

JOHANN-CHRISTOPH SALFELD

Über die Oxydation von Pyrogallol und Pyrogallolderivaten, II¹⁾

Die Konstitution dimerer 3-Hydroxy-*o*-benzochinone²⁾

Aus dem Institut für Biochemie des Bodens der Forschungsanstalt für Landwirtschaft
Braunschweig-Völkenrode
(Eingegangen am 21. September 1959)

Die bei der Oxydation von Pyrogallol, 4.6-Di-tert.-butyl-pyrogallol und 4.6-Diäthyl-pyrogallol durch Dienreaktion der primär entstehenden Monomeren gebildeten dimeren 3-Hydroxy-*o*-benzochinone besitzen eine dem dimeren *o*-Benzochinon und dimeren alkylsubstituierten *o*-Benzochinonen analoge Konstitution. Sie enolisieren jedoch nicht und zerfallen leichter in die Komponenten als die dimeren *o*-Benzochinone ohne α -ständige Hydroxygruppen.

A. G. PERKIN und A. B. STEVEN³⁾ erhielten bei der Oxydation von Pyrogallol mit Isoamylnitrit in Alkohol/Eisessig oder mit *p*-Benzochinon in Alkohol 1.4 bzw. 2.7% einer farblosen Verbindung vom Schmp. 200–203° (I), die auf Grund der Summenformel $C_6H_4O_3$ und der Reduzierbarkeit zu Pyrogallol zunächst für 3-Hydroxy-*o*-benzochinon gehalten wurde. Das Molekulargewicht konnte wegen der Schwerlöslichkeit und der Zersetzung bei höherer Temperatur nicht bestimmt werden. Die Verbindung wurde später insbesondere wegen ihrer Farblosigkeit und relativen Beständigkeit als dim. 3-Hydroxy-*o*-benzochinon angesprochen⁴⁾.

W. FLAIG, TH. PLOETZ und H. BIERGANS oxydierten 4.6-Di-tert.-butyl-pyrogallol mit *p*-Benzochinon in Benzin⁵⁾. Sie erhielten in guter Ausbeute eine gelbe Verbindung der erwarteten Zusammensetzung $C_{14}H_{20}O_3$, deren Schmp. mit 153–161° angegeben ist. Da die Verbindung sich beim Erhitzen umlagert, hängt die Schmelztemperatur von der Erhitzungsgeschwindigkeit ab. Bei raschem Erhitzen liegt der Schmp. bei 165°. Die Untersuchungen bestätigen die Vermutung der Autoren, daß es sich um ein dimeres 3-Hydroxy-4.6-di-tert.-butyl-*o*-benzochinon (II) handelt. Dementsprechend ist die in der zitierten Arbeit als „3-Acetoxy-4.6-di-tert.-butyl-*o*-benzochinon“ bezeichnete Verbindung vom Schmp. 189° auch das Diacetat (II a) von II. 3-Acetoxy-4.6-di-tert.-butyl-*o*-benzochinon, das durch Oxydation von 4.6-Di-tert.-butyl-pyrogallol-1-monooacetat mit Ag_2O erhalten wurde, schmilzt bei 104–105°. Analog liefert 4.6-Diäthyl-pyrogallol bei der Oxydation mit *p*-Benzochinon in Benzin oder mit Silberoxyd in Äther eine Verbindung mit der Summenformel eines dim. 3-Hydroxy-4.6-diäthyl-*o*-benzochinons (III). Die farblose Verbindung schmilzt unter orangefärbung unscharf von 142–151°.

¹⁾ Als I. Mitteil. soll das Vortragsreferat, Angew. Chem. 69, 723 [1957], gelten.

²⁾ Teilweise vorgetragen auf der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker 1957 in Berlin.

³⁾ J. chem. Soc. [London] 89, 802 [1906]; A. G. PERKIN, Proc. chem. Soc. [London] 29, 354 [1913].

⁴⁾ R. WILLSTÄTTER und H. HEISS, Liebigs Ann. Chem. 433, 17 [1923].

⁵⁾ Liebigs Ann. Chem. 597, 196 [1955].

Die drei dim. 3-Hydroxy-*o*-benzochinone I, II und III besitzen sehr ähnliche IR-Spektren. Die Spektren zeigen zwei OH-Banden, zwei Carbonylbanden (1754 und 1689/cm) und eine C=C-Bande. Das Spektrum von I konnte aus Gründen der Löslichkeit nur in festem Zustand aufgenommen werden (KBr). Die dadurch bedingte breite OH-Bande bei 3330/cm besitzt zwei scharfe Maxima bei 3436 und 3378/cm. Die Carbonylbanden von I zeigen Nebenmaxima bei 1736 und 1669/cm (Tab. 1).

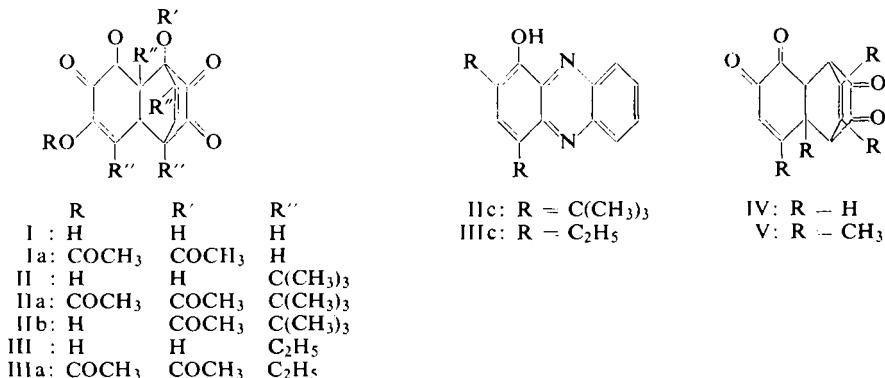
Tab. 1. Lage der charakteristischen Banden in den IR-Spektren von dim. *o*-Benzochinonen in cm^{-1} ; 1. nach PATCHETT und WITKOP⁶⁾, 2. in KBr, 3. und 4. in CCl_4

| | ν_{OH} | | ν_{CO} | | | $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ |
|--|-------------------|--------|-------------------|------|------|---------------------------|
| 1. dim. <i>o</i> -Benzochinon | | | 1761 | 1738 | 1724 | 1678 |
| 2. dim. 3-Hydroxy- <i>o</i> -benzochinon (I) | (3436) | (3378) | 1754 | 1736 | 1689 | 1669 |
| 3. dim. 3-Hydroxy-4,6-di-tert.-butyl- <i>o</i> -benzochinon (II) | 3558 | 3521 | 1754 | | 1689 | 1618 |
| 4. dim. 3-Hydroxy-4,6-diäthyl- <i>o</i> -benzochinon (III) | 3584 | 3546 | 1754 | | 1689 | 1629 |

Das IR-Spektrum des dim. *o*-Benzochinons nach A. A. PATCHETT und B. WITKOP⁶⁾ ist sehr ähnlich. Die auf Grund dieses Spektrums von den Autoren in Analogie zum dim. 4,5-Dimethyl-*o*-benzochinon vermutete Konstitution des dim. *o*-Benzochinons (IV) wurde von L. HORNER und W. DÜRCKHEIMER⁷⁾ durch Abbau zu 1,2-Dihydroxy-naphthalin bestätigt.



Auch die Übereinstimmung in den chemischen Eigenschaften weist den drei dim. 3-Hydroxy-*o*-benzochinonen dem dim. *o*-Chinon analoge Konstitutionen zu. Es wird



⁶⁾ J. org. Chemistry 22, 1477 [1957].

⁸⁾ H. HENECKA, Z. Naturforsch. 4b, 15 [1949].

⁷⁾ Chem. Ber. 91, 2532 [1958].

dabei angenommen, daß die dim. 3-Hydroxy-*o*-benzochinone wie IV durch Dienreaktion primär bei der Oxydation gebildeter monomerer 3-Hydroxy-*o*-benzochinone entstehen. Bei der Oxydation von 4,6-Di-tert.-butyl-pyrogallol ließ sich dieser Vorgang spektrographisch verfolgen (S. 742). Auf Grund der Betrachtung des primären Orientierungskomplexes⁸⁾ wird obenstehender Ablauf der Diensynthese zu I—III vermutet.

Trotz gleicher Struktur zeigen dim. *o*-Benzochinon (IV) und dim. 4,5-Dimethyl-*o*-benzochinon (V) gegenüber den drei hier behandelten dim. 3-Hydroxy-*o*-benzochinonen ausgeprägte Unterschiede im reaktiven Verhalten. Bei I—III ist der Retrodienzerfall gegenüber einer Enolisierung begünstigt.

V zeigt eine tintenschwarze FeCl_3 -Reaktion und gibt mit Acetanhydrid ein Enolacetat⁹⁾; IV enolisiert zu einem Brenzcatechinderivat^{6,10)}. Demgegenüber wurde bei den 3-Hydroxy-*o*-benzochinonen kein Anzeichen einer Enolisierung beobachtet. Bei der Acetylierung von I, II und III mit Acetanhydrid/Schwefelsäure werden ausschließlich die Diacetate Ia, IIa und IIIa erhalten^{3,5)}. Das Diacetat IIa läßt sich in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure zu einem Monoacetat (IIb) verseifen.

Tab. 2 zeigt die Carbonylbanden der IR-Spektren der Acetate. Die langwelligste Carbonylbande bei 1698—1689/cm gehört jeweils dem Grundkörper an. Die zweite Carbonylbande des Grundkörpers bei 1754/cm überschneidet sich mit denen der Acetylgruppe. Ia besitzt in diesem Gebiet nur eine breite Bande bei 1764/cm, während IIa und IIIa zwei Banden zeigen, von denen die kürzerwellige dem Enolacetat zuzuordnen ist. Die Bande bei 1792/cm im Spektrum von IIa ist nach der partiellen Verseifung zu IIb verschwunden. Danach kommt dem Monoacetat die Konstitution IIb zu.

Tab. 2. Carbonylbanden der IR-Spektren der Acetate von I, II und III in cm^{-1}

| | | | |
|------|------|------|------|
| Ia | | 1764 | 1698 |
| IIa | 1792 | 1761 | 1689 |
| IIb | | 1764 | 1689 |
| IIIa | 1767 | 1748 | 1695 |

Die dim. 3-Hydroxy-*o*-benzochinone zerfallen leichter in die *o*-chinoiden Komponenten als IV und V. So werden aus II und III mit *o*-Phenyldiamin bei Raumtemperatur die Phenazine der monomeren 3-Hydroxy-*o*-benzochinone erhalten (IIc in 64-proz., IIIc in 62-proz. Ausbeute). Dim. *o*-Benzochinon liefert dagegen nach A. A. PATCHETT und B. WITKOP⁶⁾ bei Wasserbadtemperatur in 71-proz. Ausbeute das Phenazin des Dimeren, V nach L. HORNER und K. STURM⁹⁾ 34% Phenazin der dimeren und 15% der monomeren Verbindung. Aus I wurde in Übereinstimmung mit den Befunden von F. WREDE und E. STRACK¹¹⁾ mit *o*-Phenyldiamin kein definiertes Produkt erhalten.

Ein entsprechender Unterschied zeigt sich bei Reduktion der dim. Verbindungen mit Zinkstaub in Eisessig. Während V beim Erwärmen in Eisessig mit Zinkstaub ein

⁹⁾ L. HORNER und K. STURM, Liebigs Ann. Chem. **597**, 1 [1955].

¹⁰⁾ J. HARLEY-MASON und S. H. LAIRD, J. chem. Soc. [London] **1958**, 1718.

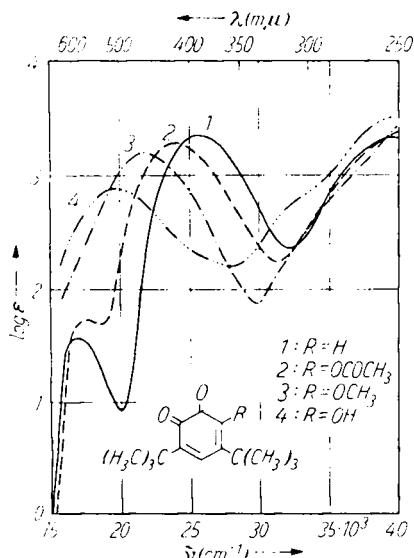
¹¹⁾ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **177**, 183 [1928].

dim. Hydrierungsprodukt liefert⁹⁾, erhielten A. G. PERKIN und A. B. STEVEN³⁾ beim Kochen von I mit Zinkstaub in Eisessig Pyrogallol, in Acetanhydrid Pyrogallol-triacetat. Die Suspension von I in Eisessig wird bereits bei Raumtemperatur mit Zinkstaub zu Pyrogallol reduziert. Entsprechend wird Ia, ebenfalls bei Raumtemperatur, zu Pyrogallol-1-monoacetat reduziert. Bei der reduzierenden Acetylierung von II entsteht 4.6-Di-tert.-butyl-pyrogallol-triacetat⁵⁾. Die Reduktion von II mit Zinkstaub in Eisessig verläuft in der Kälte in wenigen Minuten. Die gelbe Lösung von II färbt sich dabei vorübergehend tief dunkelbraun. In Gegenwart von Natriumacetat erfolgt auch die reduzierende Acetylierung von II in der Kälte unter Durchlaufen einer dunkelbraunen Phase in wenigen Minuten. Es wurde dabei in 65-proz. Ausbeute 4.6-Di-tert.-butyl-pyrogallol-1-monoacetat erhalten.

Durch Alkali werden die dim. 3-Hydroxy-*o*-benzochinone weitgehend verändert. So geht I in Purpurogallin über, II wird in ein farbloses Isomeres vom Schmp. 198–200° umgewandelt⁵⁾. Über diese Reaktionen soll in anderem Zusammenhang berichtet werden.

DIE DIMERISIERUNG VON 3-HYDROXY-4.6-DI-TERT.-BUTYL-*o*-BENZOCHINON

Lösungen von 4.6-Di-tert.-butyl-pyrogallol färben sich bei der Oxydation violett. Die alkoholischen oder ätherischen Lösungen werden schnell mißfarben, in Tetrachlorkohlenstoff oder Benzin verschwindet die Farbe erst im Verlaufe einiger Stunden. Wie der Vergleich der UV- und IR-Spektren einer mit Ag₂O oxydierten Lösung von 4.6-Di-tert.-butyl-pyrogallol in Tetrachlorkohlenstoff mit den Spektren von 4.6-Di-



Abbild. 1
UV-Spektren in CCl_4 von
3.5-Di-tert.-butyl-*o*-benzochinon (1)¹⁰⁾,
3-Acetoxy-4.6-di-tert.-butyl- (2),
3-Methoxy-4.6-di-tert.-butyl-
o-benzochinon (3)
und einer
mit Ag_2O oxydierten Lösung von
4.6-Di-tert.-butyl-pyrogallol (4)

tert.-butyl-*o*-benzochinon¹²⁾, 3-Acetoxy- und 3-Methoxy-4.6-di-tert.-butyl-*o*-benzochinon zeigt, liegt in der erwähnten violetten Lösung 3-Hydroxy-4.6-di-tert.-butyl-*o*-benzochinon als primäres Oxydationsprodukt vor (Abbild. 1, Tab. 3).

¹²⁾ W. FLAIG, TH. PLOETZ und A. KÜLLMER, Z. Naturforsch. 10b, 668 [1955].

Tab. 3. Charakteristische Banden der UV- und IR-Spektren einiger *o*-Benzochinone in CCl₄

| | UV-Spektren 2. Maximum | | | IR-Spektren Lage der Banden in cm ⁻¹ | | |
|---|---------------------------|--------|------|--|------|------|
| | cm ⁻¹ | log ε | νOH | νCO | νC=C | |
| 3,5-Di-tert.-butyl- <i>o</i> -benzochinon | 25 700 | 3.34 | | 1689 | 1664 | 1626 |
| 3-Acetoxy-4,6-di-tert.-butyl- <i>o</i> -benzochinon | 24 200 | 3.28 | | 1776 | 1689 | 1672 |
| 3-Methoxy-4,6-di-tert.-butyl- <i>o</i> -benzochinon | 21 500 | 3.20 | | 1672 | 1658 | 1613 |
| Lösung von oxydiertem 4,6-Di-tert.-butyl-pyrogallol in CCl ₄ | 19 800 | (2.94) | 3448 | 1669 | 1653 | 1631 |

Die UV-Spektren von *o*-Benzochinonen zeigen in der Regel unterhalb von 40000/cm drei Banden, von denen die Lage der mittleren Bande im besonderen Maße von der Art und Stellung der Substituenten abhängt. Diese Bande wird nach H.-J. TEUBER und G. STAIGER¹³⁾ mit der Anzahl der Methylgruppen nach niederen Frequenzen verschoben, wobei eine den Chinoncarbonylen benachbarte Methylgruppe stärker auxochrom wirkt als eine Methylgruppe

Tab. 4. Lage der zweiten Maxima der UV-Spektren von Methoxy-*o*-benzochinonen in CCl₄ und CHCl₃ (R = tert.-Butyl)

| | in CCl ₄ | | in CHCl ₃ | |
|--|---------------------|---------------------|----------------------|---------------------|
| | cm ⁻¹ | log ε | cm ⁻¹ | log ε |
| | 22 300 | 3.19 | 21 400 | 3.22 |
| | | | 21 300 | 3.19 ¹³⁾ |
| | 21 700 | 3.20 | | |
| | 25 400 | 3.22 | 24 600 | 3.22 |
| | 25 100 | 3.26 ¹²⁾ | | |

in 4- oder 5-Stellung. Soweit das vorliegende Versuchsmaterial erkennen läßt, zeigen Methoxylgruppen den gleichen Stellungseffekt in verstärktem Maße (Tab. 4), so daß diese Bande bei den 3-Methoxy-*o*-benzochinonen die wesentlich schwächere Bande im Gebiet von 18000/cm überlagert.

¹³⁾ Chem. Ber. 88, 802 [1955].

In den Spektren substituierter *p*-Benzochinone wird die mittlere Bande in der Reihe Methyl-, Methoxy-, Hydroxygruppe zunehmend nach niederen Frequenzen verschoben¹⁴⁾. Unter der Annahme, daß bei den *o*-Benzochinonen die Reihenfolge der Substituenteneinflüsse die gleiche ist, ordnet sich das Spektrum der Oxydationslösung von 4.6-Di-tert.-butyl-pyrogallol mit einem Maximum bei 19800/cm als Spektrum von 3-Hydroxy-4.6-di-tert.-butyl-*o*-benzochinon in die Reihe der Spektren bekannter substituierter *o*-Benzochinone ein.

Das IR-Spektrum der oxydierten Lösungen von 4.6-Di-tert.-butyl-pyrogallol in Tetrachlorkohlenstoff besitzt eine OH-Bande bei 3448/cm, Carbonylbanden bei 1669 und 1653/cm und eine C=C-Bande bei 1631/cm.

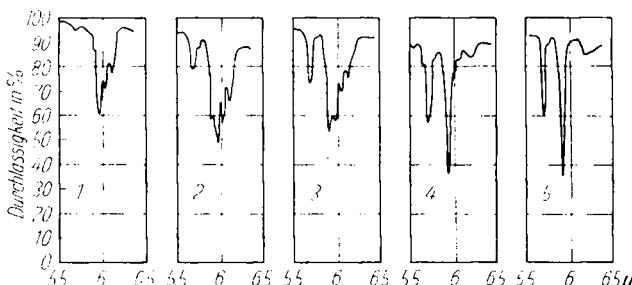


Abbildung 2. Änderung des IR-Spektrums einer oxydierten Lösung von 4.6-Di-tert.-butyl-pyrogallol in CCl_4 im Gebiet 1750–1600/cm (Beginn der Oxydation zur Zeit 0; 2.–4.: 0.03 molare Ausgangslösung). 1. nach 10 Min., 2. nach 30 Min., 3. nach 1½ Std., 4. nach 24 Std., 5. dim. 3-Hydroxy-4.6-di-tert.-butyl-*o*-benzochinon

Das IR-Spektrum von 3-Methoxy-4.6-di-tert.-butyl-*o*-benzochinon zeigt fast die gleiche Lage der Carbonylbande, während die entsprechenden Banden von 3.5-Di-tert.-butyl-*o*-benzochinon und 3-Acetoxy-4.6-di-tert.-butyl-*o*-benzochinon etwas nach kürzeren Wellen verschoben sind (Tab. 3). 3-Acetoxy- und 3-Methoxy-4.6-di-tert.-butyl-*o*-benzochinon wurden durch Silberoxyd-Oxydation von 4.6-Di-tert.-butyl-pyrogallol-1-monoacetat bzw. -mono-methyläther dargestellt. Das Monoacetat wurde in über 50-proz. Ausbeute bei kurzer Behandlung von 4.6-Di-tert.-butyl-pyrogallol mit Acetanhydrid und Natriumacetat, der Mono-methyläther durch tert.-Butylierung von Pyrogallol-1-monomethyläther erhalten.

Das IR-Spektrum von 3-Hydroxy-4.6-di-tert.-butyl-*o*-benzochinon (0.03 m) geht im Verlauf von einigen Stunden in das Spektrum der dimeren Verbindung (II) über, die auch bei der Aufarbeitung präparativer Ansätze erhalten wird (Abbildung 2). Bei der Oxydation von unsubstituiertem Pyrogallol verlaufen die Sekundärreaktionen wesentlich schneller, so daß sie sich nicht in gleicher Weise spektrographisch verfolgen ließen.

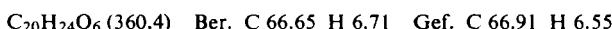
Herrn Professor Dr. W. FLAIG danke ich für das fördernde Interesse an dieser Untersuchung, der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem BUNDESMINISTERIUM FÜR ERNÄHRUNG, LANDWIRTSCHAFT UND FORSTEN für die Bereitstellung von Mitteln und Geräten zur Durchführung dieser Arbeit sowie Herrn E. BAUME für die Unterstützung bei der Durchführung der Versuche.

¹⁴⁾ W. FLAIG und J.-CHR. SALFELD, Liebigs Ann. Chem. 618, 117 [1958].

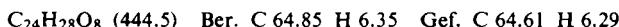
BESCHREIBUNG DER VERSUCHE^{*)}

Dimeres 3-Hydroxy-o-benzochinon (I): Das für diese Untersuchung verwendete Präparat wurde nach der Vorschrift von PERKIN und STEVEN³⁾ durch Oxydation von Pyrogallol mit Isoamylnitrit in Alkohol/Eisessig dargestellt. Das lachsfarbene Rohprodukt wurde statt der von den Autoren angegebenen verlustreichen Behandlung mit kaltem Pyridin und Eisessig aus Dioxan umkristallisiert. Man erhält dabei durchsichtige farblose Nadeln, die Dioxan enthalten. Beim Erwärmen auf etwa 50° trüben sie sich unter Abgabe des Dioxans. Das 1 Stde. i. Vak. gehaltene lufttrockene Präparat zeigt einen Gewichtsverlust von 25%. 1 Mol Dioxan entspricht 26.2%. Der von PERKIN und STEVEN angegebene Schmp. von 200—203° wurde nicht erreicht. Die Verbindung färbt sich ab 185—190° gelb und zersetzt sich zwischen 195 und 198° unter Dunkelfärbung und Gasentwicklung. Bei etwa 190° sublimiert Purpurogallin aus dem sich verfärbenden Präparat heraus.

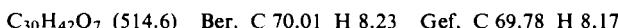
Dimeres 3-Hydroxy-4,6-diäthyl-o-benzochinon (III): 1 g 4,6-Diäthyl-pyrogallol wird in 25 ccm trockenem Äther 4 bis 5 Min. mit 2 g wasserfreiem Natriumsulfat und 2 g Silberoxyd geschüttelt. Die zu Anfang tief violette Lösung ist dann gelbbraun gefärbt. Es wird filtriert und i. Vak. bei 10—15° zur Trockne eingedampft. Der gelbe Rückstand wird in kaltem Alkohol aufgenommen. Beim Einengen der Lösung bei 10—15° scheiden sich 0.41 g farbloser Kristalle aus, die unter orangefärbung von 142—151° schmelzen. Die Lösungen der Verbindungen färben sich beim Erwärmen violett.



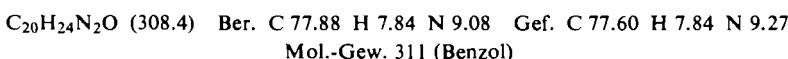
Das *Diacetat* (IIa) aus III, mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure erhalten und aus Alkohol umkristallisiert, schmilzt bei 222° (Gelbfärbung ab 210°).



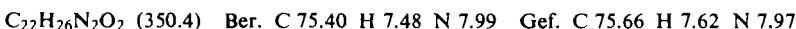
Monoacetat (IIb) des dim. 3-Hydroxy-4,6-di-tert.-butyl-o-benzochinons: 0.24 g *Diacetat* (IIa) des dim. 3-Hydroxy-4,6-di-tert.-butyl-o-benzochinons werden in 27 ccm Äthanol mit 12 ccm Wasser und 2.5 ccm konz. Schwefelsäure versetzt und 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen scheidet sich ein gelbes Kristallisat aus. Ausb. 0.18 g (82% d. Th.) (aus verd. Alkohol). Die Verbindung schmilzt unscharf gegen 195° unter Umwandlung in ein farbloses Produkt, das aus der Schmelze auskristallisiert und gegen 210° wieder schmilzt.



1-Hydroxy-2,4-di-tert.-butyl-phenazin (IIc) aus dim. 3-Hydroxy-4,6-di-tert.-butyl-o-benzochinon (II): 1.15 g II und 0.80 g o-Phenyldiamin werden in 20 ccm Methanol mit 7 ccm Eisessig bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach 12 Stdn. sind 0.90 g Phenazin vom Schmp. 163—165° auskristallisiert. Nach Einengen der Mutterlauge werden noch 0.06 g erhalten (64% d. Th.). Goldgelbe Blättchen (aus verd. Äthanol).



Das *Acetat* bildet sich durch Einwirkung von Acetanhydrid/Schwefelsäure. Gelbe Würfel aus Alkohol, Schmp. 154—157°. Ausb. 95% d. Th.



1-Hydroxy-2,4-diäthyl-phenazin (IIIc): 1.44 g III in 15 ccm Äther werden mit 1.3 g o-Phenyldiamin in 75 ccm Äther 12 Stdn. bei Raumtemperatur aufbewahrt. Dann wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand in heißem 90-proz. Äthanol aufgenommen. Dabei bleibt ein geringer roter Rückstand ungelöst. Aus der alkohol. Lösung werden 0.55 g, aus

^{*)} Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

der Mutterlauge 0.66 g Rohprodukt erhalten (60% d. Th.), kristallisiert goldgelbe, verfilzte Nadeln (aus Methanol) vom Schmp. 114.5°.

$C_{16}H_{16}N_2O$ (252.3) Ber. C 76.16 H 6.39 N 11.10 Gef. C 76.12 H 6.58 N 11.23
Mol.-Gew. 260 (Campher)

Acetat mit Acetanhydrid/Schwefelsäure goldgelbe Nadeln (aus Äthanol), Schmp. 90°.
Ausb. 94% d. Th.

$C_{18}H_{18}N_2O_2$ (294.3) Ber. N 9.52 Gef. N 9.50 Mol.-Gew. 297 (Benzol)

Reduktion des dim. 3-Hydroxy-o-benzochinons (I) und seines Diacetats (Ia)

1. 0.50 g *I* werden in 20 ccm Eisessig und 5 g Zinkstaub 2 Stdn. geschüttelt. Die filtrierte Reaktionslösung wird i. Vak. zur Trockne eingedampft und der gut getrocknete Rückstand mit Chloroform ausgekocht. Nach Einengen der Chloroformlösung werden 0.21 g *Pyrogallol*, nach Einengen der Mutterlauge weitere 0.09 g (59% d. Th.) erhalten. Schmp. und Misch-Schmp. 133–134° (aus Chloroform).

2. 0.50 g *Ia* werden wie *I*, aber 4 Stdn. reduziert. Der Eindampfrückstand wird aus Benzol unter Zusatz von Kohle umkristallisiert. Es werden zwei Kristallfraktionen (0.21 g = 44% d. Th.) erhalten, die, aus Benzol umkristallisiert, bei 87–90° schmelzen, mit Eisenchlorid eine Grünfärbung geben und mit *Pyrogallol-1-monoacetat*, dargestellt nach A. v. WACEK und F. K. J. TRAVNICEK¹⁵⁾, ohne Depression schmelzen.

$C_8H_8O_4$ (168.1) Ber. C 57.14 H 4.80 COCH₃ 25.6 Gef. C 57.25 H 4.84 COCH₃ 24.7

Reduktion von dim. 3-Hydroxy-4,6-di-tert.-butyl-o-benzochinon (II)

a) Schüttelt man 1 g in Eisessig bei Raumtemperatur mit überschüss. Zinkstaub, so färbt sich die Lösung sofort dunkelbraun und wird innerhalb weniger Minuten farblos. Nach Eingießen in Wasser werden 0.92 g Rohprodukt (92–94% d. Th.) erhalten, das nach Umkristallisieren aus Benzin bei 122–123° schmilzt und mit *4,6-Di-tert.-butyl-pyrogallol-1-monoacetat*.

b) Versetzt man 0.20 g *II* in 30 ccm Acetanhydrid mit 1 g Natriumacetat und bei 0° mit Zinkstaub, so wird die Lösung sofort tief rotbraun; nach 1–2 Min. ist sie farblos geworden. Nach Eingießen in Eiswasser erhält man 0.16 g farbloses Kristallisat vom Schmp. 130–132° (aus Petroläther), keine Schmelzpunktsdepression mit *4,6-Di-tert.-butyl-pyrogallol-1-monoacetat*.

4,6-Di-tert.-butyl-pyrogallol-1-monoacetat: 5 g *4,6-Di-tert.-butyl-pyrogallol* in 50 ccm *Acetanhydrid* werden bei 0° mit 3 g Natriumacetat 30 Sek. geschüttelt. Durch Eintragen der Reaktionslösung in 500 ccm Eiswasser unter kräftigem Rühren werden 6.15 g Rohprodukt erhalten, nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Leichtbenzin bleiben 3.32 g (56% d. Th.) vom Schmp. 130–132°. Die Verbindung zeigt mit Eisenchlorid eine grüne Farbreaktion.

$C_{16}H_{24}O_4$ (280.3) Ber. C 68.54 H 8.63 Gef. C 68.42 H 8.59

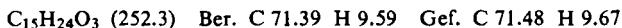
3-Acetoxy-4,6-di-tert.-butyl-o-benzochinon: 1.12 g *4,6-Di-tert.-butyl-pyrogallol-1-monoacetat* werden in 400 ccm Leichtbenzin unter Zusatz von wasserfreiem Natriumsulfat 10 Min. mit 2 g *Silberoxyd* geschüttelt. Nach Einengen des Filtrates i. Vak. bei Raumtemperatur werden 0.88 g (78% d. Th.) rotes Kristallisat erhalten; Schmp. 104–105° (aus verd. Äthanol).

$C_{16}H_{22}O_4$ (278.3) Ber. C 69.04 H 7.97 Gef. C 69.15 H 7.78

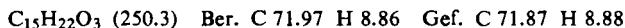
4,6-Di-tert.-butyl-pyrogallol-1-monomethyläther: Die Lösung von 4.2 g *Pyrogallol-1-monomethyläther* in 7.5 ccm *tert.-Butylalkohol* wird im Verlauf von 20 Min. mit 3.0 ccm konz. Schwefelsäure versetzt, wobei die Temperatur bei 20° gehalten wird. Das Reaktionsgemisch

¹⁵⁾ Österr. Chemiker-Ztg. 42, 281 [1939].

erstarrt im Verlauf einer Stunde zu einem Kristallbrei, der mit Wasser versetzt und abgesaugt wird. Ausb. 7.07 g (93.5% d. Th.), Schmp. 130° (aus Benzin). Mit Eisenchlorid zeigt die Verbindung eine grüne Farbreaktion.



3-Methoxy-4.6-di-tert.-butyl-o-benzochinon: 0.50 g *Di-tert.-butyl-pyrogallol-1-monomethyläther* in 20 ccm trockenem Äther werden unter Zusatz von wasserfreiem Natriumsulfat 4 Min. mit 2 g *Silberoxyd* geschüttelt. Nach Eindampfen des Filtrats bei Raumtemperatur zur Trockne hinterbleibt ein Öl, das nach einiger Zeit in purpurroten Drusen vom Schmp. 54–55° kristallisiert; Ausb. 0.45 g.



—————

JOHANN-CHRISTOPH SALFELD und ERWIN BAUME

Über die Oxydation von Pyrogallol und Pyrogallolderivaten, III¹⁾

Die Umlagerung von dimerem 3-Hydroxy-4.6-di-tert.-butyl-o-benzochinon durch Alkali

Aus dem Institut für Biochemie des Bodens der Forschungsanstalt für Landwirtschaft
Braunschweig-Völkenrode

(Eingegangen am 21. September 1959)

Dimeres 3-Hydroxy-4.6-di-tert.-butyl-o-benzochinon geht beim Erhitzen oder in Lösung unter Einwirkung geringer Mengen Alkali unter innerer Redox-Disproportionierung in einen cyclischen 4.6-Di-tert.-butyl-pyrogallol-3.5-di-tert.-butyl-oxalocrotosäure-diester über, der bei alkalischer Verseifung 4.6-Di-tert.-butyl-pyrogallol, 3.5-Di-tert.-butyl-cyclopentendion-(1.2) und CO₂ liefert.

In der II. Mitteil.¹⁾ wurde über die Konstitution und einige Reaktionen von dimeren 3-Hydroxy-o-benzochinonen berichtet. Während unsubstituiertes 3-Hydroxy-o-benzochinon bei der Behandlung mit Alkali²⁾ oder auch in neutraler Lösung Purpurogallin liefert, ist dim. 3-Hydroxy-4.6-di-tert.-butyl-o-benzochinon (I)^{1,2)} auf Grund seiner Substitution nicht befähigt, in das Purpurogallinsystem überzugehen. Da im Hinblick auf die oxidative Veränderung entmethylierter Ligninbausteine vom Syringyltyp im Verlauf der Humifizierung³⁾ die Oxydationsprodukte von solchen Pyrogallolverbindungen, die kein Purpurogallin bilden, von Interesse sind, haben wir die Reaktionen von I eingehender untersucht.

Die schon von W. FLAIG, TH. PLOETZ und H. BIERGANS⁴⁾ beobachtete Umlagerung des orangefarbenen I in eine farblose Verbindung lässt sich thermisch oder in alkohol.

¹⁾ II. Mitteil.: J.-CHR. SALFELD, Chem. Ber. 93, 737 [1960], vorstehend.

²⁾ J.-CHR. SALFELD, Angew. Chem. 69, 723 [1957].

³⁾ W. FLAIG, Fourth International Congress of Biochemistry. Vol. II, Biochemistry of Wood, Pergamon Press, London, S. 227 [1958].

⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. 597, 196 [1955].