DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 150 454

Ausschließungspatent
Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	150 454	(44)	02.09.81	Int.Cl.^{3} 3(51)	C 07 C 39/10 C 07 C 37/045
(21)	AP C 07 C / 218 167	(22)	27.12.79		
(31)	49996/78	(32)	27.12.78	(33)	GB

(71) siehe (73)

(72) Harris, John F., GB

(73) FISONS LIMITED, Suffolk, GB

(74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin, Wallstraße 23/24

(54) Verfahren zur Herstellung von Pyrogallol

(57) Es handelt sich um ein Verfahren zur Herstellung von Pyrogallol oder eines Salzes davon, gekennzeichnet durch die Deoximierung von Zyklohexan-1,2,3-trionoxim oder eines Oximderivates davon oder eines Salzes dieser Verbindungen. Vorzugsweise wird das Oxim selbst verwendet, im besonderen das 1,3-Dioxim. Die Deoximierung geschieht vorzugsweise durch Hydrolyse.

27 Seiten

Berlin, den 28.5.1980
AP C 07 C/218 167
(56 710/11)

Verfahren zur Herstellung von Pyrogallol

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Pyrogallol (1,2,3-Trihydroxybenzol).

Pyrogallol weist eine Reihe von Verwendungszwecken auf, so beispielsweise als fotografischer Entwickler, beim Färben von Leder und Wolle, im Rahmen der Analyse der Schwermetalle und als Zwischenprodukt zum Beispiel bei der Gewinnung des Pestizides 2,2-Dimethyl-1,3-benzodioxolyl-(4)-methylkarbamat.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt wird das gesamte im Handel erhältliche Pyrogallol durch Dekarboxylierung von Gallussäure hergestellt, die aus vergleichsweise seltenen Pflanzen gewonnen wird. Hierdurch wird das Pyrogallol so teuer und ist schwierig herzustellen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens für die Herstellung von Pyrogallol, bei dem keine seltenen Pflanzen erforderlich sind und wobei das Pyrogallol ohne Schwierigkeiten gewonnen wird.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein geeignetes Ausgangsmaterial für die Herstellung von Pyrogallol aufzufinden.

Erfindungsgemäß wird Pyrogallol durch eine Deoximierung von Zyklohexan-1,2,3-trionoxim oder eines Oximderivates davon oder eines Salzes dieser Verbindungen hergestellt.

Das Verfahren ist einfach und verwendet ein gebrauchsfertiges Ausgangsmaterial. Das Ausgangsmaterial kann beispielsweise aus Zyklohexanon oder Zyklohexan gewonnen werden, die realtiv billige Massenerzeugnisse darstellen. Das Ausgangsmaterial kann in bekannter Weise gewonnen werden. Das Zyklohexan-1,2,3-trion-1,3-dioxim kann zum Beispiel in der Weise gewonnen werden, indem Zyklohexanon mit salpetriger Säure umgesetzt wird (beispielsweise gebildet an Ort und Stelle durch die Reaktion von Essigsäure und Natriumnitrit). Das Zyklohexan kann beispielsweise mit Nitrosylchlorid zur Bildung von Zyklohexanonoxim umgesetzt und dieses dann zu dem Zyklohexan-1,2,3-trion-1,2,3-trioxim umgewandelt werden, zum Beispiel durch Nitrosylchlorid oder salpetriger Säure.

22. 10. 1980
AP C 07 C/218 167
(56 710/11)

Das Deoximieren entspricht der Umwandlung eines Oxims in die entsprechende Karbonylverbindung und stellt einen Vorgang dar, der an und für sich bekannt ist (siehe zum Beispiel Synthesis, 1976, Seite 610). Dieses Deoximieren kann zum Beispiel wie folgt durchgeführt werden:

a) Durch Oximaustausch: Hierbei handelt es sich um den Austausch einer Oximgruppe $\geq C=NOH$ mit einer Karbonylgruppe $\geq C=O$, beispielsweise unter Verwendung eines Ketons, zum Beispiel unter Verwendung des Azetons, siehe hierzu beispielsweise S. R. Maynez, L. Pelavin und G. Erker, J. Org. Chem., Band 40, Artikelbeginn auf Seite 3302;

b) durch nukleophile Anlagerung an die Oximgruppe unter nachfolgender Hydrolyse: Diese Anlagerung kann beispielsweise 1. durch ein Bisulfition (zum Beispiel durch Natrium- oder Kalziumbisulfit) in Gegenwart von Wasser geschehen, gefolgt von einer Säurehydrolyse, siehe hierzu beispielsweise S. H. Pines, J. M. Chemerda und M. A. Kozlowski, J. Org. Chem., Band 31, Artikelbeginn auf Seite 3446, oder 2. durch Formaldehyd und Säure, meistens Mineralsäure, zum Beispiel Salzsäure, siehe hierzu beispielsweise M. P. Cava, R. L. Little und D. R. Napier, J. Amer. Chem. Soc., Band 80, Artikelbeginn auf Seite 2257;

c) durch reduktive Deoximierung: Dies kann beispielsweise mit Hilfe von Chrom(II)-azetat oder Titan(III)-chlorid geschehen, zum Beispiel in wäßriger Tetrahydrofuranlösung, siehe hierzu beispielsweise 1.) R. Pappo, R. B. Garland, C. J. Jung und R. T. Nichlolson, Tetrahedron Letters, 1973, Artikelbeginn auf Seite 1827; 2. E. J. Corey und J. E. Richmann, J. Amer. Chem. Soc., Band 92, Artikelbeginn auf Seite 5276; sowie 3. G. H. Timms und E. Wildsmith, Tetrahedron Letters, 1971, Artikelbeginn auf Seite 195;

d) durch oxydative Deoximierung: Dies kann beispielsweise

22. 10. 1980
AP C 07 C/218 167
(56 710/11)

1. durch Thallium(III)-nitrat, zum Beispiel in Methanol, geschehen, siehe hierzu zum Beispiel A. McKillop, J. D. Hunt, R. D. Naylor und E. C. Taylor, J. Amer. Chem. Soc., Band 93, Artikelbeginn auf Seite 4918; 2. durch Alkalihypochlorit (zum Beispiel durch Natriumhypochlorit), siehe hierzu beispielsweise T. L. Ho und C. M. Wong, J. Org. Chem., Band 39, Artikelbeginn auf Seite 3453; oder 3. durch salpetrige Säure (beispielsweise durch Natriumnitrit und Essigsäure) in Gegenwart von Wasser, siehe hierzu zum Beispiel J. M. Kliegman und R. K. Barnes, J. Org. Chem., Band 37, Artikelbeginn auf Seite 4223.

e) durch Hydrolyse: Diese Reaktion geschieht mit Wasser, siehe hierzu zum Beispiel 1. W. W. Hartman und L. J. Roll, Organic Syn. Coll., Band III, Artikelbeginn auf Seite 20; 2. E. B. Hershberg, J. Org. Chem., Band 13, Artikelbeginn auf Seite 542; sowie 3. C. H. DePuy und B. W. Ponder, J. Amer. Chem. Soc., Band 81, Artikelbeginn auf Seite 4629.

Es handelt sich hierbei um keine starre Klassifizierung, wie sich auf Grund der weiter oben angeführten Artikel entnehmen läßt. Beispielsweise kann die Verwendung von Formaldehyd und Säure als Oximaustausch a) als Hydrolyse e) oder als nucleophile Anlagerung bei nachfolgender Hydrolyse b) angesehen werden. Eine spezielle Deoximierung kann Elemente von mehr als einer dieser Klassen umfassen.

Wir haben nun überraschenderweise festgestellt, daß Pyrogallol ohne Schwierigkeiten in der Weise hergestellt werden kann, indem Zyklohexan-1,2,3-trionoxim oder ein Oximderivat davon oder ein Salz dieser Verbindungen einer Deoximierung ausgesetzt wird.

Pyrogallol bildet auf Grund seiner phenolischen OH-Gruppen Salze. Die Salze beinhalten im besonderen Alkalimetallsalze, beispielsweise Natrium- oder Kaliumsalze, im besonderen Natriumsalze, und können in bekannter Weise aus dem Pyrogallol

22. 10. 1980
AP C 07 C/218 167
(56 710/11)

gewonnen werden, beispielsweise durch Umsetzung mit Alkalimetallakoholaten. Pyrogallol selbst kann aus seinen Salzen in bekannter Weise hergestellt werden, beispielsweise durch Umsetzung mit einer Säure, zum Beispiel mit Salzsäure. In der Regel wird Pyrogallol selbst im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellt, aber es kann in ein Salz umgewandelt werden, falls dies gewünscht wird, obwohl dies nicht bevorzugt wird.

Das Ausgangsmaterial wird vorzugsweise der Deoximierung als Oxim selbst zugeführt. Es kann jedoch als Oximderivat des Oxims zugeführt werden, meistens als Ester (der aus dem Oxim selbst durch Veresterung, beispielsweise durch Azetylierung, gebildet werden kann). Der Ester entspricht in der Regel einem Ester des Oxims mit der Benzoesäure oder mit einer aliphatischen Säure mit 2-7 Kohlenstoffatomen, im besonderen mit der Essigsäure. Der Ester kann beispielsweise dem Diazetyl- oder Dibenzoylester des 1,3-Dioxims entsprechen. Das Ausgangsmaterial kann als ein Salz des Oxims oder eines Derivates des Oxims zugeführt werden. Salze, die eingesetzt werden können, umfassen Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze. Wenn man mit einem Salz oder einem Derivat beginnt, wird dieses im allgemeinen im Rahmen der Deoximierung in das Oxim umgewandelt, welches dann deoximiert wird.

Bei dem Oxim kann es sich um ein Monoxim, Dioxim oder Trioxim handeln. Es kann zum Beispiel das 2-Monoxim oder das 1,2,3-Trioxim sein. Vorzugsweise jedoch entspricht das Oxim dem Zyklohexan-1,2,3-trion-1,3-dioxim.

Das vorliegende Verfahren wird meistens in einem Lösungsmittel, im allgemeinen Wasser, ausgeführt. Das Verfahren wird in der Regel bei einer Temperatur über -15 °C, vorzugsweise über -5°C, im besonderen über 20 °C, durchgeführt. Die Temperatur liegt meistens unter 200 °C, vorzugsweise unter 140 °C, im besonderen unter 120 °C.

Die Deoximierung kann in verschiedener Weise ausgeführt werden, beispielsweise gemäß den weiter oben angegebenen Möglichkeiten. Zum Beispiel kann die Deoximierung nach einem Verfahren durch-

geführt werden, bei welchem das Oxim, das Derivat oder Salz mit einem Bisulfition (beispielsweise unter Verwendung von Natrium- oder Kalziumbisulfit) in Gegenwart von Wasser in der Regel bei einer Temperatur von 20 °C bis 140 °C zur Umsetzung gebracht wird. Die Deoximierung kann nach einem Verfahren vorgenommen werden, bei dem das Oxim, Derivat oder Salz mit salpetriger Säure (zum Beispiel mit einem Nitrit, meistens Natriumnitrit, und einer Säure, zum Beispiel Salzsäure) in Gegenwart von Wasser in der Regel bei einer Temperatur von -15 °C bis 30 °C, vorzugsweise bei 0 °C bis 10 °C, umgesetzt wird.

Vorzugsweise wird die Deoximierung nach einem Verfahren unter Hydrolyse des Oxims, des Derivates oder Salzes durchgeführt.

Die Hydrolyse wird meistens unter sauren Bedingungen durchgeführt, d. h. bei einem pH-Wert unter 7. Im allgemeinen ist der pH-Wert gleich Werten bis 6, vorzugsweise bis 5, im besonderen bis 4,5. Im allgemeinen liegt der pH-Wert über -1, vorzugsweise über 0, im besonderen über 1. Die Säure, von der Gebrauch gemacht wird, um die sauren Bedingungen zu erreichen, kann eine Mineralsäure, zum Beispiel die Salzsäure, oder vorzugsweise eine organische Säure, beispielsweise eine aromatische Säure, wie etwa die Phthalsäure, die Benzoesäure, die o-Nitrobenzoesäure, die 2,4-Dichlorphenol- oder die p-Toluolsulfonsäure, oder eine schwache aliphatische Säure, wie etwa die Oxalsäure oder die Essigsäure, sein.

Die Hydrolyse kann in Gegenwart eines Aldehydes oder Ketons, zum Beispiel in Gegenwart von Azeton oder Isobutylmethylketon, durchgeführt werden. In dieser Hinsicht kann ein gewisser Austausch der Oximgruppe, des Zyklohexan-1,2,3-trionoxims mit der Karbonylgruppe des Aldehydes oder Ketons vorkommen, oder das Keton kann mit dem bei der Hydrolyse gebildeten Hydroxylamin

28.5.1980
AP C 07 C/218 167
(56 710/11)

Die Karbonyl- und Säurefunktionen können in derselben Verbindung angetroffen werden, d. h., wir haben es mit einer Aldehydkarbonsäure oder mit einer Ketokarbonsäure zu tun, beispielsweise sind zu erwähnen die Pyruvinsäure, die Lävulinsäure oder die Glyoxylsäure, vorzugsweise die Pyruvinsäure.
Ein Gemisch von Säuren kann verwendet werden.
Der pH-Wert wird vorzugsweise während der gesamten Hydrolyse innerhalb der obigen Grenzen gehalten. Dies kann in der Weise geschehen, indem weitere Säure zugegeben wird, wenn die Hydrolyse fortschreitet. Der pH-Wert kann gepuffert werden. Dies kann durch ein Salz einer organischen Base erreicht werden. Das Salz kann als solches zugeführt werden oder in äquivalenten Mengen der zugehörigen Base oder Säure getrennt für sich. In jedem Falle wird die Hydrolyse als durchgeführt in Gegenwart der Säure und Base angesehen. Die Säure kann beispielsweise Salzsäure oder eine Dikarbonsäure, wie etwa Oxalsäure, Adipinsäure oder Zitronensäure, sein. Die Base kann zum Beispiel einer organischen Base entsprechen, wie etwa einem sekundären oder tertiären Amin, beispielsweise Pyridin, N-Methylanilin, N,N-Dimethylanilin, Morpholin, Diphenylamin, Diisopropylamin, Dimethylamin oder Triäthanolamin. So kann die Hydrolyse zum Beispiel bei einem pH-Wert von -1 bis 6 in Gegenwart eines sekundären oder tertiären Amins durchgeführt werden. Die erforderliche Säure, um diesen pH-Wert hervorzurufen, kann beispielsweise ein Gemisch aus einer Aldehyd- oder Ketokarbonsäure und der Säure, wie etwa der Salzsäure, sein, die dem Amin äquivalent ist, um den Puffer zu bilden.

Die Wassermenge, von der im Rahmen der Hydrolyse Gebrauch gemacht wird, entspricht meistens 0,2 bis 1000, vorzugsweise 0,2 bis 500, im besonderen 0,2 bis 100, zum Beispiel 2 bis 20 Masseteilen je Masseteil des Oxims, seines Derivates oder Salzes dieser Verbindungen. Die Hydrolyse wird in geeigneter Weise in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels durchgeführt,

28.5.1980
AP C 07 C/218 167
(56 710/11)

beispielsweise kann Wasser im Überschuß gegenüber der Menge verwendet werden, die bei der Hydrolyse erforderlich ist. Verschnittmittel können verwendet werden, zum Beispiel Azeton, Isobutylmethylketon oder Essigsäure. Wie weiter oben erläutert, können diese Verbindungen mehr als gerade Verschnittmittel wirken.

Bei der Hydrolyse kann von einem Katalysator zur Phasenumwandlung, zum Beispiel einem quaternären Ammoniumkatalysator zur Phasenumwandlung, beispielsweise dem Adogen 464, Gebrauch gemacht werden.

Die Hydrolyse kann bei einer Temperatur durchgeführt werden, zum Beispiel von 20 °C bis 140 °C, beispielsweise von 20 °C bis 120 °C. Das Reaktionsgemisch wird dabei im allgemeinen erhitzt. Die Temperatur kann zum Beispiel 40 °C bis 140 °C, vorzugsweise 40 °C bis 120 °C, ausmachen.

Eine Kombination von verschiedenen Klassen der Deoximierungsverfahren kann verwendet werden, beispielsweise durch Umsetzung mit einem Bisulfition in Gegenwart von Wasser und einer Aldehyd- oder Ketokarbonsäure, zum Beispiel der Pyruvinsäure.

Das vorliegende Verfahren kann unter einem Druck durchgeführt werden, der über, bei oder unter dem atmosphärischen Druck liegt. Der Druck kann zum Beispiel 0,1 bis 15 Atmosphären betragen, doch in geeigneter Weise dem atmosphärischen Druck entsprechen.

Die Deoximierung erzeugt im allgemeinen das Pyrogallol direkt. Wenn sich nur das Zyklohexan-1,2,3-Trion ergibt, kann dieses ohne Schwierigkeiten in das Pyrogallol umgewandelt werden, zum Beispiel durch Erwärmen mit Säure, beispielsweise bei einem pH-Wert von -1 bis 6, zum Beispiel unter Verwendung

28.5.1980
AP C 07 C/218 167
(56 710/11)

einer Säure, über die weiter oben gesprochen wurde, oder mit Toluol.

Pyrogallol und seine Salze absorbieren Sauerstoff, wenn sie heiß sind, und die Salze absorbieren Sauerstoff sogar bei Umgebungstemperatur. Folglich ist ein übermäßig starkes Erwärmen dieser Verbindungen zu vermeiden, und es kann in einigen Fällen erwünscht sein, das Pyrogallol oder ein Salz davon in einer inerten Atmosphäre herzustellen, beispielsweise in einer Atmospähre aus Stickstoff oder Kohlendioxid.

Das vorliegende Erzeugnis kann extrahiert und in bekannter Art und Weise gereinigt werden.

Das Pyrogallol eignet sich ganz besonders zur Umsetzung mit 2,2-Dimethoxypropan zur Bildung von 2,2-Dimethyl-4-hydroxy-1,3-benzodioxol sowie zur anschließenden Umsetzung mit Methylisozyanat zur Gewinnung des Pestizides 2,2-Dimethyl-1,3-benzodioxolyl-(4)-methylkarbamat.

Ausführungsbeispiel

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher veranschaulicht, in denen Teile und Prozentangaben Masseteilen und Masse-% entsprechen und das Dioxim für das Zyklohexa-1,2,3-trion-1,3-dioxim steht.

Beispiel 1

Das Zyklohexan-1,2,3-trion-1,3-dioxim wurde durch Modifikation des Verfahrens von Treibs und Kuhn (Ber 90, 1691-6, 1957)hergestellt, wobei Zyklohexanon (100 Teile), Natriumnitrit (214 Teile), Äthanol (242 Teile), H_2O (272 Teile) und Eisessig (321 Teile) gemischt und 9 Tage lang stehengelassen wurden. Das Gemisch wurde sodann filtriert und die festen Stoffe in

Wasser aufgeschlämmt. Anschließend wurde eine konzentrierte Salzsäurelösung (261 Teile) zugegeben und das gelbe Zyklohexan-1,2,3-trion-1,3-dioxim abfiltriert und an der Luft getrocknet (69 Teile, Ausbeute gleich 43 %).

Beispiel 2

Zu Zyklohexan-1,2,3-trion-1,3-dioxim (100 Teile) wurden Eisessig (400 Teile) und Wasser (1600 Teile) zugegeben und das Gemisch 4 Stunden lang bei 100 bis 100,5 °C am Rückflußkühler gekocht. Das Pyrogallol wurde wie folgt extrahiert und gereinigt. 47,3%ige NaOH-Lösung wurde (483 Teile) dem abgekühlten Gemisch zugegeben, wobei der pH-Wert von 3,4 auf 6 anstieg. Das Ge-

22. 10. 1980
AP C 07 C/218 167
(56 710/11)

misch wurde filtriert, dabei wurden 60 Teile Unlösliches erhalten. Das Filtrat wurde kontinuierlich mit Äther extrahiert. Das Extrakt wurde über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Der Rest wurde mit Wasser verrieben und das Gemisch filtriert. Dabei machte das Unlösliche 8 Teile aus. Ein Filtrat wurde erhalten, welches auf einem Wasserbad eingedampft wurde, wobei ein Teer (8 Teile) gewonnen wurde. Diesem Teerprodukt wurden Eisessig (42 Teile) und Essigsäureanhydrid (70 Teile) sowie eine katalytische Menge an Pyridin zugegeben. Nach erfolgtem Abstellen bei Raumtemperatur 5 Stunden lang, wurde das Gemisch mit viel Wasser behandelt und der erhaltene Teer aus Methanol (8 Teile) umkristallisiert, wobei Pyrogalloltriazetat (1 Teil) erhalten wurde. Der Schmelzpunkt liegt bei 161-163 °C, die Ausbeute beträgt 0,5 %.

100 Teilen des weiter oben gewonnenen Pyrogalloltriazetats wurden Eisessig (364 Teile) und 2N HCl-Lösung (3640 Teile) zugegeben und das Gemisch 3 Stunden lang unter einer Stickstoffatmosphäre am Rückflußkühler gekocht. Eine kontinuierliche Ätherextraktion, gefolgt von einem Eindampfen des Extraktes, ergab ein Öl, welches langsam auskristalliesierte, Eine Umkristallisation aus Toluol ergab ein Pyrogallol (44 Teile, Ausbeute 87 %).

Beispiel 3

Dioxim	2,5 g	
Wasser	250 ml	
Pyrubinsäure	4,25 g)	zusammengemischt
Eisessig	12,5 ml)	

Dioxim und Wasser wurden unter Rückflußkühlung erhitzt. Erhalten wurde eine Lösung mit einem pH-Wert gleich 5. Der pH-Wert wurde durch die Zugabe eines Gemisches aus Pyruvinsäure und Essigsäure in geringer Menge auf 3,9 eingestellt. Während das Reaktionsgemisch weiterhin am Rückflußkühler gekocht wurde, wurde der pH-Wert durch die Zugabe einer größeren Menge des

22. 10. 1980
AP C 07 C/218 167
(56 710/11)

Gemisches aus der Pyruvinsäure und der Essigsäure auf 4-4,5 gebracht. Die Gesamtreaktionszeit lag bei 25 Stunden. Die Gesamtmenge an verbrauchter Pyruvinsäure und Essigsäure betrug 3,53 g (20 % des vorbereiteten Gemisches). Mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie (TLC) wurde nachgewiesen, daß das Produkt Pyrogallol enthielt.

Beispiele 4-8

2,5 g Dioxim, 50 ml Wasser sowie die Mengenanteile an den in der Tabelle weiter unten angegebenen Aminhydrochloriden (zugegeben als ein Gemisch aus dem Amin und dem entsprechenden Gewicht der HCl) wurden in der angegebenen Zeit in Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das Reaktionsgemisch nahm dabei eine braune oder schwarze Färbung an. Die Dünnschichtchromatographie erbrachte den Nachweis, daß sich Pyrogallol gebildet hatte. Die Zeichen + bzw. ++ weisen auf eine geringe bzw. auf eine größere Ausbeute hin.

Tabelle: Beispiele 4-8

Aminhydrochlorid	Zeit in Stunden	Pyrogallol
Pyridinhydrochlorid 25 g	16,5	+
N,N-Dimethylanilin 5,8 g und konzentrierte Salzsäure 3,3 ml	4	++
Morpholin 4,2 g und konzentrierte Salzsäure 3,3 ml	7	+
Pyridin 3,9 ml und konzentrierte Salzsäure 3,3 ml	22	++
Triäthanolamin 7,1 g und konzentrierte Salzsäure 3,3 ml	22	+

Beispiel 9

Dioxim (2,5 g), Wasser (50 ml) und Phthalsäure (3,2 g) wurden

22. 10. 1980
AP C 07 C/218 167
(56 710/11)

4-16 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Das Gemisch nahm dabei eine braune Färbung an. Mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie wurde nachgewiesen, daß sich Pyrogallol in geringen Mengen gebildet hatte.

Beispiel 10

N,N-Dimethylanilin (5,8 g), Wasser (25 ml), Isobutylmethylketon (25 ml) und konzentrierte Salzsäure (3,3 ml) wurden 4 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie wurde nachgewiesen, daß sich Pyrogallol in einer größeren Menge gebildet hatte.

Beispiel 11

Dioxim.....	2,5 g	Pyruvinsäure	4,25 g
Eisessig.....	12,5 ml	Wasser.....	25 ml

Diese Reaktionsteilnehmer wurden in den angegebenen Mengen 2 Stunden und 25 Minuten lang am Rückflußkühler gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde abgekühlt, mit Natriumhydroxid oder Natriumbikarbonat (Natriumhydrogenkarbonat) neutralisiert und anschließend kontinuierlich mit Äther extrahiert. Das Eindampfen ergab 0,76 g eines schwarzen Öles. Die Analyse lieferte 41,7 % Pyrogallol, äquivalent einer Ausbeute von 15,7 %.

Beispiel 12

Beispiel 11 wurde wiederholt, außer daß 0,5 ml Wasser statt der 25 ml verwendet wurden. Die Temperatur während des Kochens am Rückflußkühler lag bei 112 °C. Erhalten wurde Pyrogallol in einer Ausbeute von 0,5 %.

Beispiele 13 und 14

Beispiel 11 wurde wiederholt, außer daß 250 ml und 1250 ml Wasser statt der 25 ml verwendet wurden. Die Ausbeute an Pyrogallol lag bei 28 % bzw. bei 25 %.

22. 10. 1980
AP C 07 C/218 167
(56 710/11)

Beispiel 15

Beispiel 11 wurde wiederholt, außer daß die Reaktionsteilnehmer 5 Tage lang auf 40 °C gehalten wurden. Die Ausbeute an Pyrogallol lag bei 9,4 %.

Beispiel 16

Beispiel 11 wurde wiederholt, außer daß die Reaktionsteilnehmer nicht erwärmt wurden (die Temperatur entsprach somit der Umgebungstemperatur von 20 °C) und das Reaktionsgemisch nach 14 Tagen neutralisiert wurde. Die Ausbeute an Pyrogallol lag bei 13,7 %.

Beispiel 17

Dioxim (2Teile), Pyruvinsäure (6,9 Teile), Eisessig (21,2 Teile) und Wasser (40,5 Teile) wurden 1 1/2 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, abgekühlt und mit festem Natriumhydrogenkarbonat neutralisiert. Das Produkt wurde anschließend kontinuiertlich mit Diäthyläther extrahiert und der Äther dann eingedampft, wobei ein schwarzes Öl (0,54 Teile) erhalten wurde. Dieses enthielt 41,0 % Pyrogallol. Die Ausbeute an Pyrogallol lag bei 13,7 %.

Beispiel 18

Dioxim (2,5 g), Azeton (25 ml), Wasser (25 ml) und p-Toluolsulfonsäure (7,3 g) wurden 3 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die Rückflußtemperatur lag bei 69 °C. Das Gemisch wurde anschließend abgekühlt und kontinuierlich mit Äther extrahiert, Dabei wurden 1,2 g des Produktes erhalten. Der Gehalt an Pyrogallol entsprach 4,3 %, was einer Ausbeute von 2,6 % äquivalent ist.

Beispiel 19

Dioxim (2,5 g), Azeton (20 ml), Wasser (20 ml) und Phthalsäure (10 g) wurden am Rückflußkühler bei einer Temperatur von 73 °C 4 Stunden und 20 Minuten lang gekocht. Das Gemisch wurde abgekühlt und sodann kontinuierlich mit Äther extrahiert.

22. 10. 1980
AP C 07 C/218 167
(56 710/11)

Der Ätherextrakt wurde über $MgSO_4$ getrocknet. Durch Eindampfen wurden 1,2 g des Produktes erhalten. Der Gehalt an Pyrogallol entsprach 17,7 %, was einer Ausbeute von 10,5 % äquivalent ist.

Beispiel 20

Dioxim (2,5 g), Isobutylmethylketon (25 g), Wasser (25 g) und p-Toluolsulfonsäure (0,25 g) wurden unter Umrühren 24 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Das Gemisch wurde sodann abgekühlt, mit Natriumhydrogenkarbonat neutralisiert und mit Äther kontinuierlich extrahiert. Eindampfen des Äthers ergab 1,76 g eines schwarzen Öles mit einem Pyrogallolgehalt von 7,5 %, was einer Ausbeute an Pyrogallol von 6,5 % äquivalent ist.

Beispiele 21-26

Dioxim (2,5 g) wurde am Rückflußkühler mit den Mengenanteilen der in der weiter unten angegebenen Tabelle aufgeführten Substanzen in der angegebenen Zeit in Stunden gekocht. Das Gemisch wurde dabei dann braun oder schwarz. Mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie wurde nachgewiesen, daß Pyrogallol entstanden war. Die Zeichen + bzw. ++ weisen auf wenig bzw. viel Pyrogallol hin.

Tabelle: Beispiele 21-26

Substanzen	Zeit in Stunden	Ausbeute an Pyrogallol
Wasser (25 ml), Azeton (25 ml) sowie p-Toluolsulfonsäure (3,7 g).....	1,25	++
Wasser (25 ml), Azeton (25 ml) sowie p-Toluolsulfonsäure (7,3 g).....	1,25	++
Lävulinsäure (25 g) sowie Wasser (25 g)	17	5,3 %
Lävulinsäure sowie 1 M Salzsäure . (9:1 Volumen/Volumen, 75 g des Gemisches)	1,5	+

22. 10. 1980
AP C 07 C/218 167
(56 710/11)

Substanzen	Zeit in Stunden	Ausbeute an Pyrogallol
Isobutylmethylketon (25 g), Wasser (25 g) sowie p-Toluolsulfonsäure (7,5 g)	17	+
Benzoesäure (3,91 g), Isobutylmethylketon (25 g) sowie Wasser (25 g).....	5,25	+

Beispiel 27

Dioxim (2,5 g) wurde mit Wasser (50 ml) und o-Nitrobenzoesäure (10 g) 5 1/2 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Das Gemisch wurde dabei schwarz. Mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie wurde nachgewiesen, daß sich Pyrogallol in einer kleinen Menge gebildet hatte.

Beispiel 28

Dioxim (2,5 g) wurde mit Isobutylmethylketon (25 g), Wasser (25 g), Adogen 464 (0,25 g)(Katalysator zur Phasenumwandlung) und p-Toluolsulfonsäure (0,25g) 6 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie wurde nachgewiesen, daß sich Pyrogallol gebildet hatte.

Beispiel 29

Dioxim (5 g) und 2N Salzsäure (50 ml) wurden 15 Minuten lang bei 75 °C erwärmt. Ein schwarzer Feststoff wurde abfiltriert. Dem Filtrat wurde Toluol in Mengenanteilen von 5 Volumina Toluol je Volumen des Filtrates zugesetzt. Im Anschluß daran wurde das Gemisch mit Hilfe eines Apparates nach Dean und Stark 2 1/2 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, während welcher Zeit das gesamte Wasser entfernt worden war. Mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie wurde nachgewiesen, daß der sich ergebende Teer Pyrogallol enthielt.

Beispiel 30

Dioxim (0,25 g) wurde mit N Salzsäure (5 ml) auf einem Wasser-

bad 30 Sekunden lang erwärmt. Mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie wurde nachgewiesen, daß das entstandene Produkt Pyrogallol enthielt.

Beispiel 31

Dioxim (0,25 g) wurde mit 0,1 N Salzsäure (5 ml) auf einem Wasserbad 30 Sekunden lang erwärmt. Mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie wurde nachgewiesen, daß das entstandene Produkt Pyrogallol enthielt.

Beispiel 32

Dioxim (0,25 g) wurde mit N Schwefelsäure (5 ml) auf einem Wasserbad 1 Stunde lang erwärmt. Mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie wurde nachgewiesen, daß das entstandene Produkt Pyrogallol in Spurenelementen enthielt.

Beispiel 33

Dioxim (0,25 g) wurde mit 20 % Essigsäure in Wasser (5 ml) auf einem Wasserbad 1 Stunde lang erwärmt. Mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie wurde nachgewiesen, daß das entstandene Produkt Pyrogallol enthielt.

Beispiel 34

Dioxim (5 g) und Wasser (100 ml) wurden am Rückflußkühler gekocht, während N Salzsäure tropfenweise in 2 1/2 Stunden zugegeben wurde. Der pH-Wert fiel dabei allmählich von 4,5 auf 0. Mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie wurde nachgewiesen, daß das entstandene Produkt Pyrogallol enthielt.

Beispiel 35

Unter Einhaltung des allgemeinen Verfahrens in Beispiel 2 wurde, außer daß das Ausgangsgemisch 8 Tage lang auf 40-60 °C gehalten wurde, Pyrogallol gewonnen, welches durch Umwandlung zu Pyrogalloltriazetat (0,8 Teile) extrahiert wurde.

22. 10. 1980
AP C 07 C/218 167
(56 710/11)

Beispiel 36

Dioxim (2,5 g) wurde mit Wasser (50 ml) und 2,4-Dichlorphenol (10 g) 6 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die Dünnschichtchromatographie ergab, daß das entstandene Produkt Pyrogallol in geringen Mengen enthielt.

Beispiele 37-41

Dioxim (1 g), Wasser (20 g) und das sekundäre Aminhydrochlorid, dessen Amin in der Tabelle weiter unten spezifiziert ist, wurden am Rückflußkühler in einem Ölbad während der angegebenen Zeit gekocht. Das Hydrochlorid wurde unter Verwendung der spezifizierten Masse des Amins und von 2,1 ml konzentrierter Salzsäure (die weitere 1,53 g Wasser der Reaktion zuführte) gebildet. Das Dimethylamin wurde als 33%ige Lösung in Äthanol verwendet. Mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie wurde nachgewiesen, daß Pyrogallol entstanden war. Der End-pH-Wert wurde gemessen, wobei dieser Wert in die Tabelle mit aufgenommen wurde. Bei den Beispielen, wo eine Ausbeute an Pyrogallol angegeben ist, wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt und kontinuierlich mit Äther extrahiert. Die ätherischen Lösungen wurden eingedampft und die Ausbeute mit Hilfe der gaschromatographischen Analyse des Rückstandes ermittelt.

Tabelle: Beispiele 37-41

Beispiel	Amin	Amin Masse in g	Rückfluß-kochen Zeit in Stunden	End-pH-Wert	Ausbeute an Pyrogallol in %
37	N-Methylanilin	2,74	3,2	3,6	2,6
38	Morpholin	2,23	9,2	7,9	0,4
39	Diphenylamin	4,33	3,2	0,4	3,9
40	Diisopropylamin	2,59	8,5	6,6	-
41	Dimethylamin	1,15	3,0	0,8	0,9

28.5.1980
AP C 07 C/218 167
(56 710/11)

Beispiele 42-55

Dioxim (1 g), Wasser (20 g), das sekundäre oder tertiäre Aminhydrochlorid, dessen Amin in der weiter unten angegebenen Tabelle aufgeführt ist, sowie die in der Tabelle spezifizierte Ketokarbonsäure wurden in einem Ölbad während der angegebenen Zeit in Stunden am Rückflußkühler (105 °C) gekocht. Die Massen der verwendeten Amine können wie folgt angegeben werden:

N-Methylanilin	2,74 g	Dimethylamin	1,15 g
Morpholin	2,23 g	N,N-Dimethylanilin..	3,1 g
Diphenylamin.....	4,33 g		

Das Dimethylamin wurde in Beispiel 51 als 33%ige Lösung in Äthanol und in Beispiel 52 als 60%ige Lösung in Wasser (unter Beisteuerung von zusätzlichen 0,77 g Wasser) verwendet. Das Hydrochlorid wurde aus dem Amin und 2,1 ml konzentrierter Salzsäure (unter Beisteuerung zusätzlicher 1,53 g Wasser) gebildet. Die Massen der verwendeten Säuren könne wie folgt angegeben werden:

Pyruvinsäure	1,69 g
Glyoxylsäure	2,84 g einer 50%igen Lösung in Wasser (unter Beisteuerung zusätzlicher 1,42 g Wasser)
Lävulinsäure	2,23 g

Mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie wurde nachgewiesen, daß Pyrogallol entstanden war. Der End-pH-Wert ist in der Tabelle angegeben. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser verdünnt, der pH-Wert auf 1 eingestellt und das Gemisch kontinuierlich mit Äther extrahiert. Die Ätherextrakte wurden eingedampft, wobei Öle erhalten wurden, die mit Hilfe der Gaschromatographie auf Vorhandensein von Pyrogallol analysiert wurden.

22. 10. 1980
AP C 07 C/218 167
(56 710/11)

Tabelle: Beispiele 42-55

Beispiel	Amin	Säure	Rückfluß-zeit in Stunden	End-pH-Wert	Ausbeute an Pyrogallol %
42	N-Methylanilin	Pyruvinsäure	2,1	2,2	18,3
43	N-Methylanilin	Glyoxylsäure	2,1	2,3	10,1
44	N-Methylanilin	Lävulinsäure	2,1	3,2	5,0
45	Morpholin	Pyrubinsäure	3	3,9	13,8
46	Morpholin	Glyoxylsäure	3	3,3	5,0
47	Morpholin	Lävulinsäure	4,5	4,2	8,3
48	Diphenylamin	Pyruvinsäure	2,1	0,2	3,5
49	Diphenylamin	Glyoxylsäure	2,1	0,2	1,7
50	Diphenylamin	Lävulinsäure	2,1	0,5	1,3
51	Dimethylamin	Pyruvinsäure	3	0,8	0,6
52	Dimethylamin	Lävulinsäure	3,5	1,3	1,4
53	N,N-Dimethylanilin	Pyruvinsäure	4	2,55	29,2
54	N,N-Dimethylanilin	Lävulinsäure	4	3,7	6,6
55	N,N-Dimethylanilin	Glyoxylsäure	3	2,5	21,4

Beispiele 56-84

Dioxim (1 g), Wasser (20 g), das in der Tabelle weiter unten spezifizierte Amin, die spezifizierte Ketokarbonsäure und die spezifizierte Dikarbonsäure wurden in einem Ölbad während der angegebenen Zeit in Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Massen der verwendeten Amine und Säuren können dabei wie folgt angegeben werden:

Diphenylamin ..... 4,33 g
N-Methylanilin ..... 2,74 g
Morpholin ..... 2,23 g
N,N-Dimethylanilin . 3,1 g
Pyruvinsäure .....1,69 g
Lävulinsäure ..... 2,23 g

Glyoxylsäure..... 2,84 g einer 50%igen Lösung in Wasser
(unter Beisteuerung zusätzlicher 1,42 g Wasser)
Oxalsäuredihydrat ..... 1,61 g
Adipinsäure ..... 1,87 g
Zitronensäure ..... 2,46 g

22. 10. 1980
AP C 07 C/218 167
(56 710/11)

Mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie wurde nachgewiesen, daß sich Pyrogallol gebildet hatte. Der End-pH-Wert ist in der Tabelle angegeben. Wo eine Ausbeute angegeben ist, wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt, der pH-Wert auf 1 (in den Beispielen 56-69) oder auf 6 (in den Beispielen 70-84) eingestellt, das Gemisch kontinuierlich mit Äther extrahiert und die Ätherextrakte eingedampft, wobei Öle erhalten wurden, die mit Hilfe der Gaschromatographie auf Vorhandensein von Pyrogallol analysiert wurden.

Tabelle: Beispiele 56-84

Beispiel	Amin	Ketokarbonsäure	Dikarbonsäure	Rückflußzeit in Stunden	End-pH-Wert	Ausbeute an Pyrogallol in %
56	Diphenylamin	Pyruvinsäure	Oxalsäure	3 1/2	1,1	2,1
57	Diphenylamin	Pyruvinsäure	Adipinsäure	3 1/2	1,6	8,9
58	Diphenylamin	Pyruvinsäure	Zitronensäure	3 1/2	1,5	9,3
59	Diphenylamin	Glyoxylsäure	Oxalsäure	3 1/2	1,4	0,6
60	Diphenylamin	Glyoxylsäure	Adipinsäure	3 1/2	2,8	7,6
61	Diphenylamin	Glyoxylsäure	Zitronensäure	3 1/2	2,2	6,6
62	Diphenylamin	Lävulinsäure	Oxalsäure	4	1,3	2,1
63	Diphenylamin	Lävulinsäure	Adipinsäure	8	3,7	7,7
64	Diphenylamin	Lävulinsäure	Zitronensäure	4	2,7	6,4
65	N-Methylanilin	Pyruvinsäure	Oxalsäure	8	3,3	14,3
66	N-Methylanilin	Pyruvinsäure	Adipinsäure	8	4,1	6,1
67	N-Methylanilin	Pyruvinsäure	Zitronensäure	8	3,65	7,6
68	N-Methylanilin	Glyoxylsäure	Oxalsäure	8	2,95	1,3
69	N-Methylanilin	Glyoxylsäure	Adipinsäure	8	3,9	-

22. 10. 1980
AP C 07 C/218 167
(56 710/11)

Beispiel	Amin	Ketokarbonsäure	Dikarbonsäure	Rückflußzeit in Stunden	End-pH-Wert	Ausbeute an Pyrogallol in %
70	N-Methylanilin	Lävulinsäure	Oxalsäure	3	3,4	3,1
71	N-Methylanilin	Lävulinsäure	Adipinsäure	4	4,05	0,9
72	N-Methylanilin	Lävulinsäure	Zitronensäure	4	3,7	1,4
73	Morpholin	Pyruvinsäure	Oxalsäure	3	3,5	16,8
74	Morpholin	Pyruvinsäure	Adipinsäure	4	4,8	6,6
75	Morpholin	Pyruvinsäure	Zitronensäure	4	4,2	10,2
76	Morpholin	Glyoxylsäure	Oxalsäure	3	3,6	4,0
77	N,N-Dimethylanilin	Pyruvinsäure	Oxalsäure	3 1/2	3,8	26,6
78	N,N-Dimethylanilin	Pyruvinsäure	Adipinsäure	3 1/2	4,0	12,9
79	N,N-Dimethylanilin	Pyruvinsäure	Zitronensäure	3 1/2	3,8	14,7
80	N,N-Dimethylanilin	Glyoxylsäure	Oxalsäure	3 1/2	3,4	15,8
81	N,N-Dimethylanilin	Glyoxylsäure	Adipinsäure	3 1/2	3,75	4,2
82	N,N-Dimethylanilin	Glyoxalsäure	Zitronensäure	3 1/2	3,8	4,8
83	N,N-Dimethylanilin	Lävulinsäure	Oxalsäure	3 1/2	3,35	5,2
84	N,N-Dimethylanilin	Lävulinsäure	Adipinsäure	3 1/2	4,1	-

Beispiel 85

Dioxim (3,9 g), Wasser (25 ml) und konzentrierte Salzsäure (15 ml) wurden umgerührt, während eine Lösung von Natriumnitrit (10,35 g) in Wasser (15 ml) langsam zwischen -20 °C und -5 °C zugegeben wurde. Die Zugabe dauerte 0,5 Stunden. Es wurde dafür gesorgt, daß sich die Lösung auf Umgebungstemperatur (20 °C) erwärmen konnte. Harnstoff wurde zugesetzt, um über-

22.10. 1980
AP C 07 C/218 167
(56 710/11)

schüssiges Nitrit zu zerstören. Nach dem Erwärmen einer kleinen Probe wurde mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie das Vorhandensein von Pyrogallol nachgewiesen.

Beispiel 86

In eine Suspension von Kalziumoxid (2,24 g) in Wasser (100 ml) wurde Schwefeldioxid eingeleitet, bis fast die gesamten Feststoffe aufgelöst waren. Die klare überstehende Flüssigkeit wurde dekantiert. Der dekantierten Flüssigkeit wurde Dioxid (2,5 g) zugesetzt. Schwefeldioxid wurde anschließend 3 Stunden lang in die Flüssigkeit eingeleitet, während diese bei Raumtemperatur (20 °C) umgerührt wurde. Das Gemisch wurde sodann filtriert. Nach erfolgtem Ansäuern des Filtrates und dem Sieden einer kleinen Probe wurde mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie nachgewiesen, daß Pyrogallol entstanden war.

Beispiel 87

In eine Suspension von Kalziumoxid (2,24 g) in Wasser (100 ml) wurde Schwefeldioxid eingeleitet, bis fast alle festen Substanzen gelöst waren. Die klare überstehende Flüssigkeit wurde dekantiert und die Flüssigkeit auf 50 °C erwärmt, bevor Dioxim (2,5 g) zugegeben wurde. Durch diese Flüssigkeit wurde 2 Stunden lang Schwefeldioxid hindurchgeleitet. Eine kleine Probe der Lösung wurde angesäuert und zum Sieden gebracht. Mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie wurde das Vorhandensein von Pyrogallol nachgewiesen. Die große Menge der Lösung wurde mit Salzsäure auf einen pH-Wert gleich 1 angesäuert und anschließend 0,5 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Der sich ergebende braune Niederschlag wurde abfiltriert. Der pH-Wert des Filtrates wurde mit 5M Natriumhydroxidlösung auf 6 eingestellt und das Gemisch im Anschluß daran kontinuierlich mit Äther extrahiert. Das Eindampfen des Äthers führte zu 0,56 g eines braunen Öles, dessen Analyse eine Ausbeute an Pyrogallol von 2,8 % erbrachte.

22. 10. 1980
AP C 07 C/218 167
(56 710/11)

Beispiel 88

Eine Aufschlämmung von Kalziumoxid (2,24 Teile) in Wasser (100 Teile)wurde auf 50 °C erwärmt und Schwefeldioxid hindurchgeperlt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Pyruvinsäure (4,25 Teile) und Dioxim (2,5 Teile) wurden zugegeben und Schwefeldioxid bei 50 °C weitere 4 Stunden lang hindurchgeperlt. Das Reaktionsgemisch wurde dann zum Abkühlen gebracht und die festen Substanzen abfiltriert. Der pH-Wert des Filtrates wurde mit 5N NaOH auf 6,2 eingestellt und sodann kontinuierlich 6 Stunden lang mit Diäthyläther extrahiert. Der Ätherextrakt wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter Vakuumbedingungen eingedampft, wobei ein dunkelbraunes Öl erhalten wurde. Die mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie festgestellte Ausbeute an Pyrogallol lag bei 18,9 %.

28.5.1980
AP C 07 C/218 167
(56 710/11)

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Pyrogallol oder eines Salzes davon, gekennzeichnet durch eine Deoximierung von Zyklohexan-1,2,3-trionoxim oder eines Oximderivates davon oder eines Salzes dieser Verbindungen.

2. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß Pyrogallol selbst hergestellt wird.

3. Verfahren gemäß Punkt 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, daß das Oxim selbst deoximiert wird.

4. Verfahren gemäß irgendeinem der Punkte 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß es sich bei dem Oxim um das Zyklohexan-1,2,3-trion-1,3-dioxim handelt.

5. Verfahren gemäß irgendeinem der vorhergehenden Punkte, gekennzeichnet dadurch, daß das Deoximieren bei einer Temperatur von -15 °C bis 200 °C durchgeführt wird.

6. Verfahren gemäß irgendeinem der vorhergehenden Punkte, gekennzeichnet dadurch, daß die Deoximierung nach einem Verfahren vorgenommen wird, bei dem das Oxim, das Derivat oder Salz mit einem Bisulfition in Gegenwart von Wasser umgesetzt wird.

7. Verfahren gemäß irgendeinem der Punkte 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß die Deoximierung nach einem Verfahren vorgenommen wird, bei dem das Oxim, das Derivat oder Salz mit wäßriger salpetriger Säure umgesetzt wird.

8. Verfahren gemäß irgendeinem der Punkte 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß die Deoximierung nach einem Verfahren vorgenommen wird, bei dem das Oxim, das Derivat oder Salz hydrolysiert wird.

9. Verfahren zur Herstellung von Pyrogallol nach Punkt 1, gekennzeichnet durch die Hydrolyse von Zyklohexan-1,2,3-trion-1,3-dioxim.