-carbomethoxy-o-benzochinon

920 mg (5 mMol) Gallussäuremethylester werden in 50 cm³ Aceton im 100-ml-Meßkölbchen gelöst, mit der zur Erzeugung des entsprechenden o-Chinons genau äquivalenten Menge KJO₃, gelöst in Wasser, versetzt, schnell mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und von da an die Zeit gemessen. Das Chinon wird wie beschrieben bestimmt. Die ermittelten Werte sind in Tab. 7 angegeben.

Tabelle 7. Abnahme des Dehydrogallussäuremethylesters in Abhängigkeit von der Zeit in 0,05*m*-Lösung Wasser/Aceton 1:1 bei 20°

	Zeit (Min)					
	2	7	13	18	25	40
Gehalt an Dehydro-gallussäuremethyl- ester (in %)	79,5	33	13,5	6,5	6	0