

HANS MUSSO und DIETER BORMANN

Über Orceinfarbstoffe, XXII¹⁾

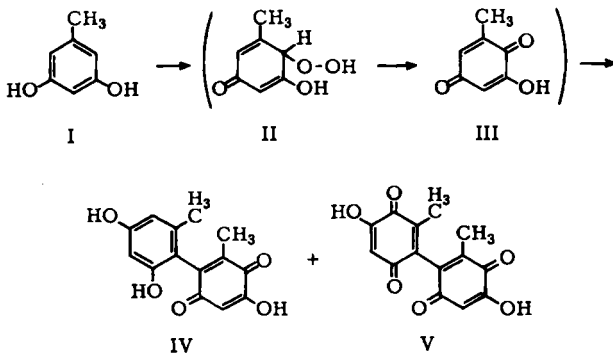
Die Autoxydation des 5-tert.-Butyl-resorcins

Aus den Chemischen Instituten der Universität Marburg/Lahn
und der Ruhr-Universität Bochum²⁾

(Eingegangen am 17. Februar 1965)

5-tert.-Butyl-resorcin (X) wird dargestellt. Bei der Autoxydation wird durch den tert.-Butylrest die Dimerisierung so verlangsamt, daß sich 6-Hydroxy-2-tert.-butyl-benzochinon-(1.4) (XI) als erstes stabiles Produkt neben dem dimeren Monochinon XII und Dichinon XIII isolieren läßt. Darüber hinaus konnten 6 weitere Autoxydations-Produkte abgetrennt werden, deren Konstitutionen XVI, XX, XXI, XXIV, XXVI und XXVII einen tieferen Einblick in das Autoxydationsgeschehen bei Resorcinderivaten gestatten. Die Strukturermittlung erfolgte an Hand der NMR-, IR- und UV-Spektren und wurde in den meisten Fällen durch Synthesen bestätigt.

Bei der Autoxydation des Orcins (I) entstehen die dimeren Chinone IV und V³⁾, wobei das Chinol-hydroperoxyd II und das monomere Chinon III als Zwischenprodukte anzunehmen sind⁴⁾. Bisher gelang es wegen der geringen Beständigkeit nicht, II und III in der Autoxydationslösung des Orcins (I) oder anderer Resorcinderivate⁵⁻⁷⁾ nachzuweisen.



¹⁾ XXI. Mitteil.: H. Musso, Chem. Ber. **96**, 1936 [1963].

²⁾ Derzeitige Anschrift: Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn, Bahnhofstr. 9.

³⁾ H. Musso, Chem. Ber. **91**, 349 [1958].

⁴⁾ Zusammenfassung: H. Musso, Angew. Chem. **75**, 965 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 723 [1963].

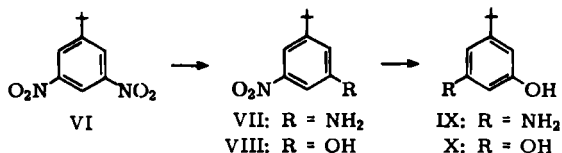
⁵⁾ H. Musso und D. Maassen, Chem. Ber. **95**, 2831 [1962].

⁶⁾ H. Musso, D. Maassen und D. Bormann, Chem. Ber. **95**, 2837 [1962].

⁷⁾ H. Musso und C. Rathjen, Chem. Ber. **96**, 1593 [1963].

Durch die sterische Hinderung eines tert.-Butylrestes an Stelle der Methylgruppe in I sollte die Verknüpfung zu den dimeren Produkten IV und V langsamer erfolgen⁸⁾, und dadurch das davor angenommene Zwischenprodukt III sich in der Lösung bis über die Nachweisgrenze anreichern. Die vorliegende Arbeit bestätigt diese Vorstellung an den Autoxydationsprodukten des 5-tert.-Butyl-resorcins (X) und zeigt, daß auch weitere Folgeprodukte durch die tert.-Butylgruppe für eine Isolierung genügend stabilisiert werden.

In Anlehnung an die Synthese des Orcins (I) wurde 5-tert.-Butyl-resorcin über folgende Stufen erhalten. Die selektive Reduktion einer Nitrogruppe in VI mit Schwefelwasserstoff ergab VII, dessen Diazoniumsalz zum Nitrophenol VIII verkocht wurde. Nach katalytischer Hydrierung der zweiten Nitrogruppe tauschte man die Aminogruppe in IX analog gegen eine



Hydroxygruppe aus. Das NMR-Spektrum von X schlüsselt die 14 Wasserstoffatome wie erwartet in 4 Signale im Verhältnis 9 : 1 : 2 : 2 auf (Abbild. 1 a, Tab. 1). Die an das ungesättigte C-Atom gebundene tert.-Butylgruppe erscheint bei 1.24 ppm, der Wasserstoff zwischen den OH-Gruppen als Triplet bei 6.18 ppm und die anderen beiden als Dublett bei 6.38 ppm. Die Größe der Kopplung zwischen den Ringwasserstoffatomen ist mit $J = 2$ Hz für *m*-ständige charakteristisch.

1. ANSATZ

Die Lösung des 5-tert.-Butyl-resorcins in 1 *n* KOH färbt sich beim Stehenlassen an der Luft dunkelviolettbraun und scheidet geringe Mengen einer farblosen Substanz ab. Dünnschichtchromatographisch erkennt man, daß zu Beginn eine gelbe Verbindung entsteht, deren Menge nach längerer Reaktionszeit wieder abnimmt. Arbeitet man nach 14 Tagen (40°) auf, so lassen sich aus dem sauren Ätherextrakt durch Chromatographie an Kieselgel 3 Chinone abtrennen und 82% des Ausgangsmaterials zurückgewinnen (vgl. Tab. 3).

1. *Monomeres Chinon XI*: Aus der am schnellsten wandernden Zone erhält man 4.8% einer gelben Verbindung, die durch die Analyse (C₁₀H₁₂O₃), die NMR-, IR- und UV-Spektren sowie durch ein Phenazin-Derivat als 6-Hydroxy-2-tert.-butyl-benzo-chinon-(1.4) (XI) ausgewiesen wird. Sie ist mit dem aus X durch Oxydation mit Kalium-nitrosodisulfonat⁹⁾ erhaltenen Chinon identisch und schmilzt etwa 8° höher als das für diese Formel beschriebene Produkt¹⁰⁾. Die NMR-Signale (Abbild. 1 b) lassen sich mit Hilfe der Modellverbindungen in Tab. 1 eindeutig zuordnen: der Wasserstoff in 5-Stellung absorbiert bei 6.15 ppm, der in 3-Stellung bei 6.65 ppm, beide als Dubletts durch die *m*-Kopplung von $J = 2$ Hz.

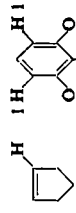
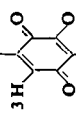
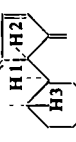

2. *Dimeres Dichinon XIII*: Bei der Chromatographie folgt auf XI ein zweites Chinon, dessen Summenformel C₂₀H₂₂O₆ (4.4%) eine zum dimeren Dichinon V aus Orcin

⁸⁾ H. MUSSO, U. v. GIZYCKI, U. I. ZAHORSKY und D. BORMANN, Liebigs Ann. Chem. 676, 10 [1964].

⁹⁾ H.-J. TEUBER und G. STAIGER, Chem. Ber. 88, 802 [1955] und frühere Arbeiten.

¹⁰⁾ F. FLAIG, TH. PLOETZ und H. BIERGANS, Liebigs Ann. Chem. 597, 196 [1955].

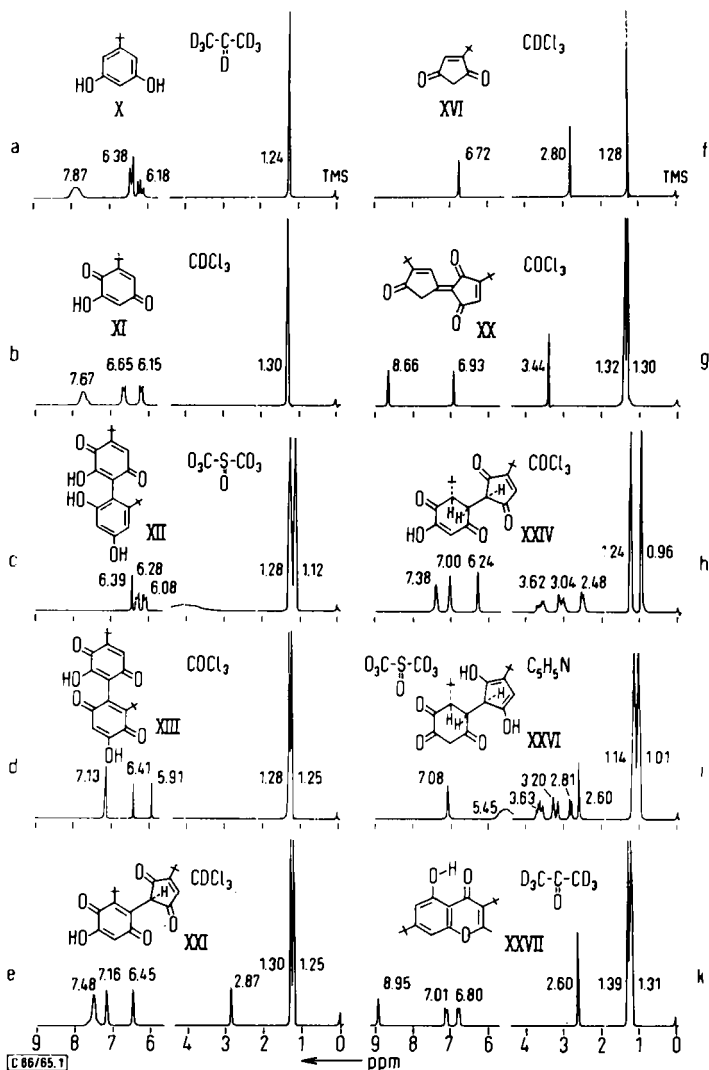
Tab. 1. NMR-Spektroskopische Daten, δ in ppm, J in Hz, (Protonenzahl)

| Verbindung (Lösungsmittel) |  |  |  |  |
|--|--|---|---|---|
| 5-tert.-Butyl-resorcin (X) (Aceton- d_6) | 7.87 (2) | d 6.38 (2) | t 6.18 (1) | |
| Monomeres Chinon XI ($CDCl_3$) | 7.67 (1) | d 6.65 (1) | d 6.15 (1) | |
| (DMSO- d_6) | | (d 6.31 | d 5.78) | |
| 2,5-Di-tert.-butyl-benzochinon-(1.4) ($CDCl_3$) | | s 6.46 (2) | | |
| Dimeres Monochinon IV (DMSO- d_6) | 6.3 br | s 6.09 *) (2) | s 5.87 (1) | 1.70 1.82 |
| Dimeres Dichinon V (DMSO- d_6) | | | s 5.86 (2) | 1.78 (6) |
| Phenocin XIIIb, CH_3 statt $C(CH_3)_3$ (DMSO- d_6) | | | 6.54 (2) | 2.00 (6) |
| Dimeres Monochinon XII (DMSO- d_6) | 4.0 br | d 6.28 (1) | d 6.08 (1) | 1.28 1.12 |

| | | | | | | |
|---|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|---|---------------------------------|---|
| Dimeres Dichinon XIII (CDCl ₃) (DMSO-d ₆) | 7.13 (2) | s 6.41 (1) (s 6.44 (1) | s 5.91 (1) s 5.84 (1) | | | 1.28 1.25 (1.22 1.28) |
| Cyclopentendion XVI (CDCl ₃) | s 6.72 (1) | | | s 2.80 (2) | | 1.28 |
| Dimeres Cyclopentendion XX (CDCl ₃) | s 8.66 (1) s 6.93 (1) | | | s 3.44 (2) | | 1.32 1.30 |
| Hydroxy-dioxycyclopentenyl-chinon XXI (CDCl ₃) | 7.48 (1) | s 7.16 (1) | 6.45 (1) | s 2.87 (1) | | 1.30 1.25 |
| Dioxycyclopentenyl-cyclohexendion XXIV (CDCl ₃) | 7.38 (1) | s 7.00 (1) | s 6.24 (1) | dd 3.62 (1) J _{1,2} = 4 J _{1,3} = 2 | d 2.48 (1) | 1.24 1.25 Aceton-d ₆ : Pyridin-d ₅ : 1.20/1.27 |
| Dioxycyclopentenyl-cyclohexendion- diacetat XXIV (OAc statt OH) (CDCl ₃) | s 7.05 (1) | | s 6.58 (1) | 4.06 br (1) | 2.45 br (1) | 1.28 |
| Cyclohexendion XXV (CDCl ₃) ¹⁴⁾ | 7.44 (1) | | s 6.12 (1) | s 2.76 (1) | s 2.72 (1) | 0.96 0.92 |
| Dihydroxycyclopentadienyl-cyclohexan- trion XXVI (DMSO-d ₆) (Pyridin) | 5.45 (2) | 7.08 (1) | | 3.19 (1) dd 3.63 (1) J _{1,2} = 3.5 J _{1,3} = 1.5 | 2.62**) (1) d 2.81 (1) | 1.14 (2) s 2.60 (2) |
| Hydroxychromon XXVII (Aceton-d ₆) | 8.95 | d 7.01 (1) | d 6.80 (1) | J = 2 | | 2.60 (3) |

^{a)} Die drei aromatischen Protonen des Orceins (I) erscheinen in DMSO-d₆ bei 6.10 ppm.

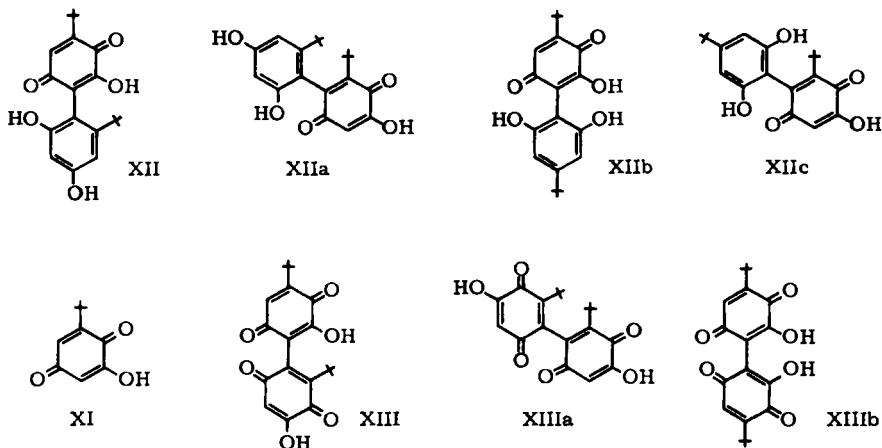
^{b)} Überlagert durch das C—H-Signal von DMSO-d₆.



Abbild. 1. NMR-Spektren: a) 5-tert.-Butyl-resorcin (X), b) monomeres Chinon XI, c) dimeres Monochinon XII, d) dimeres Dichinon XIII, e) Hydroxy-dioxocyclopentenyl-chinon XXI, f) tert.-Butylcyclopentendion XVI, g) dimeres Cyclopentendion XX, h) Dioxocyclopentenyl-cyclohexendion XXIV, i) Dihydroxycyclopentadienyl-cyclohexantrion XXVI, j) 5-Hydroxy-2-methyl-3.7-di-tert.-butyl-chromon (XXVII). Die tert.-Butyl-Signale sind verkürzt wiedergegeben

analoge Formulierung als XIIIa nahelegt. Das ist jedoch nicht zulässig, denn das NMR-Spektrum (Abbild. 1d) zeigt zwei nicht miteinander koppelnde olefinische Wasserstoffe bei 6.41 und 5.91 ppm, die man H-Atomen in 3- und 5-Stellung in zwei verschieden substituierten Chinonen zuordnen muß, ferner zwei Signale für nicht äquivalente tert.-Butylgruppen (1.25 und 1.28 ppm). Damit scheidet auch die zweite

symmetrische, 5,5'-verknüpfte Formel XIIIb aus, und es verbleibt nur die unsymmetrische Struktur XIII.



3. *Dimeres Monochinon XII*: Nach XIII eluiert man eine weitere rotbraune Zone, die 13,8% eines dritten Chinons $C_{20}H_{24}O_5$ liefert, das man analog zu IV als dimeres Monochinon formulieren kann. Dafür gibt es 4 Möglichkeiten, XII und XIIa–c. Da man dieses Chinon mit Kalium-nitrosodisulfonat und durch weitere Luftoxydation in XIII überführen kann, scheiden die in bezug auf die Alkylgruppen symmetrisch verknüpften Formeln XIIa und XIIb aus. Eine Entscheidung zwischen den Strukturen XII und XIIc, die beide XIII bei der Oxydation liefern können, gestatten die UV- und NMR-Spektren.

Nach FLAIG und SALFELD¹¹⁾ liegt die langwellige Bande bei 6-Hydroxy-chinonen, die in 5-Stellung Wasserstoff tragen, um 380 m μ (z. B. IV, V und XI, Tab. 2), bei solchen aber, die in 5-Stellung alkylsubstituiert sind, um 400 m μ (z. B. Phoenicin XIIIb, CH_3 statt tert.-Butyl). XII absorbiert bei 398 m μ . In alkalischer Lösung erkennt man den Unterschied bereits mit dem Auge. Bei den Anionen der Hydroxychinone mit freier 5-Stellung liegt das Maximum unterhalb von 500 m μ und die Lösung erscheint blutrot bis rotbraun (z. B. IV 468 m μ , V 496 m μ), bei den 5-substituierten dagegen findet man das Maximum oberhalb von 500 m μ und sie lösen sich in Alkali mit violetter Farbe, z. B. XII (515 m μ) und Phoenicin (530 m μ). Somit muß in XII der Chinonteil neben der OH-Gruppe substituiert sein (vgl. auch Abbild. 2).

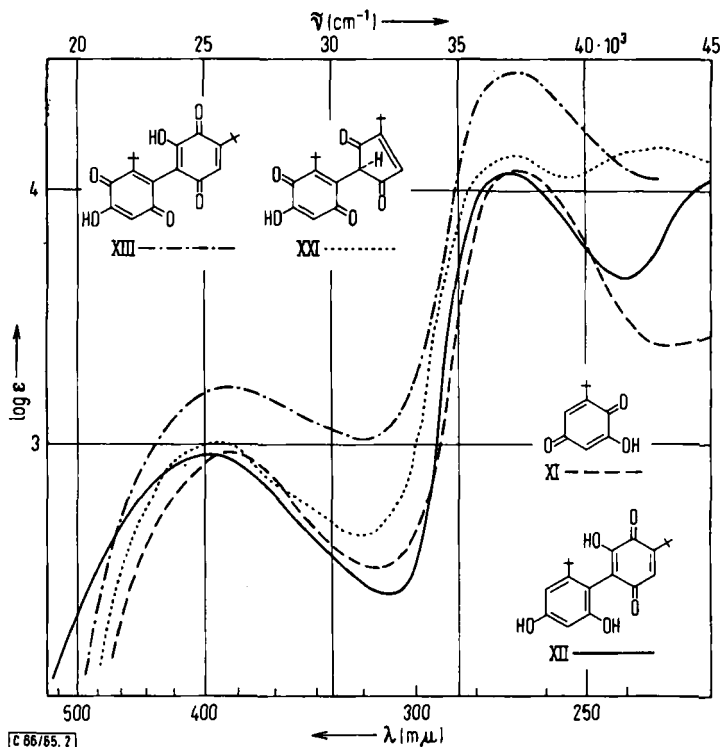
Das NMR-Spektrum (Abbild. 1c) zeigt, wie für XII erwartet, die unsymmetrische Verknüpfungsstelle im Resorcinanteil an den durch *m*-Kopplung ($J = 2$ Hz) zu Dubletts aufgespaltenen Signalen der beiden Wasserstoffatome in den verschiedenen Positionen bei 6.28 und 6.08 ppm. Das scharfe Signal des olefinischen H-Atoms im Chinonteil liegt bei 6.39 ppm dort, wo man es neben der tert.-Butylgruppe erwarten sollte; stünde es in *p*-Stellung zur tert.-Butylgruppe (XIIc), so sollte es bei höherer Feldstärke zu finden sein. Das NMR-Spektrum alleine liefert somit den sicheren Beweis für die richtige Wahl zwischen allen 4 Möglichkeiten.

¹¹⁾ W. FLAIG und J. CH. SALFELD, Liebigs Ann. Chem. **618**, 117 [1958].

Tab. 2. Elektronenspektren, λ in $m\mu$ ($\epsilon \cdot 10^{-3}$)

| | in Methanol, [] in CHCl ₃ | | in 0.2 <i>n</i> methanol. KOH | | | |
|---|---------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|---------------|------------------|---------------|
| 6-Hydroxy-toluchinon-(1.4) (III), Monomeres Chinon des Orcins | [268] (16.2) | [380] ¹¹⁾ (0.74) | 221 (14.2) | 277 (18.8) | 494 (1.9) | rot |
| 6-Hydroxy- <i>p</i> -xylochinon-(1.4), Monomeres Chinon des β-Orcins | [266] (17.4) | [402] ¹¹⁾ (0.87) | 223 (21.4) | 270 (9.2) | 525 (2.8) | violett |
| | 265 (15.6) | 404–406 (1.1) | | | | |
| Monomeres Chinon XI | 267 (11.2) | 383 (0.9) | 222 (15.0) | 272 (8.1) | 483 (1.6) | rot |
| Dimeres Monochinon IV | 272 (18.2) | 371 (1.2) | 222 (14.6) | 283 (13.0) | 468 (2.5) | rotbraun |
| Dimeres Monochinon des β-Orcins | 273 (17.4) | 388–390 (1.4) | | 280 (13.7) | 485 (2.7) | violett |
| Dimeres Monochinon XII | 269.5 (11.2) | 398 (0.85) | | 273 (10.0) | 515 (1.7) | violett |
| Dimeres Dichinon V | 271 (25.4) | 387 (1.3) | 222 (35.8) | 280 (18.0) | 496 (4.0) | rot |
| Phoenicin | 266 (26.9) | 404 (2.5) | | 267 (24.0) | 530 (3.4) | violett |
| Dimeres Dichinon des β-Orcins | 270 (24.7) | 408–410 (1.6) | | 278 (18.4) | 531–534 (3.5) | violett |
| Dimeres Dichinon XIII | 269 (27.0) | 382–392 (1.6) | 223 (26.4) | 273 (15.0) | 487 (2.9) | rot |
| Cyclopentendion XVI | 222 (8.0) | 303 (0.6) | 370–380 (0.03) | | | |
| Hydroxy-dioxocyclopentenyl- chinon XXI | 232 (13.9) | 270 (13.2) | 394 (1.0) | 224 (20.9) | s. 270 (9.1) | 492 (1.8) |
| Dimeres Cyclopentendion XX | 233 (16.0) | 304 (31.0) | | 227 (15.0) | 330 (12.5) | 555 (4.6) |
| Cyclohexendion XXV ¹⁴⁾ | 282 (10.0) | | | 239 (8.0) | 334 (10.0) | farblos |
| Dioxocyclopentenyl-cyclohexen- dion XXIV | | 229 (13.4) | 281 (9.0) | 234 (19.0) | 330 (9.0) | 477 (1.0) |
| Dihydroxycyclopentadienyl- cyclohexantrion XXVI | | 227 (8.0) | 272 (2.0) | 224 (7.0) | s. 234 (6.5) | 283 (12.0) |
| Hydroxychromon XXVII | 216 (32.0) | 247 (14.0) | 278 (3.5) | 225 (27.0) | 257 (11.0) | 303 (3.6) |
| Acetoxychromon XXVII (OAc statt OH) | | 251 (16.6) | 278 (4.9) | | | farblos |
| 5-Hydroxy-2-methyl- chromon (XXVIII) | 226 (22.3) | 251 (13.9) | 324 (4.9) | 235 (24.1) | 258 (13.7) | 366 (5.5) |

Die Synthese von XII gelingt, wie bereits mitgeteilt⁸⁾, indem man X an XI in alkalischer Lösung addiert. Die Reaktion verläuft wesentlich langsamer als die Addition von I an III zu IV. Die tert.-Butylgruppen in X und XI verhindern dabei die normale *o-o'*-Verknüpfung wie bei IV, so daß die Reaktion zur offenbar an sich ungünstigeren *o-p*-Verknüpfung ausweicht. Die wieder symmetrische *p-p'*-Verknüpfung dürfte dem-



Abbild. 2. Elektronenspektren in Methanol,
Chinone XI — — —, XII — — —, XIII — · — ·, XXI — · — · — ·

nach noch wesentlich langsamer ablaufen, obwohl sie gar nicht durch tert.-Butylgruppen behindert wird. Damit wird verständlich, warum beim Orcin (I) lediglich die durch *o-o'*-Dimerisierung entstandenen Verbindungen IV und V gefunden werden konnten, obwohl nach *o-p*- und *p-p'*-Produkten gesucht wurde, — was für die Biosynthese des Phoenicins (XIIIb, CH_3 statt tert.-Butyl) von Interesse ist¹²⁾. — Die Erkenntnis, daß es auf diesem Wege nicht gelingt, eine durch zwei tert.-Butylgruppen in *o-o'*-Stellung flankierte Bindung zu erhalten, ist für die Konstitution noch anderer Autoxydationsprodukte wichtig.

2. ANSATZ

Aus einem zweiten Autoxydationsansatz, der 14 Tage bei 45° an der Luft kräftig gerührt wurde, ließen sich durch Extraktion bei verschiedenem pH und chromatographischer Auftrennung der Extrakte nur noch 16% Ausgangsmaterial, kein monomeres Chinon XI mehr, dafür aber neben XII und XIII 6 weitere neue Verbindungen isolieren. Tab. 3 zeigt die Ausbeuten und Produkte beider Ansätze. Die Schilderung der Konstitutionsermittlung dieser Produkte ist nach strukturellen Zusammenhängen gegliedert und erfolgt nicht in der Reihenfolge ihrer Isolierung.

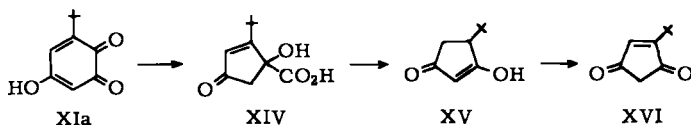
¹²⁾ H. MUSSO und H. BEECKEN, Chem. Ber. **92**, 1416 [1959].

Tab. 3. Aufarbeitungsschema der Autoxydationsprodukte

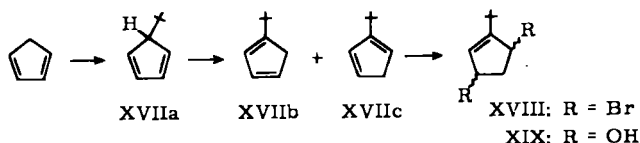
| Ex- trakt | Fraktion | Summen- formel | Schmp. | Struktur | % Ausb. *) | |
|--------------|--|---|--|---------------------------------|-------------------------------|-------------|
| | | | | | 2. Ansatz | 1. Ansatz |
| a) | aus der alkalischen Lsg. abfiltriert und mit Chloroform extrahiert | $C_{18}H_{24}O_3$ | 199–201° | XXVII | 1.3 | 7.4 |
| b) | bei pH 8 ausgeäthert und chromatographiert | $C_{10}H_{14}O_2$ Ausgangsmaterial | | X | 15.7 | 82 |
| c) | pH 6, sonst wie b) | $C_{20}H_{22}O_6$ $C_{20}H_{24}O_5$ | 180–181° 225–227° | XIII XII | 3.4 1.6 | 4.4 13.8 |
| d) | pH 3, sonst wie b) | $C_{10}H_{12}O_3$ $C_{18}H_{22}O_3$ $C_{19}H_{26}O_5$ $C_{19}H_{22}O_5$ $C_{19}H_{24}O_5$ | 134–135° 180–182° 294° 165–166° 176–178° | XI XX XXVI XXI XXIV | — 0.4 2.6 4.2 1.1 | |
| e) | pH 1, sonst wie b) | $C_9H_{12}O_2$ | 35–38° | XVI | 4.2 | — |

*) Nach Abzug des zurückgewonnenen Ausgangsmaterials an chromatographisch reinen Produkten.

4. *tert.*-Butyl-cyclopentendion XVI: Die blaßgelbe Verbindung aus Extrakt e) (Tab. 3), analysiert zu $C_9H_{12}O_2$, zeigt im IR-Spektrum zwei Carbonylbanden bei 1744 und 1712/cm (Tab. 4) und enthält nach dem NMR-Spektrum (Abbild. 1f) eine *tert.*-Butylgruppe (1.28 ppm) sowie ein Wasserstoffatom (6.72 ppm) an einer Doppelbindung und zwei äquivalente, nicht mit anderen koppelnde Wasserstoffatome in Nachbarschaft zu einer Carbonylfunktion (2.80 ppm). Daraus kann man nur die Konstitution des 1-*tert.*-Butyl-cyclopenten-(1)-dions-(3.5) (XVI) ableiten, die man sich aus der zu XI tautomeren *o*-chinoiden Formel XIa über eine Benzilsäureumlagerung (XIV), Decarboxylierung (XV) und Oxydation entstanden denken kann.


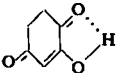
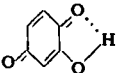


Die Verbindung stimmt in den UV- und IR-Daten (Tab. 2 und 4) sehr genau mit den von DE PUY und WELLS¹³⁾ für das unsubstituierte Cyclopentendion-(1.3) angegebenen überein und konnte aus Cyclopentadien über das Isomergemisch der *tert.*-Butylcyclopentadiene (XVII) nach Bromaddition zu XVIII, Acetolyse, Hydrolyse und Chromsäureoxydation des Diolgemisches XIX dargestellt werden.



¹³⁾ C. H. DE PUY und P. R. WELLS, J. Amer. chem. Soc. **82**, 2909 [1960].

Tab. 4. Charakteristische IR-Banden, ν/cm^{-1}

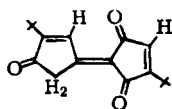
| | frei —OH | assoz. —O—C(=O)—CH_3 |  |  |  |
|--|----------------------------|-------------------------------|---|---|---|
| Monomeres Chinon XI | 3230 (3405) | | | | 1659, 1632 |
| Dimeres Monochinon XII | 3345 (3608; 3393, 3368) | | | | 1642, 1616 |
| Dimeres Dichinon XIII | 3378 (3395) | | | | 1664, 1642 |
| Cyclopentendion XVI | | | 1744, 1712 | | |
| Dimeres Cyclopentendion XX | | | 1721, 1686, 1640 | | |
| Hydroxy-dioxocyclopentenyl- chinon XXI | 3260 (3390) | | 1742, 1704 (1745, 1714) | | 1659, 1636 |
| Acetoxy-dioxocyclopentenyl- chinon XXI (OAc statt OH) | | | 1776 1742, 1709 | | 1667 |
| Dioxocyclopentenyl- cyclohexendion XXIV | 3385 (3395) | | 1739, 1699 (1743, 1704) | 1668, 1638 | |
| Dioxocyclopentenyl- cyclohexendion-diacetat entspr. XXIV | | | 1776 1739, 1699 | 1668, 1634 | |
| Cyclohexendion XXV ¹⁴⁾ | 3395 (3393) | | | 1668, 1650 | |
| Dihydroxycyclopenta- dienyl-cyclohexantrion XXVI | 3498, 3380 (3560, 3454) | | | 1713, 1692, 1625 [1738 s, 1732 s 1717, 1695 s] | |
| Hydroxychromon XXVII | 3360 (3600, 3170) | | | 1673, 1629 | |
| Acetoxychromon XXVII (OAc statt OH) | | 1762 (1770) | | 1698 (1695) | |

¹⁴⁾ in KBr, () $10^{-3}m$ Lösung in CCl_4 , [] in CHCl_3 . s = Schulter.

XVI ist mit seiner stark aktivierten Methylengruppe ein nucleophiles Reagenz, bietet aber andererseits an den Carbonylgruppen und dem Endionsystem eine gute Angriffsmöglichkeit für Nucleophile. Es sollte in der alkalischen Lösung nicht beständig sein und mit Anionen von X oder mit XI oder, wie das leicht polymerisierende unsubstituierte Cyclopentendion-(1.3) ¹³⁾, mit sich selbst reagieren. Das ist, wie unten gezeigt wird, auch der Fall. Da XVI aber in der relativ hohen Ausbeute von 4.2% (Tab. 3) isoliert wurde, muß man annehmen, daß es in der Autoxydationslösung nicht in so hoher Konzentration vorliegt, sondern beim Ansäuern und Aufarbeiten aus der Hydroxysäure XIV durch Decarboxylierung und Oxydation entsteht. XIV konnte bisher noch nicht aus dem Autoxydationsansatz isoliert werden.

5. Dimeres Kondensationsprodukt XX des tert.-Butylcyclopentendions XVI: Trägt man XVI in wäßrig-alkoholisches Kaliumhydroxyd ein, so schlägt die rotbraune Farbe

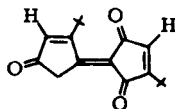
bald nach Violett um, und gelbe Kristalle eines unter Wasseraustritt aus zwei Molekeln XVI entstandenen Kondensationsproduktes $C_{18}H_{22}O_3$ scheiden sich ab. Von den 4 möglichen Formeln XXa–d sind die letzten beiden wenig wahrscheinlich, denn hierzu müßte die durch den tert.-Butylrest sterisch behinderte Carbonylgruppe reagiert haben.



XXa



XXb

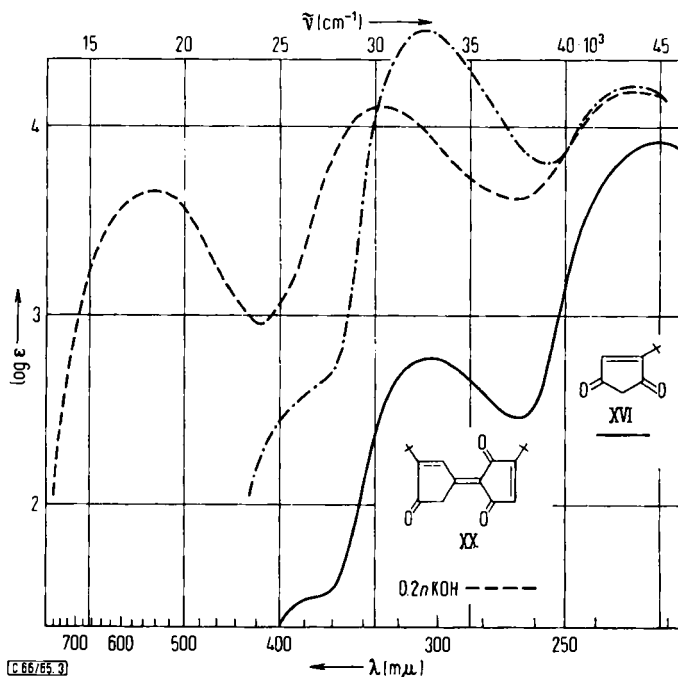


XXc



XXd

Im NMR-Spektrum sind die CH_2 - und $C-H$ -Gruppe des einen Fünfringes bei 3.44 und 8.66 ppm gegenüber dem Monomeren XVI (2.80 und 6.72 ppm) beträchtlich zu niedrigeren Feldstärken verschoben (Abbild. 1 g, Tab. 1). Das kann man nur durch den Einfluß der Elektronenhüllen beider räumlich sehr nahestehenden Carbonyl-

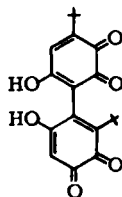


Abbild. 3. Elektronenspektren des Cyclopentendions XVI ——— und seines Dimeren XX - - - in Methanol; XX in 0.2*n* methanol. KOH - · - ·

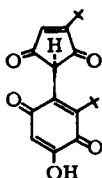
gruppen des anderen Fünfringes in XXa und XXb erklären. Weder die charakteristischen Elektronenspektren (Tab. 2 und Abbild. 3) und Carbonylbanden im IR (1721, 1686, 1640/cm, Tab. 4), noch der geringe Unterschied beider tert.-Butylgruppen

im NMR-Spektrum (1.30 und 1.32 ppm) gestatten eine Entscheidung zwischen den Formeln XXa und XXb zugunsten der wahrscheinlicheren Struktur XXa. XX ließ sich mit 0.4% aus Frakt. d) des Autoxydationsansatzes von X isolieren.

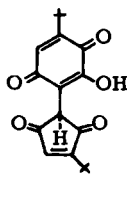
6. *Hydroxy-dioxocyclopentenyl-chinon XXI*: Aus dem bei pH 3 erhaltenen Ätherextrakt (Frakt. d) erhielt man bei der Chromatographie ein weiteres gelbes Chinon $C_{19}H_{22}O_5$ (4.2%), das in vielen physikalischen Daten dem dimeren Dichinon XIII ähnlich ist. Das IR-Spektrum zeigt wie bei XI und XIII neben der assoziierten Hydroxygruppe (3390/cm) zwei Chinoncarbonyle bei 1659 und 1636/cm, die in der Acetylverbindung zu einer Bande bei 1667/cm verschmelzen. Daneben treten zwei weitere Carbonylbanden bei 1742 und 1704/cm auf, die durch das Acetylieren nicht beeinflusst werden und denen des tert.-Butylcyclopentendions XVI entsprechen (1744, 1712/cm, Tab. 4). Wie es bereits die Summenformel vermuten läßt, liegt eine Verbindung vor, die aus einem Hydroxychinonteil und einem Cyclopentendionring aufgebaut ist, für deren Verknüpfung im Chinon die 3- und 5-Stellung, im Fünfring die Methylengruppe in Frage kommen. Die blutrote Farbe und die Bande bei 492 μ in alkalischer Lösung sprechen für die 3-Stellung (XXI).



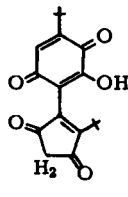
XIII d



XXI



XXI a



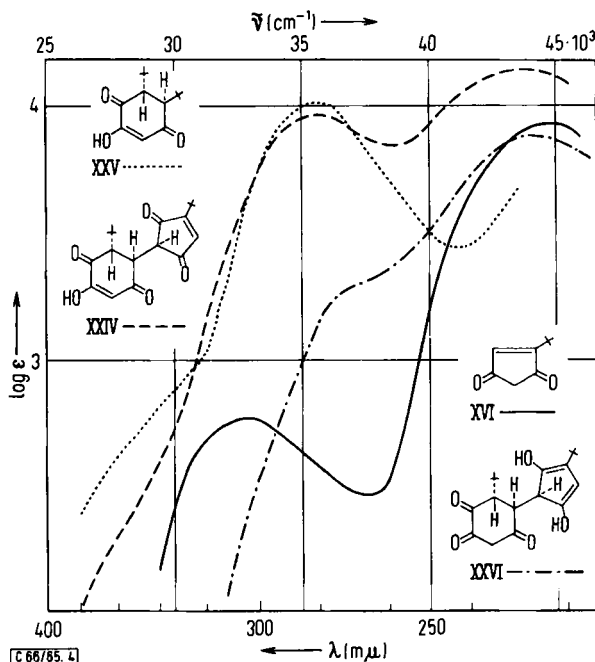
XXI b

Im NMR-Spektrum (Abbild. 1 e, Tab. 1) findet man die Signale der beiden an ungesättigte C-Atome gebundenen tert.-Butylreste bei 1.30 und 1.25 ppm, das Methylensignal des Fünfringes enthält, wie die Verknüpfung es erfordert, nur noch ein H-Atom (2.87 ppm), das olefinische absorbiert bei 7.16 ppm. Das verbleibende Proton am Chinonteil erscheint bei 6.45 ppm genau zwischen denen der 3- und 5-Stellung im monomeren Chinon XI. Hiernach ist eine sichere Entscheidung zwischen den Formeln XXI und XXI a nicht möglich.

Das NMR-Signal des Protons in 5-Stellung wird offenbar durch die Carbonylgruppe des schräg darüber gestellten Fünfringes (wie bei XXa) zu niedrigeren Feldstärken verschoben.

Natürlich wurde versucht, XXI durch Addition von XVI an XI darzustellen. Dabei entsteht jedoch nicht XXI, sondern die weiter unten besprochene Verbindung XXIV. XXI kann man aber erhalten, wenn man das dimere Dichinon XIII in alkalischer Lösung stehen läßt. Offenbar wird dabei der eine Chinonring wie beim Abbau von XI zum Cyclopentendion XVI um 1 C-Atom verengt. Dabei können aus dem in der Di-o-Chinonform XIII d geschriebenen XIII, je nachdem welcher Chinonring angegriffen wird, nur die beiden Hydroxy-dioxocyclopentenyl-chinone XXI und XXI b entstehen. Da XXI b nach dem NMR-Spektrum nicht in Frage kommt, ist Formel XXI bewiesen.

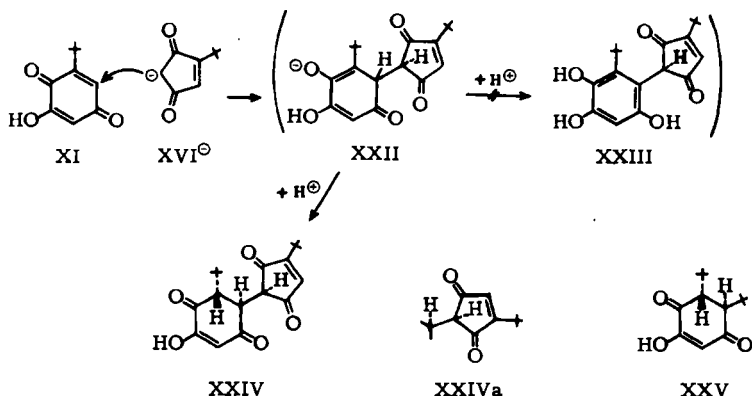
7. *Hydroxy-dioxocyclopentenyl-cyclohexendion XXIV*: Diese um zwei Wasserstoffatome reichere Komponente $C_{19}H_{24}O_5$ konnte aus dem Ansatz mit 1.1 % isoliert werden. Sie läßt sich, wie oben erwähnt, aus dem Cyclopentendion XVI und dem Hydroxychinon XI in alkalischer Lösung erhalten. Die UV- und IR-Spektren ($3-6 \mu$) von XXIV setzen sich additiv aus denen des Cyclopentendions XVI und Cyclohexendions XXV¹⁴⁾ zusammen (Abbild. 4, Tab. 4), beide Chromophore müssen also nicht konjugiert verknüpft sein. Die pK -Werte des 6-Ringes liegen mit 4.78 in XXV und 4.45 in XXIV erwartungsgemäß recht nahe beieinander.



Abbild. 4. Elektronenspektren in Methanol, Cyclopentendion XVI —, Cyclohexendion XXV ·····, Dioxocyclopentenyl-cyclohexendion XXIV — — —, Dihydroxycyclopentadienyl-cyclohexantrion XXVI — · —.

Die Struktur XXIV wird durch das NMR-Spektrum (Abbild. 1 h) einwandfrei bestätigt. Die eine tert.-Butylgruppe muß an einem gesättigten (0.96 ppm), die andere an einem ungesättigten C-Atom (1.24 ppm) stehen. Die olefinisch gebundenen H-Atome des Fünfringes (7.00 ppm) und des Sechsrings (6.24 ppm; XXV 6.12 ppm) sind gut zu erkennen; bei 7.38 ppm die assoziierte Hydroxygruppe. Der Wasserstoff am verknüpften C-Atom des Sechsrings liefert ein doppeltes Dublett bei 3.62 ppm, denn er koppelt mit den beiden nachbarständigen Wasserstoffen bei 3.04 und 2.48 ppm mit $J = 4$ und 2 Hz.

¹⁴⁾ H. MUSSO und D. MAASSEN, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

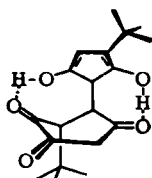


Eine Merkwürdigkeit des NMR-Spektrums in Pyridin ist die Aufspaltung des tert.-Butyl-Signals im Fünfring in zwei etwa gleichintensive Spitzen; in Aceton ist die Aufspaltung schwächer und die Intensität sehr verschieden, während in Chloroform nur ein scharfes Signal zu sehen ist. In den basischen Lösungsmitteln tritt offenbar Epimerisierung an der Verknüpfungsstelle des Fünfringes ein (XXIV a).

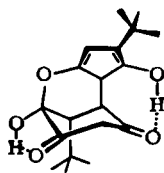
XXIV läßt sich wie XXV¹⁴⁾ glatt acetylieren, aber wie XXV nicht zu einem Chinon (XXI) oxydieren. Bei seiner Entstehung durch Michael-Addition des Anions von XVI an XI muß im Zwischenprodukt XXII das verknüpfende C-Atom des 6-Ringes tetraedisch werden. Der tert.-Butylrest und der Fünfring behindern sich sterisch so stark, daß die Rearomatisierungstendenz zu XXIII nicht ausreicht, um sie in eine Ebene zu zwingen; durch Protonierung am tert.-Butyl tragenden C-Atom entspannt sich XXII zu XXIV. Der gleiche Gesichtspunkt ist für die Bildung der nächsten Verbindung maßgebend.

8. *Dihydroxycyclopentadienyl-cyclohexantrion XXVI*: Aus der gleichen Fraktion d) isoliert man mit 2.6% eine weitere farblose hochschmelzende Verbindung C₁₉H₂₆O₅, die zwei Wasserstoffatome mehr enthält als XXIV und die sich mit Luftsauerstoff in alkalischer Lösung zu XXIV oxydieren läßt. Sie sollte also das gleiche Kohlenstoffskelett wie XXIV besitzen, unterscheidet sich aber deutlich von XXIV in ihren Eigenschaften (z. B. UV-Spektrum Abbild. 4, IR-Spektrum Tab. 4, NMR-Spektrum Abbild. 1 i).

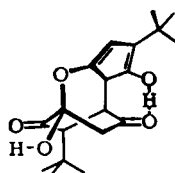
Im IR-Spektrum (Tab. 4) findet man zwei intramolekular assoziierte Hydroxygruppen als breite Banden bei 3560 und 3454/cm (10⁻³ m in CCl₄), während die Hydroxychinone (XI, XII, XIII, XXI) und Hydroxycyclohexendione (XXIV, XXV) eine schärfere bei 3395–3400/cm aufweisen. Im Carbonylgebiet liegt die Hauptbande bei 1717/cm mit Schultern bei 1738, 1732 und 1695/cm. Das NMR-Spektrum (Abbild. 1 i) zeigt, daß im Fünfring ein H-Atom (7.08 ppm) und die tert.-Butylgruppe (1.14 ppm) wie in XXIV an einer Doppelbindung stehen, daß der Vinylwasserstoff des Sechsrings in XXIV in der Dihydroverbindung XXVI aber als CH₂-Gruppe bei 2.60 ppm vorliegt. Diesen Argumenten wird nur Formel XXVIa gerecht, in der die beiden Hydroxygruppen des Fünfringes so über dem Sechsring liegen müssen, daß sie Wasserstoffbrücken zu zwei C=O-Gruppen ausbilden können. Es



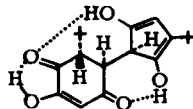
XXVIa



XXVIb



XXVIc



XXVIId

ist fraglich, ob diese Wasserstoffbrücken ausreichend sind, die Rotation um die Verknüpfungsachse vollständig einzufrieren und zusätzlich noch im Sechsring die Triketoform zu stabilisieren, die sicher energiereicher ist als das Hydroxycyclohexendion-System XXVIId (vgl. auch XXIV, XXV¹⁴).

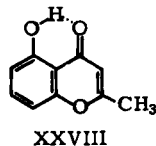
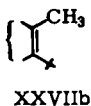
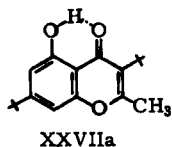
XXVIa sollte sich wie XXIV und XXV als einbasige Säure mit einem pK von 4–5 titrieren lassen. Bei jedem Tropfen Lauge steigt der pH-Wert der Titrationslösung jedoch auf etwa 12 an, um dann im Laufe von Minuten unter pH 7 zu fallen. Im ganzen werden so 2 Mol Alkali verbraucht, und es erfolgt gleichzeitig durch den Luftsauerstoff Oxydation zu XXIV. Auch damit ist gezeigt, daß ein Hydroxy-en-dion-System XXVIId nicht vorliegt und die Umwandlung dahin langsam erfolgt. Andere Formeln, die diesen Befund berücksichtigen, sind die Halbacetalstrukturen XXVIb und c, die noch einer weiteren Bestätigung bedürfen.

XXVI kann bei der Autoxydation des 5-tert.-Butyl-resorcins (X) nur dadurch entstehen, daß sich eine Vorstufe des Cyclopentendions XVI an das monomere Chinon XI addiert. Um diese bisher nicht isolierte Vorstufe in der Lösung zu erzeugen, zersetzte man XI 10 Tage lang in 1 n KOH. Dabei erhielt man auch unter Stickstoff 22.5% XI zurück und als Hauptprodukt 24.4% XXVI, neben 8.6% dimerem Dichinon XIII, 1.5% Hydroxy-dioxocyclopentenyl-chinon XXI, das Abbauprodukt von XIII, ferner wenig XVI und noch 7.9% Hydroxy-dioxocyclopentenyl-cyclohexendion XXIV, welches aus XVI und XI sowie durch Oxydation von XXVI entsteht. Damit ist bewiesen, daß beim Abbau von XI zu XVI ein Zwischenprodukt (XIV oder XV) durchlaufen wird, das zu XVI oxydiert werden kann und das sich an XI unter Bildung von XXVI addieren kann.

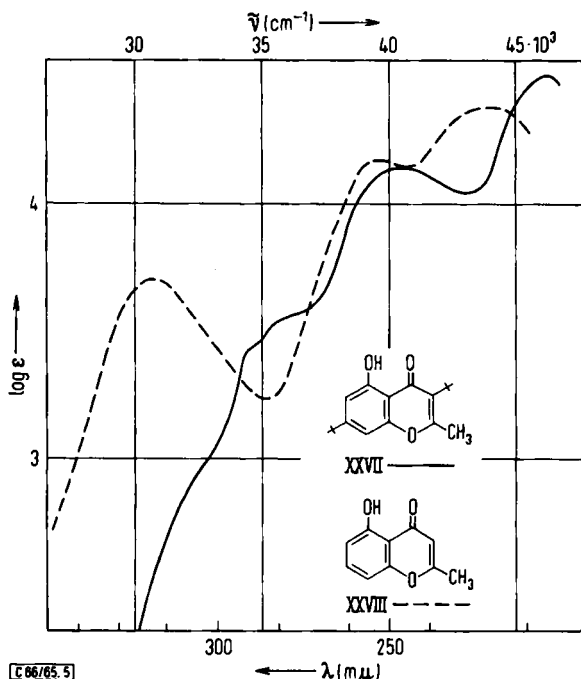
9. 5-Hydroxy-2-methyl-3.7-di-tert.-butyl-chromon (XXVII): Die letzte Verbindung $C_{18}H_{24}O_3$ scheidet sich während der Autoxydation des 5-tert.-Butyl-resorcins (X) aus der alkalischen Lösung ab, und zwar bevorzugt, solange noch ein großer Überschuß an X vorhanden ist. Eines der 3 Sauerstoffatome liegt nach den IR-Banden bei 3600 und 3170/cm ($10^{-3}m$ in CCl_4) als intramolekular assoziierte Hydroxygruppe vor, die sich acetylieren läßt. Das zweite als Carbonylgruppe, deren IR-Bande (1673/cm) im Acetat um 25/cm kurzweilig verschoben ist (1698/cm); das dritte O-Atom läßt sich nicht nachweisen und wird in einer Ätherbrücke vermutet.

Im NMR-Spektrum (Abbild. 1 k) erkennt man zwei an ungesättigten C-Atomen stehende tert.-Butylgruppen (1.31 und 1.39 ppm), eine nicht durch Kopplung aufgespaltene Methylgruppe (2.60 ppm) und zwei aromatisch gebundene, zueinander m -ständige Wasserstoffatome (6.80 und 7.01 ppm, $J = 2$ Hz). Diese Daten lassen sich zu 2 Formeln XXVIIa und XXVIIb kombinieren, wobei die Lage des Methylsignals

mehr für die erste spricht. Auch wenn man die Bildung von XXVII durch oxydativen Abbau eines Additions-Produktes von X an XVI zu deuten versucht, bietet sich XXVIIa als einzige Möglichkeit an.



Von 5-Hydroxy-chromonen ist bekannt, daß sie im Gegensatz zu 7-Hydroxy-chromonen und Hydroxycumarinen nicht in verdünntem wäßrigen Alkali löslich sind¹⁵⁾ und bei 326 ($\epsilon = 4500$), 252 (18000) und 226 $m\mu$ (31000) absorbieren¹⁵⁻¹⁷⁾. Bis auf die langwellige, bei XXVII nur als Schulter ausgeprägte Bande ist das UV-Spektrum dem des 5-Hydroxy-2-methyl-chromons (XXVIII) ähnlich (Abbild. 5). Eine eindeutige Synthese muß diese Formel bestätigen, bevor Spekulationen über den Bildungsmechanismus dieser Verbindung aus X geäußert werden sollen.



Abbild. 5. Elektronenspektren der 5-Hydroxy-chromone XXVII — und XXVIII --- in Methanol

Setzt man voraus, daß I und X nach dem gleichen Mechanismus oxydiert werden, so bestätigt die Isolierung des Hydroxychinons XI die Annahme eines monomeren

¹⁵⁾ D. PILLON, Bull. Soc. chim. France **19**, 324 [1952].

¹⁶⁾ K. SEN und P. BAGCHI, J. org. Chemistry **24**, 316 [1959].

¹⁷⁾ M. CLERC-BORY, H. PACHÉCO und CH. MENTZER, Bull. Soc. chim. France **22**, 1083 [1955].

Hydroxychinons III als reaktionsfähiges Zwischenprodukt bei der Autoxydation von Orcin (I) zu den dimeren Chinonen IV und V. Die Konstitutionsermittlung der 6 zuletzt genannten Verbindungen XVI, XX, XXI, XXIV, XXVI und XXVII zeigt zumindest die Vielfalt der Produkte, die bei der Autoxydation von Resorcinderivaten möglich sind.

Es sei aber hervorgehoben, daß alle Verbindungen, die ihre Entstehung der Benzilsäureumlagerung des monomeren Chinons XI verdanken, also XVI, XX, XXIV und XXVI, bei der Autoxydation nur solcher Resorcinderivate in nennenswerter Menge auftreten können, bei denen die Weiterreaktion des monomeren Chinons zum dimeren Monochinon durch sterische Hinderung so langsam ist, daß die Benzilsäureumlagerung spürbar wird.

Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK danken wir für die Unterstützung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Schmp.: Kofler Heizmikroskop, korr. IR-Spektren in KBr: Beckman IR 4, in CCl_4 : Perkin Elmer 421. UV-Spektren: Zeiss M4QII. NMR-Spektren: Varian A 60. Mol.-Geww.: Osmometer Mechrolab. Kieselgel wurde mit verd. Salzsäure und dann mit Wasser neutral gewaschen, an der Luft getrocknet und 1 Stde. bei 120° aktiviert. Die Dünnschichtplatten (0.3 mm) aus Kieselgel G (Merck) trocknete man 30 Min. bei 105° .

Die meisten spektroskopischen Daten aus den Tab. 1, 2 und 4 werden bei der Beschreibung der Verbindungen nicht wiederholt.

Synthese des 5-tert.-Butyl-resorcins (X)

3,5-Dinitro-tert.-butylbenzol (VI) wurde aus rohem *3,5-Dinitro-4-acetamino-tert.-butylbenzol* vom Schmp. $122-129^\circ$ (Lit.¹⁸): $132-133^\circ$) ohne Isolierung des Amins nach I. c.¹⁹) mit 44% Ausb. dargestellt. Zitronengelbe Plättchen (Äthanol), Schmp. $99.5-101^\circ$ (Lit.¹⁸): $99.5-100.5^\circ$).

3-Nitro-5-tert.-butyl-anilin (VII) erhielt man aus VI durch Reduktion mit Schwefelwasserstoff in Ammoniak mit 83%, aus Benzol/Cyclohexan orangefarbene Nadeln vom Schmp. $80-81^\circ$ (Lit.¹⁸): 73°).

3-Nitro-5-tert.-butyl-phenol (VIII): Eine Lösung von 9.5 g VII in 200 ccm $2n \text{ H}_2\text{SO}_4$ diazotierte man bei $+5^\circ$ mit 5.0 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser. Nach Filtration der Diazoniumsalzlösung zerstörte man mit Harnstoff die überschüss. salpetrige Säure und goß die Lösung in eine Mischung aus 5 g Kupfersulfat in 400 ccm konz. Schwefelsäure. Dabei erwärmte sich die Reaktionsmischung stark, schäumte heftig auf und schied ein braunes wasserdampf-flüchtiges Öl aus. Man erwärmte noch 5 Min. und kühlte im Eisbad, wobei das Reaktionsprodukt kristallisierte. Nach dem Trocknen filtrierte man die Lösung der Kristalle in Benzol durch eine Kieselgelsäule und kristallisierte den Rückstand des i. Vak. eingedampften blutroten Eluates zweimal aus Benzol/Cyclohexan um. Ausb. 7.88 g (83%) derbe gelbe Kristalle vom Schmp. $108-108.5^\circ$. Zur Analyse sublimierte man bei 100° i. Hochvak.

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_3$ (195.2) Ber. C 61.52 H 6.71 N 7.18 Gef. C 61.97 H 6.85 N 7.28

¹⁸) C. W. L. BEVAN, T. O. FAYIGA und J. HIRST, J. chem. Soc. [London] 1956, 4284.

¹⁹) I. B. COHEN und D. MCCANDLISH, J. chem. Soc. [London] 87, 1257 [1905].

3-Amino-5-tert.-butyl-phenol (IX): 9.8 g VIII hydrierte man bei Raumtemperatur in 100 ccm Methanol mit Raney-Nickel bis zur Aufnahme der ber. Wasserstoff-Menge. Die filtrierte farblose Lösung verdampfte man zur Trockne und erhielt aus Benzol 7.89 g (95%) farblose Nadeln vom Schmp. 93–94°, die zur Analyse bei 80° i. Hochvak. sublimiert wurden.

$C_{10}H_{15}NO$ (165.2) Ber. C 72.69 H 9.15 N 8.48 Gef. C 73.11 H 9.20 N 8.55

5-tert.-Butyl-resorcin (X): 12.0 g IX setzte man in 3 Portionen weiter um. Je 4.0 g wurden in 250 ccm 2*n* H₂SO₄ mit 2.4 g Natriumnitrit in 25 ccm Wasser bei +5° diazotiert. Die gelbe Lösung befreite man durch Zugabe von Harnstoff vom Überschuß salpetriger Säure und goß sie während 10 Sek. in 350 ccm gekühlte 80-proz. Schwefelsäure. Die Mischung wurde heiß und schäumte stark auf; durch Zugabe von 5 g Kupfersulfat wurde die Reaktion beendet. Das beim Kühlen kristallisierende braune Produkt wurde abgetrennt; das Filtrat verdünnte man mit Eiswasser auf das doppelte Vol. und ätherte es 2mal aus. Die Ätherextrakte verdampfte man zur Trockne und kochte die aus allen 3 Ansätzen vereinigten Produkte 3mal mit je 200 ccm Wasser aus. Die von zurückbleibenden Schmierem filtrierte Lösung schied beim Kühlen ein gelbes Öl aus, das mit Äther extrahiert wurde. Beim Verdampfen des Extraktes hinterblieb ein gelbes Öl, das aus Benzol 8.5 g (70%) farblose Nadeln vom Schmp. 132.5 bis 133.5° ergab. Zur Analyse sublimierte man bei 110–115° i. Hochvak.

$C_{10}H_{14}O_2$ (166.2) Ber. C 72.26 H 8.49 Gef. C 72.35 H 8.37

IR-Banden in KBr: 3268, 2959, 1620, 1595, 1466, 1443, 1398, 1366, 1326, 1302, 1157, 1147, 992, 929, 854, 848, 842, 701, 694/cm.

6-Hydroxy-2-tert.-butyl-benzochinon-(1.4), monomeres Chinon XI: Zu einer Lösung von 1.20 g X in 20 ccm 0.5*n* NaOH gab man eine Suspension von 5.0 g Kalium-nitrosodisulfonat in einer Lösung von 4.0 g Natriumacetat in 150 ccm Wasser und schüttelte gelegentlich um. Nach 10 Min. wurde die Lösung mit 2*n* H₂SO₄ angesäuert und 3mal mit je 100 ccm Benzol ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der Extrakte über Natriumsulfat und Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. chromatographierte man den Rückstand an Kieselgel mit Benzol und erhielt aus dem gelben Eluat 1.19 g (92%) gelbe Nadeln (Benzol/Cyclohexan) vom Schmp. 138–139.5° (Lit.¹⁰): 125–130°, die zur Analyse bei 70° i. Hochvak. sublimiert wurden.

$C_{10}H_{12}O_3$ (180.2) Ber. C 66.65 H 6.71 Gef. C 66.46 H 6.62

Äquiv.-Gew.: gef. 179.9 durch Titration mit 0.1*n* KOH in 50-proz. Methanol; $pK_M = 5.19$.

IR-Banden in KBr: 3230, 2959, 1659, 1632, 1597, 1486, 1464, 1398, 1370, 1321, 1263, 1177, 956, 912, 815/cm.

3-Hydroxy-1-tert.-butyl-phenazin: 90 mg XI versetzte man in 3 ccm Eisessig mit 54 mg *o*-Phenylendiamin und erhitzte auf 70°. Nach vorsichtigem Einengen und Kühlen wurde das ausgeschiedene Derivat abfiltriert und aus Benzol umkristallisiert: 95 mg (75%) gelbe Nadeln vom Schmp. 261–261.5°. Zur Analyse sublimierte man i. Hochvak. bei 160°.

$C_{16}H_{16}N_2O$ (252.3) Ber. C 76.16 H 6.39 N 11.10 Gef. C 76.56 H 6.39 N 11.16

1. Ansatz

Eine Lösung von 9.70 g *5-tert.-Butyl-resorcin (X)* in 100 ccm 1*n* KOH wurde bei 40° 14 Tage an der Luft stehengelassen, filtriert und mit Chloroform ausgeschüttelt. Filtrrückstand und Chloroformextrakt enthielten 136 mg (7.4%) *Hydroxychromon XXVII*. Nach Versetzen mit 2*n* H₂SO₄ bis pH 8 wurde ausgeäthert; aus dem Ätherextrakt isolierte man nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel 7.85 g (82%) X zurück. Die Ausbeuten beziehen sich auf die 1.85 g umgesetztes X.

Monomeres Chinon XI: Nach Ansäuern auf pH 3 und Ausäthern erhielt man bei der Chromatographie des Abdampfrückstandes an Kieselgel mit Benzol drei Zonen. Aus dem Eluat der am schnellsten wandernden gelben Zone konnten beim Einengen 87.7 mg (4.8%) gelbe Kristalle vom Schmp. 134–135° erhalten werden, die im Misch-Schmp. 135–137° und im IR-Spektrum mit XI übereinstimmen.

4.6'-Dihydroxy-6.4'-di-tert.-butyl-biphenyldichinon-(2.5;2'.5'), dimeres Dichinon XIII

a) Nach XI eluierte man bei der Chromatographie mit Benzol/Essigester (4:1) eine zweite gelbe Zone, aus der 81 mg (4.38%) gelbe Kristalle erhalten wurden, die nach IR-Spektrum und Schmp. mit dem Präparat nach b) identisch waren.

b) Eine Lösung von 90 mg dimerem Monochinon XII in 5 ccm 0.5 *n* NaOH versetzte man mit einer Suspension von 250 mg Kalium-nitrosodisulfonat in einer Lösung von 1.0 g Natriumacetat in 15 ccm Wasser und schüttelte um. Nach 10 Min. säuerte man mit 2 *n* H₂SO₄ an, ätherte mehrmals aus und chromatographierte nach Trocknen des Extraktes über Natriumsulfat und Abziehen des Äthers den Rückstand an Kieselgel mit Benzol/Essigester (4:1). Beim Abdampfen des gelben Eluates i. Vak. hinterblieb ein gelbes Öl, das aus Benzol 65 mg (69%) gelbe Nadeln vom Schmp. 175–177° (Zers.) ergab.

C₂₀H₂₂O₆ (358.4) Ber. C 67.02 H 6.19 Gef. C 66.58 H 6.30

Äquiv.-Gew.: ber. 179.2, gef. 180.9, durch Titration mit 0.1 *n* KOH in 50-proz. Methanol; $pK_{M1} = 4.40$, $pK_{M2} = 6.15$.

IR-Banden in KBr: 3378, 3279, 2959, 1664, 1642, 1603, 1585, 1488, 1466, 1393, 1364, 1309, 1196, 1105, 1036, 1000, 941, 922, 913, 896, 870, 862, 826, 813, 738/cm.

c) Eine Lösung von 126 mg XII in 25 ccm 1 *n* KOH rührte man 36 Stdn. an der Luft. Die Aufarbeitung nach b) ergab nach chromatographischer Trennung und Umkristallisation 86 mg XII zurück und 19 mg (14%) XIII, im Misch-Schmp. (177–178°) und IR-Spektrum mit dem Präparat nach b) identisch.

6-Hydroxy-2-tert.-butyl-5-[4.6-dihydroxy-2-tert.-butyl-phenyl]-benzochinon-(1.4), dimeres Monochinon XII: Bei der Chromatographie des Ätherextraktes aus dem 1. Ansatz mit Benzol/Essigester (4:1) folgte auf XIII eine dritte rote Zone, aus der man 256 mg (13.8%) orange-farbene Nadeln (Essigester/Benzol/Cyclohexan) vom Schmp. 225–227° (Zers.) isolierte, die zur Analyse 4 Stdn. bei 100° i. Hochvak. getrocknet wurden und im Misch-Schmp. sowie IR-Spektrum mit dem durch Addition von X an XI bereits früher erhaltenen⁸⁾ XII übereinstimmen.

C₂₀H₂₄O₅ (344.4) Ber. C 69.75 H 7.03 Gef. C 69.96 H 7.38

Äquiv.-Gew.: gef. 344.0, durch Titration mit 0.1 *n* KOH in 50-proz. Methanol, $pK_M = 6.15$.

IR-Banden in KBr: 3345, 2959, 1642, 1616, 1398, 1366, 1330, 1157, 1127, 1037, 1005, 935, 921, 851, 735/cm.

Synthese des tert.-Butyl-cyclopentendions XVI

tert.-Butylcyclopentadien XVII stellte man nach l. c.²⁰⁾ her. Das NMR-Spektrum zeigt nach der Destillation bei 50° das Verhältnis der aliphatischen und olefinischen Ringprotonen 2 : 3 an. Dieses aus den Isomeren XVIIb und c bestehende Gemisch wurde weiter umgesetzt.

3.5-Diacetoxy-1-tert.-butyl-cyclopenten-(1): 48 g des Gemisches XVIIb und c versetzte man bei –60° in 60 ccm *n*-Pentan mit 64 g Brom in 80 ccm *n*-Pentan. Dann gab man zur farblosen Kristallmasse der isomeren Dibromide XVIII eine Mischung aus 40 ccm Eisessig, 12 ccm Acetanhydrid sowie 64 g wasserfreiem Natriumacetat, ließ den Ansatz auf Raumtemperatur kommen und kochte ihn 4 Stdn. unter Rückfluß. Das braune Öl goß man unter heftigem Rüh-

²⁰⁾ R. RIEMENSCHNEIDER und R. NEHRING, Mh. Chem. 90, 568 [1959].

ren in 300 ccm 4*n* KOH und ätherte die Mischung mehrmals aus. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Abziehen des Äthers gingen aus dem öligen Rückstand bei 85–87°/2 Torr 15.2 g (16%) eines hellbraunen Öles über, das nach dem IR-Spektrum ein Gemisch aus isomeren *Acetaten* sein mußte.

3.5-Dihydroxy-1-tert.-butyl-cyclopenten-(1) (XIX): Eine Lösung von 14.2 g des obigen *Diacetatgemisches* in 150 ccm Äthanol kochte man mit 46 g *Bariumhydroxyd* 5 Stdn. unter Rückfluß. Nach Filtrieren und Einengen der Lösung versetzte man das zurückbleibende Öl mit Benzol, um restliches Bariumacetat zu fällen. Die abermals filtrierte Lösung wurde erneut eingengt und das dunkelbraune Öl mit Chloroform an Kieselgel chromatographiert, wobei eine rotbraune Zone (2.2 g rotbraunes Öl) verworfen wurde. Darauf eluierte man die fast farblose Säule mit Essigester und erhielt nach Abdampfen 7.3 g (79%) eines hellbraunen Öls, das im IR-Spektrum keine CO-Bande, dafür aber eine intensive OH-Bande zeigte. Auf Zusatz von Cyclohexan kristallisierte eines der stereoisomeren *Diole* XIX teilweise aus; das zurückbleibende Gemisch zeigte das gleiche IR-Spektrum wie vorher. Farblose Kristalle aus Cyclohexan, Schmp. 93–93.5°. Zur Analyse sublimierte man bei 70° i. Hochvak.

$C_9H_{16}O_2$ (156.2) Ber. C 69.10 H 10.32 Gef. C 69.20 H 10.37

1-tert.-Butyl-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) (XVI): Eine Lösung von 6.8 g rohem *Diolgemisch* XIX in 30 ccm Methylenchlorid und 20 ccm Wasser versetzte man unter Rühren bei –5° mit einer Lösung von 11.0 g *Chromtrioxyd* in 16 ccm konz. Schwefelsäure und 44 ccm Wasser so, daß sich der Ansatz nicht über 0° erwärmte und rührte noch 1.5 Stdn. bei –3°. Nach Zugabe von 30 ccm Chloroform trennte man die organische Phase ab und extrahierte die wäßrige Phase noch 2mal mit 75 ccm Methylenchlorid/Chloroform. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und eingengt, das zurückbleibende gelbgrüne Öl chromatographierte man an Kieselgel mit Chloroform. Aus der schnellwandernden hellgelben Zone erhielt man 1.45 g (22%) eines beim Anreiben und Kühlen kristallisierenden Öles, das zur Analyse bei 80° (Badtemp.) i. Hochvak. destilliert wurde. Schmp. 38–40°.

$C_9H_{12}O_2$ (152.2) Ber. C 71.02 H 7.95 Gef. C 71.15 H 7.83

IR-Spektrum in KBr: 2959, 1744, 1712, 1590, 1393, 1362, 1311, 1247, 985/cm.

3-(oder 4)-tert.-Butyl-1-[4-oxo-3-tert.-butyl-cyclopenten-(2)-yliden]-cyclopenten-(3)-dion-(2.5), dimeres Kondensationsprodukt von XVI (XXa oder b): Eine Lösung von 250 mg XVI in 25 ccm 1*n* KOH säuerte man nach einer Stde. mit 2*n* H₂SO₄ an, ätherte aus und chromatographierte den Rückstand des getrockneten und abgedampften Ätherextraktes an Kieselgel mit Chloroform. Das gelbliche Eluat der schnellwandernden Zone lieferte aus Cyclohexan 180 mg (77%) gelbe Kristalle vom Schmp. 184–185°, die zur Analyse bei 120–130° i. Hochvak. sublimiert wurden. Den Farbumschlag von Braun nach Violett beobachtet man am besten in verd. wäßr. alkoholischer Lauge.

$C_{18}H_{22}O_3$ (286.4) Ber. C 75.49 H 7.74

Gef. C 75.89 H 7.70 Mol.-Gew. 291 (osmometr. in Benzol)

IR-Banden in KBr: 3096, 3068, 2964, 1721, 1686, 1640, 1587, 1479, 1462, 1395, 1389, 1374, 1362, 1316, 1284, 1271, 1233, 1189, 1149, 1051, 1022, 987, 959, 932, 907, 879, 816, 806, 796, 758/cm.

2. Ansatz

Unter heftigem Rühren saugte man bei 45° 14 Tage lang Luft über eine Lösung von 7.1 g *5-tert.-Butyl-resorcin* (X) in 80 ccm 1*n* KOH.

Alle Ausbeuteangaben beziehen sich auf die umgesetzte Menge nach Abzug des zurückgewonnenen Ausgangsmaterials.

5-Hydroxy-2-methyl-3.7-di-tert.-butyl-chromon (XXVII): Wie im 1. Ansatz filtrierte und extrahierte man die Autoxydationslösung. Den Rückstand der Filtration vereinigte man mit dem Chloroformextrakt, trocknete über Na_2SO_4 und chromatographierte nach Abdampfen des Lösungsmittels an Kieselgel mit Chloroform. Man isolierte eine schnellwandernde Zone, die nach Einengen und Umkristallisieren aus Aceton/Wasser 80 mg (1.3%) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 199–201° lieferte. Zur Analyse wurde i. Hochvak. bei 130° sublimiert.

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_3$ (288.3) Ber. C 74.97 H 8.39

Gef. C 74.83 H 8.32 Mol.-Gew. 290 (osmometr. in Benzol)

IR in KBr: 3360, 2964, 1673, 1629, 1597, 1556, 1420, 1391, 1367, 1359, 1324, 1249, 1224, 1139, 1091, 1071, 1018, 972, 855, 832, 758/cm.

5-Acetoxy-2-methyl-3.7-di-tert.-butyl-chromon (XXVII, OAc statt OH): Eine Lösung von 20 mg XXVII in einer Mischung aus 3 ccm Pyridin und 3 ccm Acetanhydrid stand 4 Stdn. bei Raumtemp. und gab nach Einengen und Chromatographieren an Kieselgel mit Chloroform ein farbloses Öl; aus Äthanol/Wasser 12.5 mg farblose Nadeln vom Schmp. 78–79°, die zur Analyse i. Hochvak. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurden.

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_4$ (330.4) Ber. C 72.70 H 7.93 Gef. C 72.50 H 7.80

IR in KBr: 2963, 1762, 1698, 1577, 1410, 1393, 1364, 1303, 1196, 1125, 1062, 1013, 958, 895, 847/cm.

Ausgangsmaterial X: Nach Ansäuern der Reaktionslösung auf pH 8 und Ätherextraktion blieb nach Einengen des Extrakts ein farbloses Öl zurück, das nach dem Anreiben zu farblosen Kristallen vom Schmp. 130–132° erstarrte, im IR-Spektrum mit dem Ausgangsmaterial übereinstimmend, 1.115 g (15.7%).

Dimeres Dichinon XIII und dimeres Monochinon XII: Nach Ansäuern auf pH 6 extrahierte man erneut mit Äther. Nach Abdampfen des Lösungsmittels resultierte ein gelbes Öl, das an Kieselgel mit Benzol/Essigester (10:1) chromatographiert wurde, wobei 2 Zonen auftraten. Aus der schnellwandernden gelben Zone isolierte man 205 mg (3.43%) feine gelbe Nadeln (Benzol/Cyclohexan) vom Schmp. 180–181°, die nach IR-Spektrum und Misch-Schmp. (179–180°) mit dem *dimeren Dichinon XIII* übereinstimmten. Die rotbraune 2. Zone blieb am Säulenkopf hängen und wanderte erst mit Benzol/Essigester (4:1). Aus dem orange-farbenen Eluat (Essigester/Benzol/Cyclohexan) gewann man 97 mg (1.62%) rote Nadeln vom Schmp. 225–227° (Zers.), die im Misch-Schmp. (225–227°) (Zers.) und IR-Spektrum mit dem *dimeren Monochinon XII* übereinstimmten.

1-tert.-Butyl-2-[2.5-dihydroxy-3-tert.-butyl-cyclopentadien-(2.4)-yl]-cyclohexantrion-(3.5.6) (XXVI): Nach Ansäuern auf pH 3, Ätherextraktion und Einengen des mit Na_2SO_4 getrockneten Extrakts versetzte man das zurückbleibende Öl mit Benzol, wobei sich Kristalle abschieden, die nach Abfiltrieren aus Essigester umkristallisiert wurden, wobei 157 mg (2.6%) farblose Nadeln vom Schmp. 294° entstanden, die zur Analyse i. Hochvak. bei 160 bis 180° sublimiert wurden.

$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_5$ (334.4) Ber. C 68.24 H 7.84 Gef. C 68.21 H 7.77

IR in KBr: 3498, 3380, 2955, 2908, 2871, 1713, 1692, 1625, 1479, 1461, 1395, 1362, 1316, 1217, 1146, 1101, 1046, 982, 967, 901/cm.

3(4)-tert.-Butyl-1-[4-oxo-3-tert.-butyl-cyclopenten-(2)-yliden]-cyclopenten-(3)-dion-(2.5) (XX): Nach Abtrennen der Komponente XXVI engte man die benzol. Lösung ein und chromatographierte an Kieselgel mit Benzol, wobei 2 Zonen sichtbar wurden. Aus der ersten Zone erhielt man nach Einengen und Umkristallisieren aus Cyclohexan 25 mg (0.42%) blaßgelbe Kristalle, die im Schmp., Misch-Schmp. (180–182°) und IR-Spektrum mit dem Kondensationsprodukt XX aus XVI übereinstimmten.

6-Hydroxy-2-tert.-butyl-3-[2.5-dioxo-3-tert.-butyl-cyclopenten-(3)-yl]-benzochinon-(1.4) (XXI): Die zweite, intensiv gelbe Zone lieferte nach Einengen des Eluats ein Öl, das sich bei nochmaliger Chromatographie an Kieselgel mit Chloroform in 2 Komponenten auftrennte, von denen die erste beim Einengen ein gelbes Öl ergab, das aus Benzol 250 mg (4.2%) gelbe Nadeln vom Schmp. 165–166° lieferte. Zur Analyse wurde i. Hochvak. bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

$C_{19}H_{22}O_5$ (330.4) Ber. C 69.07 H 6.71

Gef. C 69.13 H 6.69 Mol.-Gew. 320 (osmometr. in Chloroform)

Äquiv.-Gew. 326.0, durch Titration mit 0.1 *n* KOH in 50-proz. Methanol, $pK_M = 4.13$.

IR in KBr: 3260 \pm 20, 2958, 2909, 2868, 1742, 1704, 1659, 1636, 1590, 1478, 1391, 1368, 1358, 1296, 1229, 1155, 1085, 1036, 985/cm.

6-Acetoxy-2-tert.-butyl-3-[2.5-dioxo-3-tert.-butyl-cyclopenten-(3)-yl]-benzochinon-(1.4) (XXI, OAc statt OH): Eine Lösung von 38.5 mg XXI in 4 ccm *Acetanhydrid* versetzte man mit 0.5 g Natriumacetat und erhitze die Mischung auf 70–80°. Nach Einengen zur Trockne und Benzolextraktion chromatographierte man den Rückstand der vereinigten Benzolextrakte an Kieselgel mit Benzol und engte das hellgelbe Eluat ein; aus Cyclohexan 16.5 mg (38%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 175–177°. Zur Analyse wurde i. Hochvak. bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

$C_{21}H_{24}O_6$ (372.5) Ber. C 67.73 H 6.50 Gef. C 67.90 H 6.54

IR in KBr: 2950, 2907, 2874, 1776, 1742, 1709, 1667, 1589, 1479, 1462, 1395, 1366, 1326, 1229, 1170, 1133, 1068, 1003, 899, 854, 792/cm.

5-Hydroxy-1-tert.-butyl-2-[2.5-dioxo-3-tert.-butyl-cyclopenten-(3)-yl]-cyclohexen-(4)-dion-(3.6) (XXIV): Nach Abtrennung von XXI folgt als 2. Komponente bei der Chromatographie an Kieselgel mit Chloroform eine Zone, die nach Einengen und Umkristallisation aus Cyclohexan 63 mg (1.1%) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 176–178° liefert. Zur Analyse wurde bei 100° zur Gewichtskonstanz getrocknet.

$C_{19}H_{24}O_5$ (332.4) Ber. C 68.65 H 7.28

Gef. C 68.26 H 7.32 Mol.-Gew. 344 (osmometr. in Benzol)

Äquiv.-Gew.: 326.0, durch Titration mit 0.1 *n* KOH in 50-proz. Methanol, $pK_M = 4.45$.

IR in KBr: 3385, 3070, 2970, 2910, 2876, 1739, 1699, 1668, 1638, 1590, 1466, 1396, 1368, 1327, 1310, 1247, 1219, 1180, 1068, 921/cm.

XXIV-Diacetat: Eine Lösung von 70 mg XXIV in einer Mischung aus 1 ccm Pyridin und 5 ccm *Acetanhydrid* engte man nach 4 Stdn. bei Raumtemp. zur Trockne ein, chromatographierte den Rückstand an Kieselgel mit Benzol/Essigester (6:1) und erhielt nach Einengen des Eluats einer schnell wandernden Zone und Umkristallisation aus Cyclohexan 35 mg (44.5%) hellgelbe Nadeln vom Schmp. 182–184°.

$C_{23}H_{28}O_7$ (416.5) Ber. C 66.33 H 6.78 Gef. C 66.43 H 6.96

IR in KBr: 3094, 3054, 2962, 2932, 2909, 2876, 1776, 1739, 1699, 1668, 1634, 1590, 1477, 1400, 1367, 1336, 1195, 1163, 1123, 1061, 934, 908, 839, 805/cm.

1-tert.-Butyl-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) (XVI): Zuletzt säuerte man die Autoxydationslösung mit 2 *n* H_2SO_4 stark an, extrahierte mehrmals mit Äther und isolierte nach Trocknen über Na_2SO_4 und Einengen zur Trockne ein gelbes Öl, das auf Zusatz von Benzol 60 mg (1.0%) XXVI lieferte.

Das benzol. Filtrat chromatographierte man nach Einengen zur Trockne an Kieselgel mit Chloroform und erhielt eine gelbe Zone, die nach Einengen 250 mg (4.2%) eines gelben Öles

lieferte, das nach einiger Zeit zu dicken, gelben Kristallen erstarrte, nach Schmp. (35–38°) und nach IR-Spektrum mit dem tert.-Butylcyclopentendion XVI übereinstimmend.

Alkalische Zersetzung des 6-Hydroxy-2-tert.-butyl-benzochinons-(1.4) (XI): Eine Lösung von 3.6 g XI in 70 ccm 1 n KOH säuerte man nach 10 Tagen mit 2 n H₂SO₄ auf pH 5 an und ätherte aus. Nach Entfernen des Lösungsmittels chromatographierte man den Rückstand an Kieselgel mit Chloroform und isolierte 810 mg (22.5%) des eingesetzten XI zurück.

(Die folgenden Ausbeuteangaben beziehen sich auf die umgesetzten 2.79 g.)

Als zweite Zone isolierte man 240 mg (8.6%) *dimeres Dichinon XIII*.

Nach Ansäuern auf pH 3 und Chromatographie fand man 43 mg (1.54%) *Hydroxy-dioxocyclopentenyl-chinon XXI* und 220 mg (7.9%) *Hydroxy-dioxocyclopentenyl-cyclohexendion XXIV* und wenig tert.-Butylcyclopentendion XVI.

Als Hauptprodukt isolierte man 680 mg (24.4%) *Dihydroxycyclopentadienyl-cyclohexantrion XXVI*. Die Produkte wurden durch Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit den bereits vorher beschriebenen Verbindungen identifiziert und in vergleichbaren Mengen erhalten, als man die Zersetzung unter reinstem Stickstoff vornahm.

Autoxydation des [Dihydroxy-tert.-butylcyclopentadienyl]-cyclohexantrions XXVI: Eine Lösung von 130 mg XXVI in 5 ccm 1 n KOH säuerte man nach Rühren über Nacht unter Sauerstoff mit 2 n H₂SO₄ an. Nach Ätherextraktion, Trocknen über Natriumsulfat, Entfernen des Lösungsmittels und Chromatographieren an Kieselgel mit Benzol/Essigester (6:1) isolierte man 41.4 mg (43.4% bez. auf umgesetztes Produkt) *Hydroxy-dioxocyclopentenyl-cyclohexendion XXIV*, das nach Schmp. (176–178°), Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit dem aus dem Autoxydationsansatz identisch ist.

Mit Essigester eluierte man anschließend 34 mg (26.2%) Ausgangsmaterial XXVI.

Autoxydation des dimeren Dichinons XIII: Eine Lösung von 510 mg XIII in 25 ccm 1 n KOH säuerte man nach 10 Tagen an und isolierte durch Trennung wie beim 2. Ansatz 121 mg (23.7%) XIII zurück, ferner 132 mg (34.0%, bez. auf umgesetztes XIII) gelbe Nadeln vom Schmp. 165–166°, die nach Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit dem *Hydroxy-dioxocyclopentenyl-chinon XXI* übereinstimmen. [66/65]