

# HANS MUSSO, ULRICH VON GIZYCKI, HORST KRÄMER und HEINRIKE DÖPP

## Über Orceinfarbstoffe, XXIV<sup>1)</sup>

## Über den Autoxydationsmechanismus bei Resorcinderivaten

Aus den Chemischen Instituten der Universität Göttingen, Marburg

und der Ruhruniversität Bochum

(Eingegangen am 27. April 1965)

Die chromatographische Suche nach Zwischenprodukten, kinetische Messungen und präparative Studien an sterisch behinderten Modellverbindungen gestatten einen Einblick in den Mechanismus, nach dem Orcin (1) durch Luftsauerstoff in alkalischer Lösung zu den dimeren Chinonen 4 und 6 oxydiert wird.

Hydrochinone und Brenzcatechine werden bekanntlich durch Sauerstoff und die meisten anderen Oxydationsmittel in die *p*- und *o*-Chinone übergeführt, wobei viele Einzelheiten des Oxydationsprozesses geklärt sind<sup>2)</sup>. Bei Resorcinderivaten dagegen wußte man bis vor kurzem nur sehr wenig über die Oxydationsprodukte und den Reaktionsverlauf<sup>2,3)</sup>.

Um den Mechanismus zu erkennen, nach dem die Orcein- und Lackmusfarbstoffe<sup>4,5)</sup>, z. B. 3, aus Orcin, Ammoniak und Luft gebildet werden, erschien es zweckmäßig, zuerst die Zwischenprodukte aufzuklären, die bei der Autoxydation von Orcin in alkalischer Lösung in Abwesenheit von Ammoniak auftreten. Oxydiert man Orcin (1)<sup>6)</sup> oder *p*-Xylorcin (2)<sup>7)</sup> in wäßrigem Kaliumhydroxyd mit Luft, so entstehen dimere Chinone 4–7, deren Ausbeute und Stabilität mit steigender Methylsubstitution auf Kosten undefinierter höhermolekularer Verbindungen zunimmt. Beim unsubstituierten Resorcin sind die entsprechenden dimeren Produkte unter den Reaktionsbedingungen zu wenig stabil, so daß man sie nicht isolieren kann<sup>8)</sup>. Die Gemische aus 4 und 6 bzw. 5 und 7 hat zuerst *Henrich* in den Händen gehabt, aber nicht trennen und aufklären können<sup>9)</sup>.

<sup>1)</sup> XXIII. Mitteil.: *H. Musso und D. Maassen*, *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck.

<sup>2)</sup> Zusammenfassung: *H. Musso*, *Angew. Chem.* **75**, 965 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 723 (1963).

<sup>3)</sup> *H. Musso und D. Maassen*, *Chem. Ber.* **95**, 2831 (1962).

<sup>4)</sup> Zusammenfassung: *H. Beecken, U. v. Gizycki, E.-M. Gottschalk, H. Krämer, D. Maassen, H.-G. Matthies, H. Musso, C. Rathjen und U. I. Záhorszky*, *Angew. Chem.* **73**, 665 (1961).

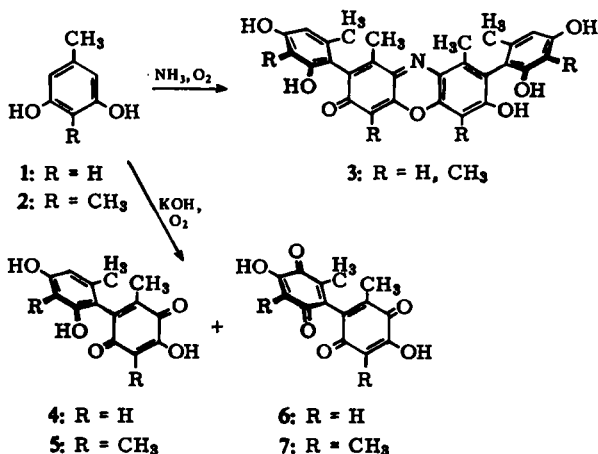
<sup>5)</sup> *H. Musso und U. I. Záhorszky*, *Chem. Ber.* **98**, 3964 (1965), nachstehend.

<sup>6)</sup> *H. Musso*, *Chem. Ber.* **91**, 349 (1958).

<sup>7)</sup> *H. Musso und C. Rathjen*, *Chem. Ber.* **96**, 1593 (1963).

<sup>8)</sup> *H. Musso, U. I. Záhorszky, D. Maassen und I. Seeger*, *Chem. Ber.* **96**, 1579 (1963).

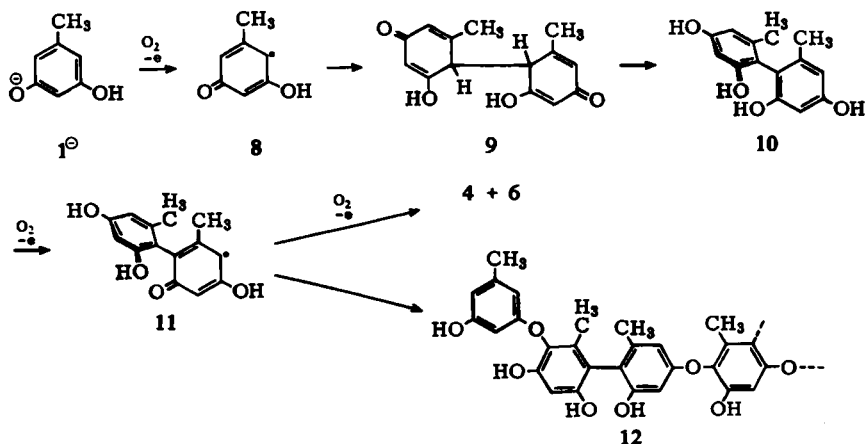
<sup>9)</sup> *F. Henrich, W. Schmidt und F. Roßteutscher*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **48**, 483 (1915); *F. Henrich*, ebenda **71**, 2049 (1938).



In 4–7 sind zwei Phenole zu Biphenylen verknüpft und ein bzw. zwei Sauerstoffatome eingebaut worden. Es ist zweckmäßig, die Reihenfolge dieser Ereignisse bei der folgenden Diskussion des Reaktionsmechanismus im Auge zu behalten.

Verfolgt man die Autoxydation des Orcins spektroskopisch, so erkennt man im sichtbaren Spektralbereich von Anfang an nur das breite Absorptionsmaximum um 475 m $\mu$  des Endproduktgemisches 4 und 6<sup>6)</sup>, dessen Extinktion mit dem Sauerstoffverbrauch zunimmt. Offenbar ist der erste Schritt, die Reaktion des Anions 1<sup>−</sup> mit Sauerstoff, geschwindigkeitsbestimmend, und alle Folgereaktionen verlaufen viel schneller. Somit erscheint es kaum möglich, ein Zwischenprodukt aus der Reaktionslösung zu isolieren. Man kann sich aber einen Mechanismus ausdenken und die einzelnen Reaktionsschritte an den angenommenen Zwischenprodukten getrennt studieren. Außerdem kann man versuchen, den einen oder anderen Reaktionsschritt durch Substituenten zu hemmen, damit sich das vor diesem Schritt vermutete Zwischenprodukt in der Reaktionslösung ansammelt und so erkennen läßt.

#### Mechanismus A



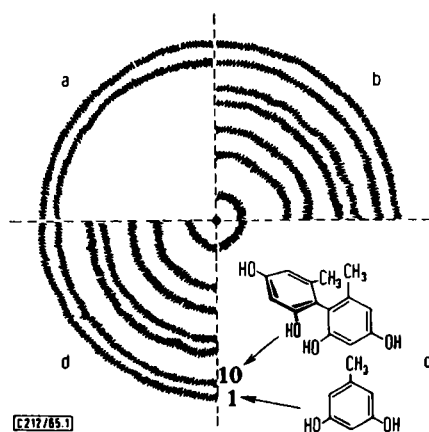
Nach allem, was man heute über die Oxydation von Phenolen zu wissen glaubt<sup>2)</sup>, kann man folgenden Mechanismus für die Bildung der dimeren Chinone 4–7 aus den Resorcinderivaten 1 und 2 annehmen (Mechanismus A).

Der Luftsauerstoff übernimmt vom Monoanion 1<sup>⊖</sup> ein Elektron, worauf zwei der gebildeten Radikale 8 dimerisieren und das Dienon 9 sich schnell in das tautomere Tetrahydroxy-biphenyl 10 umlagert. Dieses müßte nun wieder zum Radikal 11 oxydiert werden, das mit Sauerstoff in das dimere Monochinon 4 übergeht. Analog sollte das dimere Monochinon 4 zum dimeren Dichinon 6 weiterreagieren.

Zunächst erscheint es vernünftig, das Tetrahydroxy-biphenyl 10 als Zwischenprodukt zu postulieren, denn es läßt sich in alkalischer Lösung mit Luftsauerstoff zu den Chinonen 4 und 6 oxydieren. Es ist aber nicht einzusehen, weshalb das Radikal 8 dimerisiert, während das sehr ähnliche Radikal 11 bevorzugt mit Sauerstoff reagieren soll.

#### 1. SIND ORCINRADIKALE 8 UND TETRAHYDROXY-BIPHENYL 10 ZWISCHENPRODUKTE?

1. Zuerst wurde versucht, Orcinradikale 8 auf verschiedenen Wegen zu erzeugen, um zu sehen, ob sie sich wirklich zu 10 vereinigen. Oxydiert man Orcin (1) mit Kaliumhexacyanoferrat(III) in alkalischer Lösung oder dehydriert man es nach *Ciamician*<sup>10)</sup> mit Benzophenon und Licht in Benzol, so erhält man in jedem Fall ein Gemisch polymerhomologer Verbindungen 12, das sich papierchromatographisch trennen läßt und in dem man etwa 10% Tetrahydroxy-biphenyl 10 einwandfrei nachweisen kann. Es wurde aus dem Gemisch chromatographisch isoliert und stimmte mit einer authentischen Probe<sup>6)</sup> überein. Auch Eisen(III)-chlorid, aktives Bleidioxid, Chloranil und Diphenylpikrylhydrazyl oxydieren Orcin (1) zu 10. Die durch Extraktion von 10 und Ausgangsmaterial befreiten Polymeren 12 lassen sich mit Natrium in siedendem Pyridin teilweise spalten, denn in dem Reaktionsgemisch kann man anschließend wieder 1 und 10 chromatographisch nachweisen (Abbild. 1). Damit ist gezeigt, daß bei der radikalischen Oxydation von Orcin auch Ätherbindungen geknüpft werden und daß



Abbild. 1

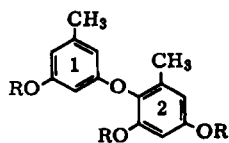
Ringpapierchromatogramm im System Butanol/Eisessig/Wasser/Dibutyläther/Aceton (2 : 2 : 5 : 5 : 9) nach Besprühen mit diazotierter Sulfanilsäure.

- a) Testgemisch aus Orcin (1) und 2.4.2'.4'-Tetrahydroxy-6.6'-dimethylbiphenyl (10);
- b) Polymerengemisch 12;
- c) von 1, 10 und niedermolekularen Bestandteilen gereinigtes 12;
- d) gereinigtes Gemisch c) nach der Ätherspaltung

<sup>10)</sup> G. Ciamician und P. Silber, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 2911 (1900); V. Franzen, Liebigs Ann. Chem. 633, 1 (1960).

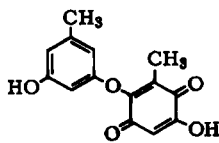
man im Auftreten des Dimeren **10** einen indirekten Nachweis für die Bildung freier Orcinradikale **8** als kurzlebige Zwischenprodukte in der Reaktionslösung erblicken kann.

2. Würden sich die Orcinradikale **8** z. T. über den Sauerstoff verknüpfen, so müßte auch bei der Luftoxydation ein dimerer Äther **13** und daraus das Ätherchinon **15** entstehen. Um zu prüfen, ob es vielleicht bei der chromatographischen Trennung des Autoxydationsgemisches<sup>6)</sup> in den Mutterlaugen der Chinone **4** und **6** übersehen worden ist, wurde es aus dem bekannten Trimethyläther **14**<sup>11)</sup> durch Ätherspaltung und Oxy-

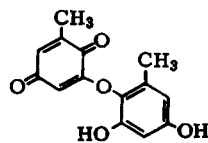


**13:** R = H

**14:** R = CH<sub>3</sub>



**15**



**16**

dation mit Kalium-nitrosodisulfonat<sup>12)</sup> dargestellt und chromatographisch mit dem rohen Autoxydationsgemisch verglichen. Dabei erkennt man, daß es wesentlich schneller wandert als die Chinone **4** und **6** und daß es bei der Autoxydation des Orcins (**1**) nicht entsteht.

Eine Konstitution **16** für das Oxydationsprodukt von **13** ist durch die saure Hydroxygruppe in **15** (pK 3.5) ausgeschlossen; auch sollte Ring **2** in **13** ein tieferes Oxydationspotential besitzen als Ring **1** und deshalb schneller oxydiert werden. Bei der Oxydation von **13** mit Kalium-nitrosodisulfonat entsteht neben **15** auch etwa 6% vom dimeren Monochinon **4**, das aber nicht auf eine Verunreinigung des Ausgangsmaterials **13** mit **10**, sondern auf eine Umlagerung während der Oxydation zurückgeführt werden muß, wie sie *Adler*<sup>13)</sup> bei der Oxydation von *p*-Hydroxy-diphenyläther mit Perjodat gefunden hat. Bei der Oxydation von **13** mit Perjodat entsteht kein **15**, sondern unter anderem die Chinone **4** und **6**.

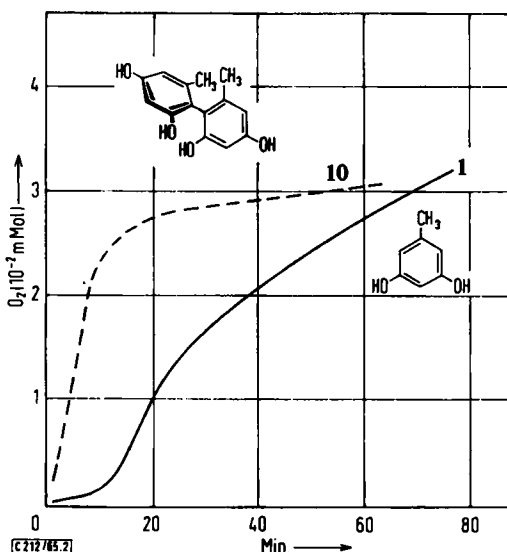
3. Entnimmt man während der Autoxydation von Orcin (**1**) Proben, so lassen sich chromatographisch außer **1** und den Endprodukten **4** und **6** keine Zwischenprodukte, auch nicht das Tetrahydroxy-biphenyl **10** in irgendeiner Phase der Reaktion nachweisen, obwohl man **10** selbst neben einem 100fachen Überschuß an **1** noch leicht erkennen kann. Es ist natürlich möglich, daß **10** so schnell weiterreagiert, daß seine stationäre Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze liegt. Um das zu prüfen, wurde das Dimere **10** mit Orcin in der Autoxydationsgeschwindigkeit verglichen. Wie Abbild. 2 zeigt, wird **10** fast 10mal schneller oxydiert als **1**; da sich **1** aber bis zum Abklingen der Sauerstoffaufnahme in reichlicher Menge in der Reaktionslösung nachweisen läßt, darf **10** nicht als wesentliches Zwischenprodukt angenommen werden.

Setzt man während der Autoxydation Kaliumhexacyanoferrat(III) zu, um in der Lösung freie Orcinradikale **8** zu erzeugen, so wird es sofort verbraucht; in der Sauerstoffaufnahme tritt kein Sprung auf, und jetzt läßt sich das Dimere **10** in der Lösung chromatographisch erkennen. Beide Oxydationen laufen offenbar ungestört nebeneinander ab, und sie haben kein gemeinsames Zwischenprodukt, über das ihre Mechanismen ineinandergreifen.

<sup>11)</sup> Y. Asahina, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 163 (1934).

<sup>12)</sup> H. J. Teuber und W. Rau, Chem. Ber. **86**, 1036 (1953).

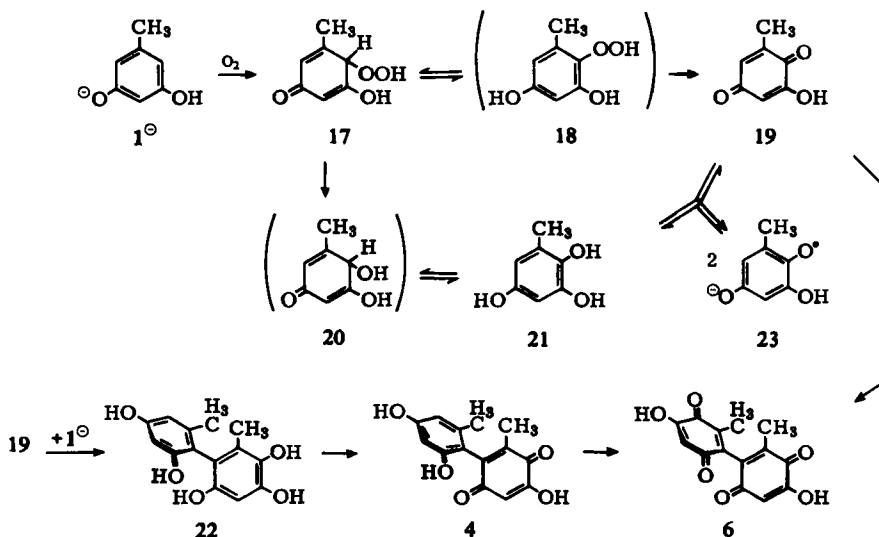
<sup>13)</sup> E. Adler und R. Magnusson, Acta chem. scand. **13**, 505 (1959).



Abbild. 2. Sauerstoffaufnahme bei der Autoxydation von Orcin (1) — und 2,4,2',4'-Tetrahydroxy-6,6'-dimethyl-biphenyl (10) - - -

4. Freie Orcinradikale 8 und Tetrahydroxy-biphenyl 10 sind also keine Zwischenprodukte; demnach muß man annehmen, daß der Sauerstoffeinbau vor der Biphenyl-verknüpfung erfolgt (Mechanismus B): Ein Orcinanon 1<sup>•</sup> wird durch Sauerstoff zum Chinolhydroperoxyd 17<sup>14)</sup> substituiert, das direkt oder über das aromatische

#### Mechanismus B



<sup>14)</sup> Alle Protonen-Dissoziationsreaktionen und die Einstellung von Tautomeriegleichgewichten werden gegenüber der Gesamtreaktion als sehr schnell angenommen.

Hydroperoxyd **18** zum Hydroxychinon **19** zerfällt. Eine Umwandlung des Chinolhydroperoxyds **17** ins Chinol **20** (bzw. Hydrochinon **21**) ist hier — wie weiter unten gezeigt wird — auszuschließen, obwohl sie bei sterisch behinderten Chinolhydroperoxyden bekannt ist<sup>1,15)</sup>.

Die nucleophile Addition eines weiteren Anions  $1^\ominus$  an **19** zum dimeren Hydroxyhydrochinon **22** und dessen Weiteroxydation zum dimeren Monochinon **4** sind leicht verständlich sowie durch präparative, mit 92.5% Ausbeute verlaufende Versuche belegt<sup>16)</sup>. Hier erfolgt die Biphenylverknüpfung sicher nicht radikalisch, denn ein Hydroxyhydrochinon besitzt bei pH 10 ein um etwa 750 mV niedrigeres relatives Oxydationspotential als das entsprechende Resorcin<sup>17)</sup>. Trifft also ein Semichinon **23** auf einen 10 bis 100fachen Überschuß an Orcinanionen  $1^\ominus$ , so stehen im Gleichgewicht  $10^5$ – $10^6$  Semichinonradikale **23** nur einem Orcinradikal **8** gegenüber, wenn man die Gleichung für wahre Redoxpotentiale

$$1^\ominus + 23 \xrightleftharpoons{K_1} 8 + 21^\ominus; \quad -\log K_1 = \frac{F \cdot M}{R \cdot T} (E_{21^\ominus}^0 - E_{1^\ominus}^0)$$

auf die relativen Oxydationspotentiale anwenden darf.

Da das dimere Monochinon **4** über sein Hydrochinon **22** entsteht und das monomere Chinon **19** ein höheres Redoxpotential als **4** hat, sollte **19** stets **22** zu **4** oxydieren, das monomere Hydrochinon **21** wird also auf diesem Wege in der Oxydationslösung erzeugt.

Die Bildung des dimeren Dichinons **6** aus **4** ist analog formulierbar; man kann seine Entstehung nach Mechanismus B aber auch durch eine Verknüpfung des Anions von **21** mit **19** erklären, und diese Reaktion läßt sich ebenfalls getrennt zu 66% realisieren<sup>16)</sup>. Vergleicht man das Mengenverhältnis der dimeren Chinone **4** und **6** während der Autoxydation des Orcins **1** mit dem während der Autoxydation des Tetrahydroxybiphenyls **10**, bei der alles Dichinon **6** über das Monochinon **4** entstehen muß, so findet man (Abbild. 3), daß im ersten Falle das Dichinon **6** schneller und in relativ größerer Menge auftritt. Das beweist zwar noch nicht den Mechanismus B, zeigt aber, daß **6** bei der Autoxydation des Orcins noch auf einem anderen Wege als über das dimere Monochinon **4** gebildet wird. Da sich das Elektronenaustauschgleichgewicht  $21 + 19 \rightleftharpoons 2 \cdot 23$  sehr rasch einstellt und in alkalischer Lösung eine recht hohe Konzentration an Semichinonradikalen **23** liefert<sup>18)</sup>, kann hier nicht entschieden werden, ob das Hydrochinon des dimeren Dichinons **6** durch eine nucleophile Addition von **21** an **19** oder eine Dimerisierung zweier Radikale **23** entsteht<sup>16)</sup>.

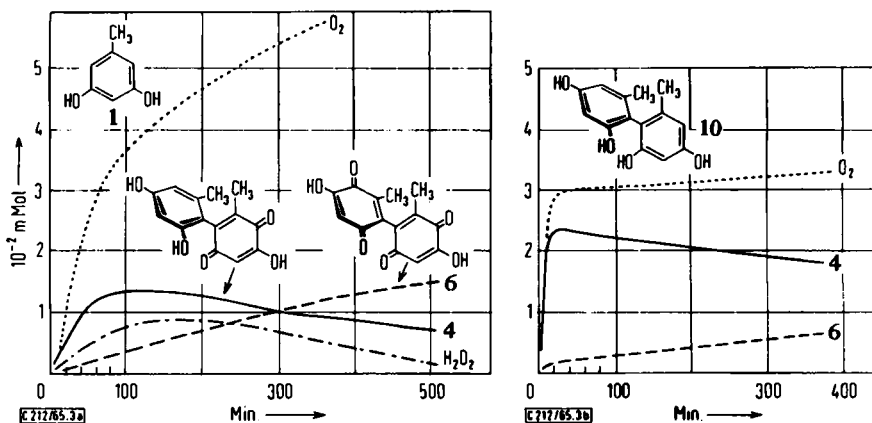
Es sei erwähnt, daß alle Versuche, das Schicksal des Sauerstoffs bei der Autoxydation mit  $^{18}\text{O}$  direkt zu verfolgen, am relativ raschen Austausch von mindestens zwei O-Atomen im dimeren Monochinon **4** mit dem Wasser gescheitert sind. Schon bei der Chromatographie von  $^{18}\text{O}$ -markiertem **4** an wasserarmem Kieselgel traten starke Verluste an schwerem Isotop auf.

<sup>15)</sup> K. Ley, Angew. Chem. 70, 74 (1958); M. S. Kharasch und B. S. Joshi, J. org. Chemistry 22, 1439 (1957).

<sup>16)</sup> H. Musso, U. v. Gizycki, U. I. Záhorszky und D. Bormann, Liebigs Ann. Chem. 676, 10 (1964).

<sup>17)</sup> H. Berg, Privatmitteil.; polarographisch bei pH 10 bestimmt: Resorcin + 235 mV, Orcin + 270, Hydroxyhydrochinon – 360, 2,3,5-Trihydroxytoluol – 475. Über relat. Redoxpotentiale vgl. G. E. Penketh, J. appl. Chem. 7, 512 (1957).

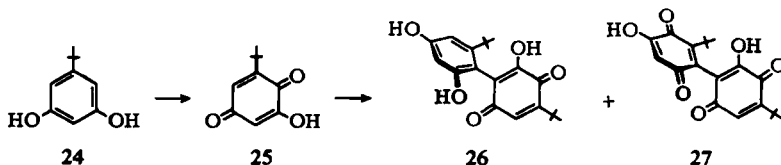
<sup>18)</sup> M. Eigen und P. Matthies, Chem. Ber. 94, 3309 (1961).



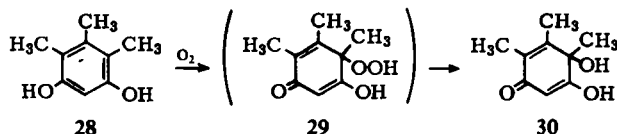
Abbild. 3. Konzentration von dimerem Mono- und Dichinon 4 und 6 und  $\text{H}_2\text{O}_2$  während der Autoxydation a) von Orcin (1) und b) von Tetrahydroxy-bitolyl 10

## II. VERSUCHE MIT STERISCH BEHINDERTEN MODELLEN

1. Aus der Autoxydationslösung des Orcins (1) läßt sich das Chinon 19 nicht als Zwischenprodukt isolieren, da die Addition des Orcinaniums  $1^{\oplus}$  zu rasch erfolgt. Mit einem tert.-Butylrest an Stelle der Methylgruppe sollte dieser Reaktionsschritt langsamer ablaufen. Oxydiert man 5-tert.-Butyl-resorcin (24) unter gleichen Bedingungen, so isoliert man neben anderen Verbindungen tatsächlich das erwartete monomere Chinon 25 und die 4 und 6 entsprechenden, aber unsymmetrisch verknüpften, dimeren Produkte 26 und 27<sup>19)</sup>. Mit reinem 24 und 25 läßt sich zeigen, daß hier die Verknüpfung wesentlich langsamer abläuft<sup>16)</sup>.



2. Ferner wurde versucht, den als Proton leicht beweglichen Wasserstoff am tetragonalen Ring-C-Atom im Chinolhydroperoxyd 17 durch eine Methylgruppe zu ersetzen. 4.5.6-Trimethyl-resorcin (28) liefert bei der Autoxydation das Chinol 30 mit 69%, ohne daß ein Hydroperoxyd 29 als Zwischenprodukt gefaßt werden kann<sup>20)</sup>.

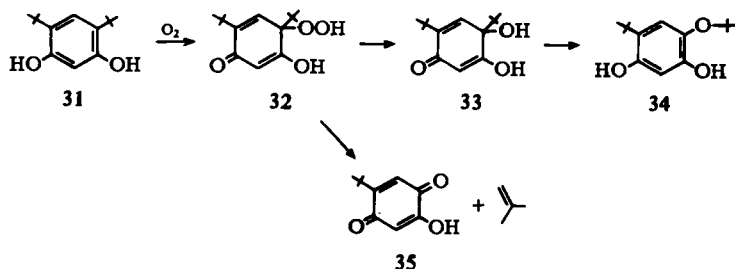


Die Methylgruppe bietet der Peroxydfunktion in 29 offenbar nicht genügend sterischen Schutz; da sie aber nicht abgelöst werden kann, stoppt sie die Reaktionsfolge auf der Chinolstufe.

<sup>19)</sup> H. Musso und D. Bormann, Chem. Ber. 98, 2774 (1965).

<sup>20)</sup> H. Musso, D. Maassen und D. Bormann, Chem. Ber. 95, 2837 (1962).

3. Ein tert.-Butylrest in dieser Position sollte einen Kompromiß dieser beiden Forderungen ermöglichen. Oxydiert man 4.6-Di-tert.-butyl-resorcin (31) wieder unter den gleichen Bedingungen bei Raumtemperatur, so entsteht über das Chinolhydroperoxyd 32 ebenfalls ein Chinol 33, das aber leicht in den tert.-Butyläther 34 und zum Hydroxychinon 35 zerfällt. Die Oxydation mit Luftsauerstoff und Kalium-tert.-butylat in Äther bei  $-30$  bis  $-20^\circ$  ergibt mit 96% das erwartete Chinol-hydroperoxyd 32, das sich in alkalischer Lösung bei Raumtemperatur in das Chinol 33 umwandelt und beim trockenen Erhitzen unter Abspaltung von Isobutylen zum Hydroxy-tert.-butyl-chinon 35 und anderen Produkten zersetzt<sup>1)</sup>.



Damit sind für alle im Mechanismus B angenommenen Reaktionsschritte plausible Modellreaktionen gefunden, deren Beweiskraft jedoch unterschiedlich diskutiert werden kann.

### III. ZUM ERSTEN GESCHWINDIGKEITSBESTIMMENDEN SCHRITT

Nach Weg B wird angenommen, daß beim elektrophilen Angriff des Sauerstoffs auf das Orcinanon  $1^\ominus$  zum Hydroperoxyd 17 zwei Elektronen zum Sauerstoff übertreten, wie man es auch für die Oxydation von Carbanionen<sup>21)</sup> und Enolaten<sup>22,23)</sup> zu Hydroperoxyden formulieren kann. Dabei müßte sich bei einem Zweielektronenschritt ein Elektronenspin am Sauerstoff umorientieren. Da der Sauerstoff wegen seines Triplettzustandes als radikalisches Oxydationsmittel bekannt ist, neigt man zu einem Radikalmechanismus<sup>24)</sup>, für den es auch experimentelle Hinweise gibt<sup>25,26)</sup>, die aber nicht zwingend sind und nicht ohne weiteres verallgemeinert werden dürfen.

Für die Autoxydation des Orcins (1) in wäßrigem Kaliumhydroxyd bei Raumtemperatur war vorhin gezeigt worden, daß freie Orcinradikale nicht in der Lösung vorkommen. Erzeugt man sie in der Autoxydationslösung, so tritt keine sprunghafte Zunahme im Sauerstoffverbrauch ein, d. h., sie reagieren viel schneller mit sich selber zum Dimeren 10 als mit Sauerstoff. Es gibt mehrere Beispiele in der Literatur, wo

<sup>21)</sup> Y. Sprinzak, J. Amer. chem. Soc. **80**, 5449 (1958).

<sup>22)</sup> E. J. Bailey, D. H. R. Barton, J. Elks und J. F. Templeton, J. chem. Soc. [London] **1962**, 1578.

<sup>23)</sup> H. R. Gersmann, H. J. W. Nieuwenhuis und A. F. Bickel, Proc. chem. Soc. [London] **1962**, 279.

<sup>24)</sup> W. v. E. Doering und R. M. Haines, J. Amer. chem. Soc. **76**, 482 (1954).

<sup>25)</sup> G. A. Russel, A. J. Moye und K. Nagpal, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4154 (1962).

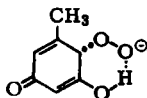
<sup>26)</sup> H. R. Gersmann und A. F. Bickel, J. chem. Soc. [London] **1962**, 2356; vgl. auch H. R. Gersmann, H. J. W. Nieuwenhuis und A. F. Bickel, Tetrahedron Letters [London] **1963**, 1383.



beim Fehlen eines Substituenten in *p*-Stellung zum Phenoxyl-Sauerstoff auch in Gegenwart von Sauerstoff Diphenochinone erhalten werden<sup>27)</sup>.

Andererseits reihen sich die Resorcinderivate gut in den bei Hydrochinonen, Hydroxy-hydrochinonen und Brenzcatechinderivaten gefundenen Zusammenhang zwischen Redoxpotential und Autoxydationsgeschwindigkeit ein<sup>28)</sup>. Daraus kann man folgern, daß bei der Autoxydation aller Phenole im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Luft-Sauerstoff nach dem gleichen Mechanismus reduziert wird.

Geschwindigkeitsbestimmend ist also die Bildung eines Orcinanon-Sauerstoff-Komplexes, in dem der Elektronenaustausch stattfindet. Ob dieser Triplett-Komplex sich direkt zum Chinolhydroperoxyd 17 stabilisiert oder in ein Radikalpaar 36 auseinandergeht, das sich in einem zweiten, schnelleren Schritt zu 17 vereinigt, ist nicht entschieden. Wenn es sich um ein durch Wasserstoffbrücken oder einen Lösungsmittelkäfig stabilisiertes Radikalpaar handeln sollte, so erfolgt der zweite Schritt, bevor ein Orcinradikal 8 frei in die Lösung diffundiert.

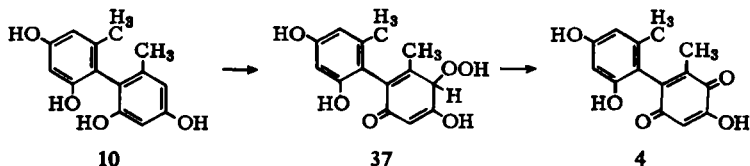


36

#### IV. EINFLUSS VON WASSERSTOFFPEROXYD UND SCHWERMETALLEN

Die Autoxydationskurven (Abbild. 2 und 3a) zeigen eine typische Induktionsperiode, die sich durch Zugabe von Wasserstoffperoxyd oder ein Hydroxy-hydrochinon aufheben läßt. Im Reaktionsmechanismus treten ja durch die Biphenylverknüpfung Hydrochinone, z. B. 22, auf, die durch Sauerstoff sehr schnell zum Chinon oxydiert werden, wobei bekanntlich Wasserstoffperoxyd entsteht<sup>29)</sup>. Übrigens sind Wasserstoffperoxyd und Hydroxylradikale (Fentons-Reagenz) Oxydationsmittel, die — wie Luft-Sauerstoff — Orcin zum dimeren Monochinon 4 oxydieren können. Wasserstoffperoxyd dürfte also in der Hauptphase der Reaktion den Angriff auf das Orcinanon 1<sup>•</sup> ausführen, denn die später gebildeten Hydrochinone werden durch Sauerstoff viel schneller oxydiert als Orcin<sup>28)</sup>. Wie aus Abbild. 3a ersichtlich, tritt Wasserstoffperoxyd tatsächlich in der Autoxydationslösung des Orcins in beträchtlicher Menge auf, und die Konzentration durchläuft während der Hauptreaktion ein Maximum.

Bemerkenswert ist, daß bei der Autoxydation des Tetrahydroxy-bitolyls 10 (Abbild. 3b) kein Wasserstoffperoxyd nachzuweisen ist. Damit ist gezeigt, daß ein aus 10 gebildetes Hydroperoxyd 37 direkt, und nicht über das Hydrochinon 22 zu 4 zerfällt.



10

37

4

Danach muß man annehmen, daß auch das monomere Hydroperoxyd 17 (oder 18) direkt unter Wassereliminierung in 19 übergeht und das Hydrochinon 21 in der Lösung nur durch das Redoxgleichgewicht  $19 + 22 \rightleftharpoons 21 + 4$  gebildet wird.

<sup>27)</sup> G. A. Russel und R. F. Bridger, J. Amer. chem. Soc. **85**, 3765 (1963).

<sup>28)</sup> H. Franke, Diplomarb., Univ. Marburg 1963, H. Döpp, geb. Franke, Dissertat. Univ. Marburg 1965.

<sup>29)</sup> T. H. James und W. Weissberger, J. Amer. chem. Soc. **60**, 98, 2084 (1938).

Natürlich wurde versucht, die postulierten Radikale in der Autoxydationslösung direkt mit der Elektronen-Spin-Resonanz nachzuweisen. In dünnen Quarzkapillaren erhält man mit der wäßrigen Lösung auch ein recht intensives, breites Signal ohne Feinstruktur. Dies ist jedoch kein Beweis für das Vorliegen von Orcinradikalen **8** oder Radikalpaaren **36**, denn die Hydroxyhydrochinone **21**, **22** und das Hydrochinon von **6** erzeugen in wäßrig alkalischer Lösung an der Luft das gleiche breite ESR-Signal wie die Autoxydationslösung des Orcins.

Es liegt nahe, den Beginn der Autoxydation auf katalytisch wirkende Schwermetallspuren, wie Eisen oder vor allem Kupfer, zurückzuführen; denn die Hilfe von Kupfer-Ionen bei der *o*-Hydroxylierung von Phenolen ist ausführlich untersucht worden<sup>30</sup>.

Reinigt man handelsübliches Orcin sorgfältig durch Zonenschmelzen und Sublimation, so wird die Autoxydationsgeschwindigkeit bis zu einem konstanten Wert herabgesetzt, denn Spuren von Oxydationsprodukten werden dabei entfernt. Alle Versuche, Schwermetall-Ionen durch Komplexbindung auszuschalten, zeigten jedoch keinen Einfluß. Es ist auch nicht einzusehen, wie die kinetischen Ergebnisse<sup>28)</sup> unter dem Einfluß von unkontrollierten Schwermetallspuren zustande kommen könnten. Setzt man jedoch Kupfer-Ionen zu, so lassen bereits  $10^{-7}$  Mol/l die Induktionsperiode verschwinden, und die Reaktion wird mit steigender Kupferkonzentration immer schneller. Mit Äthylendiamin-tetraessigsäure kann man diese Beschleunigung wieder rückgängig machen. Eisen-Ionen zeigen keinen Effekt<sup>28)</sup>.

Den Herren Prof. Dr. H. Dahn und Dr. H. Moll danken wir für die <sup>18</sup>O-Analysen, Herrn Dr. H. Berg, Jena, für die polarographische Bestimmung einiger relativer Redoxpotentiale und Herrn Prof. H. Schildknecht, Heidelberg, für die Reinigung von Orcin durch Zonenschmelzen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG danken wir für die Unterstützung.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Schmpp.: Kofler-Heiztisch-Mikroskop (korr.). IR-Spektren: Perkin-Elmer 21 und Beckman IR 4. UV-Spektren: Zeiss MPQ II.

*Oxydation von Orcin (1) mit Kaliumhexacyanoferrat(III)*: Eine Lösung von 5.1 g Orcinhydrat und 3.6 g Kaliumhydroxyd in 85 ccm Wasser wurde unter Stickstoff bei gutem Rühren innerhalb von 3.5 Stdn. tropfenweise mit einer Lösung von 29.0 g Kaliumhexacyanoferrat(III) in 80 ccm Wasser versetzt. Der nach Ansäuern mit 2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhaltene Niederschlag (2.8 g, 51 %) wurde aus Äthanol mit 2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> umgefällt und diese Operation so oft wiederholt, bis die polymeren Produkte **12** chromatographisch frei von Orcin und anderen niedermolekularen wasserlöslichen Phenolen waren. Das Filtrat der angesäuerten Oxydationslösung schüttelte man mit *n*-Butanol aus und untersuchte diesen Extrakt papierchromatographisch im System *n*-Butanol/Eisessig/Wasser/Dibutyläther/Aceton (2 : 2 : 5 : 5 : 9; System A). Die Phenole wurden durch Besprühen mit diazotierter Sulfanilsäure sichtbar gemacht (Abbild. 1).

*Ätherspaltung der Polymeren 12*: 500 mg der Polymeren **12** wurden mit 500 mg Natrium in 10 ccm absol. Pyridin 6 Stdn. unter Stickstoff rückfließend erhitzt. Dann wurde nacheinander mit 10 ccm Pyridin/Wasser (1 : 1) und 10 ccm Wasser versetzt, mit halbkonz. Schwefelsäure angesäuert, filtriert, das Filtrat mit *n*-Butanol ausgeschüttelt, der Extrakt neutral gewaschen und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand (57 mg = 11 %) zeigt papierchromatographisch alle Phenole, die auch bei der Orcin-Oxydation mit Kaliumhexacyanoferrat(III) entstehen (Abbild. 1). Aus dem wasserlöslichen Anteil dieses Rückstandes (40 mg) sublimierten i. Hochvak. bei 120–180° 8 mg eines Gemisches von Orcin (**1**) und Biphenyl **10**, die papierchromatographisch identifiziert wurden.

<sup>30)</sup> W. Brackman und E. Havinga, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **74**, 937, 1021, 1070, 1100, 1107 (1955).

**Dehydrierung von Orcin mit Licht und Benzophenon:** Eine Lösung von 1.0 g *Orcin* und 2.0 g *Benzophenon* in 200 ccm Benzol wurde in einer Belichtungsapparatur mit am Boden eingebauter Glasfritte im Stickstoffstrom mit einer Quecksilbertauchlampe (HPK 125 W, Philips) belichtet. Nach wenigen Min. begann eine farblose Substanz auszufallen, deren Menge nach 5 Stdn. 830 mg betrug. Aus der filtrierten, eingeeengten Lösung kristallisierte 1.0 g reines *Benzpinakon* (50%). Aus 2.0 g der farblosen Substanz konnte durch Chromatographie an Cellulosepulversäulen im System A — wobei die Lage der Zonen durch Abrollen der ausgestoßenen Säule auf Filtrierpapierbogen und Besprühen des Papiers mit diazotierter Sulfanilsäure festgestellt wurde — eine Zone gewonnen werden, die vorwiegend aus *Biphenyl 10* bestand. Nach Sublimation i. Hochvak. bei 150–170° erhielt man 40 mg, die, aus Chloroform umkristallisiert, farblose Kristalle vom Schmp. 232° ergaben. Der Misch-Schmp. mit authent. **10** (Lit.<sup>6</sup>): Schmp. 237–239° zeigte keine Depression; die IR-Spektren stimmten überein.

**2.4.3'-Trihydroxy-6.5'-dimethyl-diphenyläther (13):** Bei der Darstellung des *Alectoltrimethyläthers 14* nach I. c.<sup>11</sup>) konnte durch chromatographische Aufarbeitung an neutralem Aluminiumoxyd eine 10fache Ausbeutesteigerung (12%) erzielt werden.

198 mg **14** und 2 g trockenes *Pyridinhydrochlorid* wurden unter Stickstoff 2.5 Stdn. auf 180° erhitzt. Die filtrierte Lösung der hellbraun gefärbten Schmelze in 10 ccm 2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> extrahierte man 6 mal mit Essigester/Äther (1:1) und erhielt nach Abdampfen des mit Natriumsulfat getrockneten Extraktes ein gelbbraunes Öl, dessen Lösung in 3 ccm heißem Chloroform nach dem Abdampfen i. Vak. 160 mg (95%) eines festen hygroskopischen Produktes lieferte. Da alle Kristallisationsversuche scheiterten, wurde **13** i. Hochvak. bei 140° destilliert, wobei ein farbloses Öl überging, das in der Kälte erstarrte, Schmp. 80–81°. Das hygroskopische und autoxydationsempfindliche Produkt erwies sich papierchromatographisch als einheitlich und frei von *Biphenyl 10*.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (246.3) Ber. C 68.28 H 5.73 Gef. C 67.66 H 5.99

**2.4.3'-Triacetox-6.5'-dimethyl-diphenyläther:** Nach 3 stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur von 46 mg rohem **13** in einer Mischung aus je 1 ccm *Acetanhydrid* und Pyridin erhielt man durch Abdampfen i. Vak. und 2maliges Umkristallisieren aus Cyclohexan 34.7 mg (56%) große, derbe Nadeln vom Schmp. 81°, die zur Analyse bei 50° i. Hochvak. getrocknet wurden.

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub> (372.4) Ber. C 64.51 H 5.41 3 COCH<sub>3</sub> 34.67 Gef. C 64.91 H 5.52 COCH<sub>3</sub> 34.10

**6-Hydroxy-3-[3-hydroxy-5-methyl-phenoxy]-toluchinon-(1.4) (15):** Eine Lösung von 160 mg **13** in 80 ccm Wasser und 20 ccm 0.2*m* K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> wurde bei 0° mit einer gekühlten Suspension von 540 mg *Kalium-nitrosodisulfonat* in 40 ccm 0.2*m* K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-Lösung unter Rühren versetzt. Nach einer Stde. säuerte man mit 2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> an, schüttelte die Chinone mit *n*-Butanol aus und erhielt nach Eindampfen des neutral gewaschenen Extraktes i. Vak. 160 mg einer teilweise kristallisierten, gelbroten Substanz, die an einer Cellulosepulversäule im System *n*-Butanol/Phosphatpuffer pH 7 (1:1) in ihre Komponenten zerlegt wurde. Aus der am schnellsten wandernden, roten Zone (die direkt folgende, braune Zone enthielt das dimere Monochinon **4**) wurde nach Eindampfen des Eluates i. Vak. eine rote Substanz erhalten, die nach erneuter Chromatographie an Kieselgel mit Benzol und dreimaligem Umkristallisieren aus Benzol 20 mg (11.8%) orangebraune Kristalle vom Schmp. 137–139° (Zers.) ergab. Beim Umkristallisieren von **15** trat stets geringe Zersetzung ein, was schwankende Analysenwerte zur Folge hatte.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> (260.2) Ber. C 64.61 H 4.65 Gef. C 65.16 H 4.81

IR in KBr: 3210 (OH), 1652 (C=O), 1600 (C=C), 1177/cm (C—O—C).

**2.4.5.3'-Tetraacetox-6.5'-dimethyl-diphenyläther, Leukoacetat von 15:** 100 mg **15** wurden mit 2 g *Zinkstaub* und 0.5 g wasserfreiem Natriumacetat in 10 ccm *Acetanhydrid* gekocht, bis sich

die Lösung entfärbte. Aus Benzol/Cyclohexan erhielt man 89 mg (70%) große, farblose Kristalle vom Schmp. 114°, die zur Analyse bei 50° i. Hochvak. getrocknet wurden.

$C_{22}H_{22}O_9$  (430.4) Ber. C 61.39 H 5.15 4 COCH<sub>3</sub> 40.0 Gef. C 61.21 H 5.07 COCH<sub>3</sub> 40.2

Die Messung der Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit erfolgte in der von Brackman und Havinga<sup>30)</sup> beschriebenen Apparatur bei 25°. Es wurden jeweils 150 mg Orcin (1) in 4 ccm 4.15-proz. Kalilauge autoxydiert. Bei den Versuchen zur Kupferkatalyse wurde je 1 ccm einer 10<sup>-x</sup>n (x = 3, 5, 7) Kupfersulfatlösung hinzugefügt.

**Bestimmung der dimeren Chinone 4 und 6:** Lösungen von 6.2 mg Orcin (1) und 6.2 mg Tetrahydroxy-bitolyl 10 in 4.0 ccm 1.4 M Phosphatpuffer vom pH 11.0 wurden bei 20.0° in einer geeigneten Apparatur mit angeschlossener Gasbürette<sup>28)</sup> unter O<sub>2</sub> gerührt. Nach Aufnahme bestimmter Sauerstoffmengen wurde die Autoxydation durch Zugabe von 5 ccm 2n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unterbrochen und die Lösung 2 mal mit je 10 ccm n-Butanol ausgeschüttelt. Die mit Wasser neutral gewaschenen Extrakte dampfte man i. Vak. auf etwa 1 ccm ein und chromatographierte sie im System n-Butanol/0.2 M Phosphatpuffer pH 7.1 an 1 × 20 cm-Cellulosepulversäulen (Macherey u. Nagel Nr. 2200). Nach der Trennung von 4 und 6 stieß man die Säulen heraus und extrahierte die entsprechenden Säulenabschnitte mit 2n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Butanol. Nach Verdünnen der Butanolphase auf ein bekanntes Volumen bestimmte man die Chinonkonzentration spektralphotometrisch bei 274 und 273 mμ. Nach Eichung der Gesamtoperation mit bekannten Mengen von 4 und 6 betrug der maximale Fehler -4.5%, vgl. Abbild. 3a und b.

**Bestimmung von Wasserstoffperoxyd:** Die wie bei der Chinonbestimmung erhaltenen Lösungen wurden nach Aufnahme bestimmter Sauerstoff-Mengen mit 2n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> genau auf pH 8.0 gebracht. Anschließend setzte man in der geschlossenen Apparatur etwa 1 mg Katalase (Fluka) zu und bestimmte das freigesetzte Sauerstoffvolumen. Maximaler Fehler ±5%. Vgl. Abbild. 3a und b. Bei der Autoxydation von 10 konnte kein H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nachgewiesen werden. Der qualitative Nachweis erfolgte als Bariumperoxydfällung, die mit 0.5n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zerlegt wurde und mit Chromat die bekannte Blaufärbung des überschichteten Äthers hervorrief.

[212/65]