

Über die thermische Umlagerung von o-Benzochinolen

Von

E. Zbiral, F. Wessely und E. Lahrmann

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 12. Januar 1960)

Durch kurzzeitiges Erhitzen von monomeren o-Benzochinolen oder deren Dimerisationsprodukten in der Gasphase auf 450° entstehen in guter Ausbeute verschieden substituierte Cyclopentenonverbindungen. Der Mechanismus der Thermoumlagerung ist aber unbekannt, so daß Rückschlüsse auf die Konstitution der dimeren o-Benzochinole unmöglich sind.

o-Benzochinole sind in letzter Zeit in Form ihrer Dimerisationsprodukte mehrfach in unserem Arbeitskreis^{1, 2, 3} und dem von E. Adler⁴ erhalten worden. Wesentlich weniger leicht sind die monomeren o-Benzochinole zugänglich. Durch Verseifung der o-Chinolacetate wurde wegen der dabei auftretenden Nebenreaktionen (Dimerisation und Ringspaltung) bisher nur das 2,3,5-Trimethyl-o-benzochinol² erhalten. Dieses entsteht aber aus dem 2,4,6-Trimethyl-o-benzochinolacetat durch eine Umlagerung³.

Es war daher der Gedanke naheliegend, durch Retrodienzerfall der Dimerisationsprodukte der o-Benzochinole, die sich leicht aus den dimeren Chinolacetaten durch alkalische Verseifung erhalten lassen, die monomeren o-Benzochinole zu gewinnen. Bisher haben wir das 2,3-Dimethyl-o-benzochinol auf diesem Wege erhalten³. Die Ausbeute war allerdings sehr klein. Die Hauptmenge des Dimeren blieb unverändert. Möglicherweise war die relativ tiefe Temperatur von 190—200° C und

¹ W. Metlesics und F. Wessely, Mh. Chem. **88**, 108 (1957).

² A. Siegel, F. Wessely, P. Stockhammer, F. Antony und P. Klezl, Tetrahedron **4**, 49 (1958).

³ H. Budzikiewicz, P. Stockhammer, G. Schmidt und F. Wessely, Mh. Chem. **90**, 609 (1959).

⁴ E. Adler, S. Hernestam, R. Magnusson, L. Junghahn und U. Lindberg, Angew. Chem. **69**, 272 (1957).

die kurze Verweilzeit des Dimeren bei der angegebenen Temperatur die Ursache dafür. So versuchten wir zunächst durch ihre Erhöhung die Ausbeute zu verbessern. Wir arbeiteten bei 450° C, erhielten aber dabei aus verschiedenen dimeren o-Chinolen nicht die Monomeren, sondern isomere Verbindungen, die ihre Entstehung zum größten Teil einer Ringverengung verdanken. Sie stellen substituierte Cyclopentenone dar.

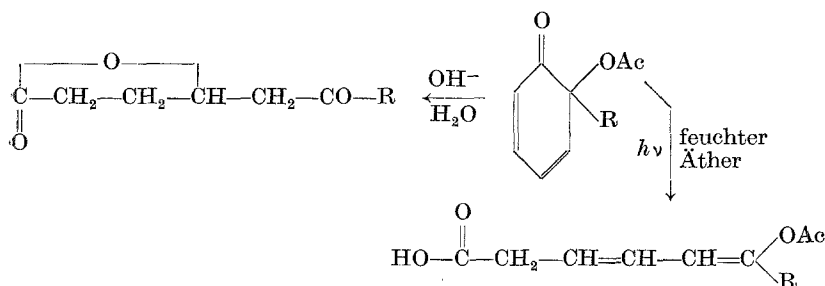
Die aus dem 2,3-Dimethyl-o-benzochinol und seinem Dimerisationsprodukt, ferner aus dem dimeren 2-Methyl-o-benzochinol und dem monomeren 2,3,5-Trimethyl-o-benzochinol entstandenen thermischen Umwandlungsprodukte haben wir näher untersucht.

Beim kurzen Erhitzen des 2,3-Dimethyl-o-benzochinols oder seines Dimerisationsproduktes auf 450° C* erhielten wir ein Rohprodukt, das sich quantitativ aufteilen ließ in:

a) Eine Verbindung der Molekularformel $C_8H_{10}O_2$; sie stellt die Hauptmenge dar. Dieses gelbliche, gaschromatographisch einheitliche Öl ist nach dem IR-Spektrum keine aromatische Substanz. Besonders stark tritt eine konjugierte Carbonylbande hervor; auf diesen Befund kommen wir weiter unten zurück. Eine OH-Gruppe ist IR-spektroskopisch nicht nachweisbar.

b) In kleiner Menge eine andere Verbindung, die ebenfalls mit dem 2,3-Dimethylchinol isomer ist und sich als das schon bekannte 1,4-Dimethyl-2,3-dihydroxybenzol⁵ erwies**.

Bei der Aufklärung der Konstitution des unter a) angeführten Hauptproduktes der thermischen Behandlung des Chinols half uns die Überlegung, daß manche unerwartete Reaktion an der Bindung zwischen den C-Atomen 1 und 2 des o-Chinols einsetzt; so z. B. die hier in Wien beobachtete Spaltung durch wäßriges Alkali² und die Sprengung durch UV-Licht in feuchtem Äther, die Barton^{6a, b} beschrieben hat.



⁵ J. D. Loudon und J. A. Scott, J. Chem. Soc. [London] **1953**, 265.

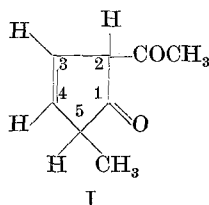
⁶ a) D. H. R. Barton und G. Quinkert, Proc. Chem. Soc. [London] **1958**, 197;

b) D. H. R. Barton, Helv. Chim. Acta **62**, 2609 (1959).

* Näheres im experimentellen Teil.

** Wir kommen auf Seite 99 auf die Bildung dieser Verbindung zurück.

Es erschien wahrscheinlich, daß auch bei der thermischen Beanspruchung die gleiche Bindung angegriffen wird. Für den Fall einer Öffnung des Sechseringes ist dann, da keine Additionsreaktionen durch ein fremdes Molekül möglich sind, als Stabilisierungsreaktion ein erneuter Ring-schluß sehr wahrscheinlich. Für diese intramolekulare Reaktion wäre die Bildung eines 5-gliedrigen carbocyclischen Ringes am wahrscheinlichsten. Das Ergebnis der folgenden Versuche 1—10 bestätigte unsere Erwartung und führte zu der Konstitutionsformel I für die Verbindung $C_8H_{10}O_2$.



1. Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin entsteht ein Dihydrazon der Molekularformel $C_{20}H_{18}N_8O_8$. Es müssen also die zwei O-Atome Oxo-funktion besitzen.

2. Mit NaJO entsteht CHJ_3 . Es ist also eine Gruppierung $—CO—CH_3$ vorhanden.

3. In verd. NaOH löst sich die Verbindung leicht auf und kann auch nach längerem Erhitzen aus der alkalischen Lösung zum größten Teil unverändert zurückgewonnen werden. Gegen H_2SO_4 ist sie selbst bei längerem Kochen stabil. Die IR-Spektren der zurückgewonnenen Produkte waren identisch mit denen der unbehandelten Verbindung.

4. Mit $FeCl_3$ geben schon Spuren von I eine tief kirschrote Färbung.

5. Mit $Cu(OCOCH_3)_2$ entsteht ein olivgrün gefärbtes, aus H_2O un-kristallisierbares Kupfersalz.

Diese und die unter 4. beschriebene Reaktion weist auf eine β -Dicarbonylverbindung hin; auch bei Cyclopentanon- β -carbonsäureestern tritt sie auf. Letztere Verbindungsklasse liefert auch in NH_3 -Atmosphäre farblose, kristallisierte NH_3 -Addukte⁷, die an der Luft wieder in ihre Komponenten zerfallen. Das gleiche haben wir an der Verbindung I beobachtet.

6. Mit CH_3J konnte nach G. Vavon und A. Horeau⁸ ein acides H in I durch Methyl ersetzt werden. Es entstand eine Verbindung II, $C_9H_{12}O_2$, die in NaOH unlöslich war.

⁷ W. Dieckmann, Ann. Chem. **317**, 57 [1901].

⁸ G. Vavon und A. Horeau, Bull. Soc. chim. France [5] **1**, 1703 [1934].

7. Die Acetylierung von I mit Acetanhydrid/Pyridin lieferte unter Eintritt einer Acetylgruppe eine Verbindung III, $C_{10}H_{12}O_3$, vom Schmp. 61—63° C. Sie gibt keine $FeCl_3$ -Reaktion, ist alkalilöslich und konnte durch saure oder alkalische Verseifung wieder in das Ausgangsmaterial übergeführt werden. Nach dem IR-Spektrum ist sicher eine Enolacetatgruppierung vorhanden, wie aus der Verschiebung der Bande (1742 cm^{-1}) des Festkörperspektrums von III auf die in Lösung bei (1763 cm^{-1}) liegende Frequenz hervorgeht. Ferner ist eine „isolierte“ Carbonylgruppe (1710 cm^{-1}) nachweisbar.

8. III lieferte bei der Hydrierung in C_2H_5OH mit Pd-Mohr ein farbloses Öl IIIa. Dieses zeigte im IR-Spektrum neben einer $C=O$ -Bande die der Estergruppierung entsprechende Frequenz. Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH) gab IIIa eine tiefrote, sublimierbare Substanz IV vom Schmp. 194—195° C und der Molekularformel $C_{14}H_{16}N_4O_4$. IV konnte aus IIIa nur durch Reaktion mit einem Mol DNPH unter gleichzeitiger Abspaltung von Essigsäure entstanden sein*. Es liegt noch ein zweites Hydrierungsprodukt vor, das aber mit dem Alkohol flüchtig ist. Aus dem abdestillierten Alkohol konnte es mit DNPH als hellorange gefärbtes Derivat V (Schmp. 185—187° C) isoliert werden. Es entsteht zu 30—40% aus III unter hydrogenolytischer Eliminierung von Essigsäure und konnte auf Grund der Analyse ein Methyläthylcyclopentanondinitrophenylhydrazon darstellen.

Da eine Vergleichssynthese eines Methyläthylcyclopentanons der vermuteten Struktur wegen der möglichen Bildung von Isomeren Schwierigkeiten erwarten ließ, haben wir, um das Cyclopentanongerüst eindeutig festzustellen, die weiter unten (S. 98) beschriebene Verbindung VI derselben Reaktionsfolge 7. und 8. unterworfen. Dabei war das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des 2-Äthylcyclopentanons-(1) zu erwarten. Dies konnte bestätigt werden.

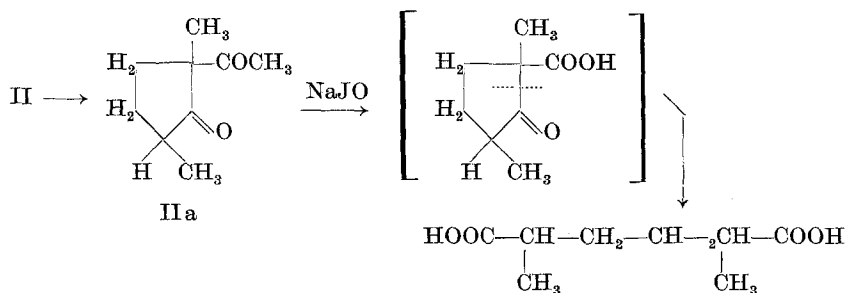
Es war daher auch für I die Cyclopentanonstruktur weitgehend gesichert.

Um noch die CH_3 -Gruppe und die $C=C$ -Bindung zu lokalisieren, wurden folgende Umsetzungen durchgeführt.

9. II nahm bei der katalytischen Hydrierung 1 Mol H_2 auf. Das entstandene Hydrierungsprodukt IIa wurde dem Haloformabbau unterworfen und dabei ohne Isolierung eines Zwischenproduktes die Mesoform der α,α' -Dimethyladipinsäure⁹ erhalten.

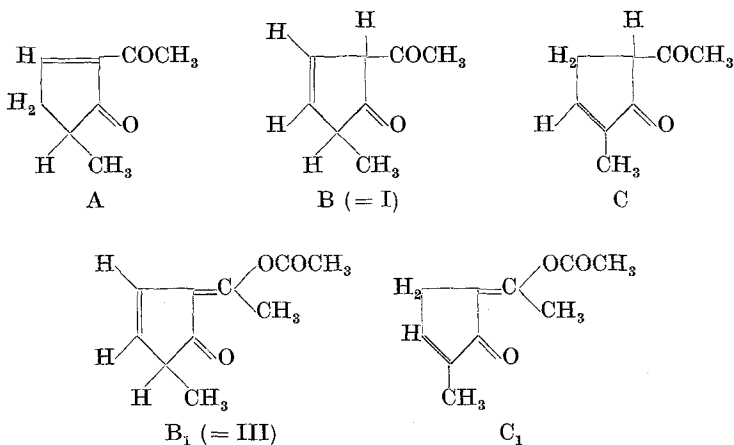
⁹ W. A. Noyes und L. P. Kyriakides, J. Amer. Chem. Soc. **32**, 1057 (1910).

* Wir schreiben keine Konstitutionsformel auf, weil wir noch nicht zwischen 2 Strukturen entscheiden können.



Damit war die fragliche CH_3 -Gruppe am C-Atom 5 festgelegt.

10. Für die Lage der Doppelbindung standen prinzipiell drei Möglichkeiten zur Diskussion:



Gegen A sprechen vor allem die leichte Enolisierbarkeit der Verbindung und alle dadurch bedingten Reaktionen, die oben besprochen wurden.

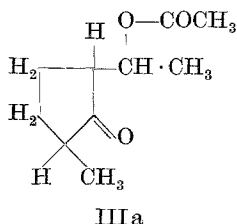
Die Entscheidung zwischen B und C erfolgte durch oxydativen Abbau, allerdings nicht an I selbst, sondern an III, um damit eventuelle Komplikationen wegen der leichten Enolisierbarkeit von I auszuschalten. Wir erhielten bei der Ozonolyse von III, für welches die Konstitution B_1 bzw. C_1 in Frage kommt, nach der weiteren Aufarbeitung (vgl. exp. Teil) a) Essigsäureanhydrid und b) ein gelbes Öl, das bei weiterer Oxydation neben viel Oxalsäure eine bei $140\text{--}150^\circ\text{C}$ leicht CO_2 abspaltende Säure lieferte. Diese verhielt sich papierchromatographisch wie Methyltartronsäure¹⁰ $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{COOH})_2$. Zur Sicherstellung dieses Befundes erhitzen wir die Abbausäure auf $160\text{--}170^\circ\text{C}$, um die Decarboxylierung zu erreichen, die für die Methyltartronsäure Milchsäure erwarten ließ. Dies konnte bestätigt werden.

¹⁰ K. Brunner, Mh. Chem. **13**, 835 (1892)

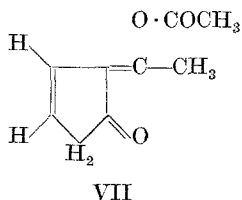
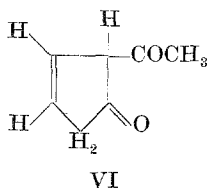
Damit ist also die relative Stellung der fraglichen Doppelbindung zu der im Cyclopentenring gebundenen Methylgruppe und damit für I und III die angeschriebene Formel bewiesen.

In welcher Phase der Aufarbeitung des Produktes der Ozonisierung der Ersatz des Wasserstoffes gegen OH am C-Atom 5 des Cyclopentenringes eintritt, haben wir nicht untersucht. Es gibt aber mehrere Möglichkeiten für eine plausible Erklärung. Für die zu lösende Frage — Lage der Doppelbindung — ist sie aber unwesentlich.

Einige Beobachtungen verdienen noch eine besondere Erwähnung: Unter 7. wurde das IR-Spektrum des Enolacetates III erwähnt, das u. a. eine isolierte Carbonylgruppe (1710 cm^{-1}) anzeigt. Diese Beobachtung läßt sich nur so erklären, daß die sonst feststellbare erhöhte Frequenz der Carbonylgruppe eines Fünfringes durch eine dazu in Konjugation stehende Kohlenstoffdoppelbindung um etwa den gleichen Betrag erniedrigt wird. Es müßte aber dann die Aufhebung der Doppelbindung die erhöhte Frequenz der Fünfring-Carbonylgruppe sichtbar werden lassen. Dies ist tatsächlich beim Hydrierungsprodukt von III, das schon unter 9. erwähnt wurde, der Fall. Ihm muß die Konstitution IIIa zukommen. Hingegen können wir nicht das IR-Spektrum von I, vor allem die Frequenz, die einer konjugierten Carbonylgruppe zugeordnet werden kann, erklären.



Auch bei der thermischen Behandlung des dimeren 2-Methyl-o-benzochinols¹ erhielten wir das in seiner Konstitution zu I analoge 2-Acetylcyclopenten-(3)-on-(1) VI in gleicher Ausbeute.



Diese Verbindung zeigt dieselben, oben für I unter 1.—8. angegebenen, für β -Carbonylverbindungen charakteristischen Reaktionen mit Ausnahme von 6. Betr. Laugeneinwirkung s. folgenden Absatz.

VI ist wesentlich empfindlicher als I. Schon nach 2tägigem Stehen ist das Öl deutlich viskoser. Die Alkylierung unter denselben Bedingungen wie für I, die dort zu II führt, ergibt bei VI nicht das analoge Alkylierungsprodukt. Es ist wahrscheinlich, daß hier das Alkali eine Polymerisation beschleunigt. Für diese basenkatalysierte Polymerisation spricht auch die Umsetzung mit Pyridin/Essigsäureanhydrid. Man erhält hier wohl das zu III in seiner Analytik und im IR-Spektrum vollkommen analoge Enolacetat VII, aber in sehr geringer Ausbeute, während die Hauptmenge von VI verharzt.

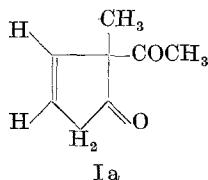
VII liefert bei der katalytischen Hydrierung, genau so wie III, unter Abspaltung von CH_3COOH an derselben Stelle, ein Dinitrophenylhydrazon VIII, das sich mit einem authentischen Dinitrophenylhydrazon des 2-Äthylcyclopentanons⁸ im Schmp. und bei der Mischprobe als identisch erwies. Die Lage der Doppelbindung in VI folgern wir analog zu der in I.

Wenn also auch die Konstitution des thermischen Umwandlungsproduktes $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$, I, bewiesen ist, bleiben bestimmte Fragen noch ungelöst:

1. Wie ist der Mechanismus der Entstehung von I aus dem 2,3-Dimethyl-o-benzochinol?

2. Lassen sich aus der Tatsache, daß I auch aus dem dimeren o-Chinol gebildet wird, Schlüsse auf dessen Konstitution ziehen? Denn dieses entsteht sowohl bei der alkalischen Verseifung des 2,3-Dimethyl-o-benzochinolacetats als auch des 2,6-Dimethyl-o-benzochinolacetats³.

Zu 1. Wie man auch in den Einzelheiten die Reaktion formuliert — sicheres ist darüber nicht bekannt —, muß man einen Platzwechsel einer der beiden Methylgruppen, z. B. der ursprünglich am C2 des o-Chinols gebundenen fordern. Denn sonst müßte eine Verbindung der Konstitution Ia, in der die Lage der Doppelbindung und der 4 H-Atome willkürlich ist, entstehen. Ia muß sich in charakteristischen Reaktionen von I unterscheiden.

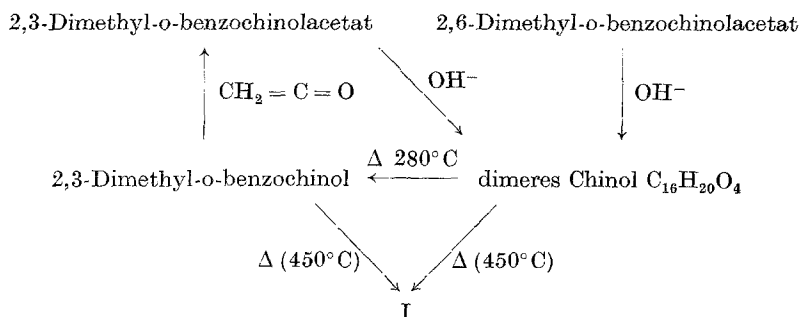


In welchem Stadium der thermischen Reaktion aber der Platzwechsel eintritt, ist unbestimmt. Aus dem bisherigen Versuchsmaterial läßt sich ein schlüssiger Beweis, daß zuerst eine Umlagerung zum 2,6-Dimethyl-o-benzochinol eintreten muß, aus dem die Bildung von I ohne Methylgruppenwanderung erfolgen kann, nicht ableiten. Auch die Bildung des

1,4-Dimethyl-2,3-dihydroxybenzols wäre am einfachsten durch eine retro-pinakolinartige Umlagerung des 2,6-Dimethyl-o-benzochinols zu erklären.

Zu 2. Die Verhältnisse liegen hier ziemlich kompliziert. Auf Grund der Tatsache, daß aus dem Dimeren durch Retrodienzerfall bei 200°C 2,3-Dimethyl-o-benzochinol entsteht, haben wir³ das Dimere von diesem Monomeren abgeleitet.

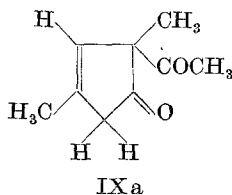
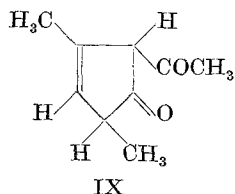
E. Adler, dem wir diese Ergebnisse vor dem Erscheinen der Arbeit³ mitteilten, vertritt auf Grund von UV-Messungen die Meinung, daß in dem Dimeren die 2,6-Dimethylstruktur enthalten sei. Die bisher veröffentlichten Ergebnisse der rein chemischen Versuche lassen sich in folgendem Schema zusammenfassen:



Man kann also nicht aus dem Ergebnis der Thermoreaktion des Dimeren Schlüsse auf seine Konstitution ziehen. Damit fällt aber auch die Hauptstütze, die wir für die Formulierung des Dimeren herangezogen haben — nämlich die Bildung des 2,3-Dimethyl-o-chinols — weg und die Frage nach der Konstitution des Dimeren bleibt offen.

Zum Schluß sei noch auf die Konstitution des beim Erhitzen auf 450°C aus dem 2,3,5-Trimethyl-o-benzochinol entstandenen Stoffes eingegangen.

Für das Reaktionsprodukt sind zwei Strukturen eines Acetyldimethylcyclopentenons IX und IXa möglich.



Da die erhaltene Substanz die für die Verbindung I beschriebenen Reaktionen 3, 4, 5 und 7 gibt, ist die Formel IX wahrscheinlich. Es hätte also auch hier eine Wanderung einer Methylgruppe im gleichen Sinne, wie oben für I diskutiert, stattgefunden.

Die thermische Behandlung von 4-Methyl-p-benzochinol lieferte praktisch unverändertes Ausgangsmaterial. Das ist nicht verwunderlich, da ja die in den Ring eingebaute α -Ketolgruppierung fehlt.

Über die thermischen Umlagerungen an Chinolacetaten berichten wir demnächst. Für die Aufnahmen und Diskussion der IR-Spektren sind wir Herrn Dr. J. Derkosch zu Dank verpflichtet.

Der eine von uns, E. Z., dankt der Österreichischen Akademie der Wissenschaften für eine großzügig gewährte Subvention aus den Mitteln der Seegen-Stiftung.

Experimenteller Teil*

Durchführung der Pyrolyse

Die Pyrolyse wurde in allen Fällen gleich ausgeführt: In ein ca. 70 cm langes und 0,75 cm weites Rohr aus schwerschmelzbarem Glas, welches einseitig zugeschmolzen und am anderen Ende zu zwei Kugeln aufgeblasen war, wurden 3–4 g Substanz so eingebracht, daß sie sich ganz am zugeschmolzenen Ende befanden. Nach Anlegen des Wasserstrahlvakuum wurde das Glasrohr durch einen 20 cm langen, waagrechten, elektrischen Widerstandsofen geschoben. Der Ofen hatte im Inneren eine Temperatur von 440–450° C. In dem Maße, in dem der Ofen dann langsam und stetig (im Verlaufe von ca. 1 Stde.) über die Substanz geschoben wurde, destillierte die Ausgangsverbindung durch die Erhitzungszone und das Umlagerungsprodukt schlug sich im vorderen Teil des Rohres nieder. Nach dem Erkalten des Rohres wurden die Reaktionsprodukte mit Äther aus dem Rohr gespült und aufgearbeitet.

Umlagerung des dimeren Dimethyl-(2,3 oder 2,6)-o-benzochinols

2-Acetyl-5-methylcyclopenten-(3)-on-(1) (I): 18 g dimeres Dimethyl-o-benzochinol³ wurden portionenweise der Pyrolyse unterworfen. Die vereinigten Reaktionsprodukte wurden nach dem Verdampfen des Äthers im Baronykolben im Vak. fraktioniert destilliert. 1. Fraktion: 60–78° C/0,1 Torr: gelbliches Öl (12 g). 2. Fraktion: 85–103° C/0,1 Torr: zähes Öl (3,5 g), welches zu einem beträchtlichen Teil kristallisierte. Im Rückstand blieb ein braunes, glasartiges, so gut wie undestillierbares Harz (ca. 2 g) zurück, welches nicht näher untersucht wurde.

Erneute Destillation der 1. Fraktion im Vak. aus einem Baronykolben ergab eine Hauptfraktion, die bei 71,7–73,5° C/0,1 Torr übergang und als gelbliches, relativ leicht bewegliches Öl die reine Substanz I darstellte.

Ein geringer Nachlauf wurde mit der 2. Fraktion der ersten Destillation vereinigt. Ausb. an I: 9 g (50% d. Th.); $n_D^{20} = 1,515$.

Die gaschromatographische Untersuchung einer mit Aceton verd. Probe von I an einer Celitsäule (4,2 g Hochvakuumöl F der Firma Leybold [Köln] auf 15 g Celit, Säulendurchmesser 8 mm, Länge 182 cm, Säulentemp. 166° C,

* Sämtliche Schmp.-Bestimmungen wurden im Kofler-Apparat (Thermometer-Ablesung) ausgeführt. Die Destillationen und Sublimationen wurden, wenn nicht anders angegeben, im Kugelrohr durchgeführt. Alle Kugelrohrdestillations- bzw. -sublimationstemperaturen wurden als Badtemp. angegeben.

Trärgas: Stickstoff) ergab neben einer verschwindend kleinen Verunreinigung ein großes Hauptmaximum. Hieraus ging hervor, daß es sich um eine einheitliche Substanz handelte.

$C_8H_{10}O_2$ (138,16). Ber. C 69,54, H 7,30. Gef. C 70,06, H 7,68.

Bei längerem Stehen (3 Monate) hatte sich I verändert. Eine Destillation gab als Hauptfraktion (ca. 80%) ein zähflüssiges, gelbes Öl, das bei wesentlich höherer Temp. (120—160° C/0,01 Torr) überging. Es wurde noch nicht näher untersucht.

Die erneute Destillation der 2. Fraktion aus einem Baronykolben im Vak. ergab neben einem Vorlauf, der aus 1 g I bestand, eine Hauptfraktion, die bei 96—103° C/0,1 Torr überging und zu einem erheblichen Teil kristallisierte. Rohausbeute bezogen auf $C_8H_{10}O_2$: 11% d. Th.

Nach dem Umkristallisieren aus Petroläther zeigte die Verbindung einen Schmp. von 102—104° C. Ausb. an Reinprodukt 4% d. Th.

Da sich eine Lösung der Substanz in absol. Äther auf Zugabe von Ag_2O tiefrot färbte (o-Chinon), mußte es sich um ein Brenzcatechin handeln. Von den vier möglichen Isomeren weist nur das 3,6-Dimethylbrenzcatechin einen Schmp. von 104° C auf⁵.

Umlagerung des 2,3-Dimethyl-o-benzochinols

0,3 g 2,3-Dimethyl-o-benzochinol³ wurden, wie oben beschrieben, der thermischen Behandlung unterworfen. Das Reaktionsprodukt destillierten wir im Kugelrohr und erhielten als Hauptfraktion ein gelbliches Öl in 50% Ausbeute, welches bei 75—85° C/10 Torr überging und bei der Acetylierung mit Pyridin/Essigsäureanhydrid ein Acetylprodukt lieferte, welches einen Schmp. von 62—63° C zeigte. Im Gemisch mit III (S. 102) ergab sich keine Depression.

Konstitutionsbestimmung von I

Die im folgenden beschriebenen Umsetzungen wurden mit dem aus dem dimeren Dimethyl-o-benzochinol erhaltenen Produkt (I) durchgeführt.

Umsetzung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin gab nach mehrstdg. Stehen aus alkohol. Lösung einen orange gefärbten Niederschlag. Abfiltriert und zweimal mit Äthanol einige Zeit ausgekocht, zeigte die Substanz einen Zersetzungspunkt von 235—240° C. Nach dem Umkristallisieren aus Aceton lag der Zersetzungspunkt bei 245—250° C.

$C_{20}H_{18}N_8O_8$ (498,40). Ber. C 48,21, H 3,61, N 22,45.
Gef. C 48,71, H 3,72, N 22,05.

Bei der *Hydrierung* nahmen 396 mg I in reinem Äthanol mit einem 10proz. Pd/C-Katalysator 165 ml H_2 (2,4 Mol) auf. Das Hydrierungsprodukt war ein uneinheitliches, terpenartig riechendes, farbloses Öl.

Bei der Behandlung mit 5proz. NaOH wurden 0,2 g I 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Die mit 2n H_2SO_4 angesäuerte Lösung wurde ausgeäthert. Destillation des Extraktionsproduktes ergab ein bei 50—60° C/0,1 Torr übergehendes, gelbliches Öl (N) (Ausb. 75% d. Th.). Als Rest blieb ein braunes, undestillierbares Harz zurück. Das Destillat lieferte mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin aus alkohol. Lösung einen orange gefärbten, sich bei 232—240° C zersetzenden Niederschlag.

Das Acetylderivat dieses Öles (N) erwies sich im Mischschmp. als identisch mit III.

Mit Eisen (III)-chlorid (verd. wäßrige Lösung) gab eine sehr verd. neutrale Lösung von I in Alkohol eine tief kirschrote Färbung.

Zur Darstellung eines Kupfersalzes von I wurde dessen äther. Lösung einige Min. mit einem Überschuß konz. wäßriger $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ -Lösung geschüttelt. Das entstandene, olivgrüne Kupfersalz wurde abgesaugt und mehrmals aus Wasser umkristallisiert. Zersp. 195—205° C.

Zur Methylierung wurden analog der Vorschrift von G. Vavon und A. Horeau⁸ 2 g I in einer Mischung von 2 ml Methanol, 0,5 g NaOH und 2,5 ml Wasser gelöst und mit 2,5 ml Methyljodid gut durchgeschüttelt. Das Gemisch blieb 2 Tage verschlossen bei Zimmertemp. stehen. Nach dem Verjagen des überschüssigen Methyljodids und Methanols im Wasserstrahlvakuum wurde der Rückstand mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Auszüge wurden dreimal mit 15proz. KOH, einmal mit verd. H_2SO_4 und einmal mit gesätt. NaHCO_3 -Lösung gewaschen. Die Vakuumdestillation des Rückstandes der äther. Lösung gab ein bei 60—70° C/0,5 Torr übergehendes, farbloses, terpenartig riechendes Öl II, das mit FeCl_3 keine Farbreaktion lieferte. II löste sich nicht in Natronlauge, setzte sich aber mit NaJO um. Ausb. an II: 50% d. Th.

Darstellung von III: 2 g I wurden mit 20 ml Acetanhydrid und 5 ml absol. Pyridin über Nacht verschlossen bei Zimmertemp. stehen gelassen. Die Lösung färbte sich dunkelrot. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Acetanhydrids und Pyridins im Vak. in eine Kühlfalle ging bei 100 bis 120° C/0,1 Torr III als ein gelbes Öl über, das beim Anreiben kristallisierte. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther (unter Kühlung in einer $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -Kältemischung) hatte III einen Schmp. von 61—63° C, war unlöslich in verd. NaOH und gab keine FeCl_3 -Reaktion. Die Ausb., bezogen auf umgesetztes I, betrug 45% d. Th. (20% des Ausgangsmaterials konnten unverändert zurückgewonnen werden).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (180,20). Ber. C 66,65, H 6,72. Gef. C 66,77, H 6,73.

Zur sauren Verseifung wurden ca. 0,1 g III 1 Stde. mit 5proz. H_2SO_4 unter Rückfluß erhitzt. Die Extraktion mit Äther ergab in fast quantitativer Ausb. ein bei 50—60° C/0,1 Torr übergehendes Öl, das dieselbe kirschrote FeCl_3 -Reaktion wie I ergab. Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin entstand ebenfalls ein orange gefärbter Niederschlag, der sich nach Reinigung bei 235 bis 240° C zersetzte.

Zur alkalischen Verseifung wurden 0,25 g III 20 Min. mit 5proz. NaOH unter Rückfluß erhitzt, mit 2n H_2SO_4 angesäuert und ausgeäthert. Der Ätherextrakt lieferte bei 60—70° C/0,1 Torr ein gelbliches Öl, das durch FeCl_3 -Reaktion sowie Umsetzung mit *Bradys* Reagens als I identifiziert wurde.

Hydrierung: 398 mg III wurden in 50 ml reinem neutralen Äthanol mit Pd-Mohr als Katalysator hydriert und nahmen in 3 Stdn. 2,1 Mol H_2 auf. 12,5 ml der aushydrierten Lösung wurden unter den nötigen Vorsichtsmaßnahmen abgenommen und verbrauchten bei der Titration (Phenolphthalein) 2,0 ml n/10 NaOH. Daraus ergibt sich, daß 36% des eingesetzten Acetats III

bei der Hydrierung Essigsäure abspalteten. Bei der Aufarbeitung der Hydrierungsprodukte wurde nach dem Abfiltrieren des Katalysators der Alkohol(D) auf dem Wasserbad langsam abdestilliert. Das zurückbleibende farblose, terpenartig riechende Öl gab mit *Bradys* Reagens aus Alkohol leuchtend rote Kristalle IV, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol und einmaligem Sublimieren im Hochvak. bei 120—125° C/0,005 Torr einen Schmp. von 194—195° C aufwiesen.

$C_{14}H_{16}N_4O_4$ (304,29). Ber. C 55,25, H 5,30. Gef. C 55,26, H 5,27.

Der abdestillierte Alkohol D (s. oben) wurde ebenfalls mit *Bradys* Reagens versetzt. Nach weitgehendem Einengen fiel das orange gefärbte 2,4-Dinitrophenylhydrazon V aus, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol/Wasser und viermaligem Sublimieren im Hochvakuum bei 110 bis 120° C/0,001 Torr einen Schmp. von 185—187° C aufwies.

$C_{14}H_{18}N_4O_4$ (306,31). Ber. C 54,89, H 5,92. Gef. C 54,79, H 5,81.

Hydrierung von II und Abbau mit NaJO: 1,02 g II nahmen in 150 ml reinem Äthanol mit Pd-Mohr in 4 Stdn. 1,2 Mol H_2 auf. Von der aushydrierten Lösung wurde der Katalysator abfiltriert und der Alkohol auf dem Wasserbad langsam abdestilliert. Der farblose ölige, campherartig riechende Rückstand ging im Vak. bei 80° C/10 Torr einheitlich über.

0,5 g dieses Hydrierungsproduktes wurden in 80 ml 2n NaOH suspendiert und unter gutem Rühren solange festes Jod in kleinen Portionen hinzugegeben, bis kein Ausgangsmaterial mehr nachweisbar war (Geruch). Das ausgefallene CHJ_3 wurde abfiltriert (Ausb. 60% d. Th.) und überschüssiges Hypojodit durch $NaHSO_3$ zerstört. Nach dem Ansäuern mit H_2SO_4 (1 : 1) wurde die Lösung 24 Stdn. mit Äther extrahiert. Der Rückstand des Extraktes kristallisierte teilweise. Die Kristalle wurden auf Ton abgepreßt und zweimal mit kaltem Benzol gewaschen. Nach viermaligem Umkristallisieren (zweimal aus Benzol, zweimal aus 10proz. wäbr. HCl) hatte die Substanz einen Schmp. von 138—142° C. Der Mischschmp. mit einer authentischen Probe von meso- α,α' -Dimethyladipinsäure⁹ zeigte keine Depression.

Einwirkung von Ozon auf III: 0,7 g III wurden in 20 ml Äthylchlorid gelöst und 30 Min. lang bei —30° C elektrolytisch entwickeltes 15proz. Ozon* eingeleitet. Wegen der Resistenz von III gegen Ozon wurde weitere 40 Min. bei 0° C und schließlich noch 45 Min. ohne Kühlung ozonisiert. Ein paar Tropfen der Reaktionslösung auf einem Uhrglas hinterließen einen farblosen kristallinen Rückstand, der bei ca. 80—90° C schmolz und wahrscheinlich das Ozonid darstellt. Die Reaktionsmischung verdünnten wir nach Vertreibung des überschüssigen Ozons durch Stickstoff mit 30 ml Äthylchlorid und hydrierten sie über Nacht (Katalysator: 10proz. Pd/C). Hierbei wurde die Temp. zunächst auf —50° C gehalten; sie stieg dann langsam auf +15° C. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators verjagte man das Äthylchlorid und erhielt einen hellgelben, öligen, stechend riechenden Rückstand. Von diesem untersuchten wir eine kleine Probe gaschromatographisch (genau so wie S. 100) bei einer Säulentemperatur 100° C. Durch ein Vergleichs-chromatogramm konnte einwandfrei Acetanhydrid nachgewiesen werden.

Der Rest wurde mit einer Mischung von 5 ml Methanol, 1,5 ml 30proz. H_2O_2 und 2 ml 10proz. NaOH versetzt. Dabei trat eine vorübergehende Gelbfärbung und deutliche Erwärmung auf. Wir fügten noch solange 10proz. NaOH hinzu, bis die Lösung alkalisch reagierte und zerstörten die letzten

* H. Boer, Rec. trav. chim. Pays-Bas 70, 1020 (1951).

Reste des Wasserstoffperoxyds mit MnO_2 . Nach dem Filtrieren und Ansäuern mit $2n \text{ H}_2\text{SO}_4$ destillierten wir solange im Wasserdampfstrom unter vermindertem Druck, bis das Destillat nicht mehr sauer reagierte. Letzteres verbrauchte bei der Titration 15,3 ml $n/2 \text{ NaOH}$; dies entspricht 2 Mol Essigsäure pro Mol III. Diese verdanken ihre Entstehung dem gebildeten Acetanhydrid. Der Ätherrückstand lieferte bei der nachfolgenden Destillation bei $80\text{--}90^\circ \text{C}/0,1 \text{ Torr}$ zu etwa 60% ein farbloses, nicht kristallisierbares Öl III b, das nicht CO_2 abspaltete. Wir brachten III b in die wäßrige Phase zurück, aus der es beim Ausschütteln mit Äther gewonnen wurde. Den darin gelösten Äther vertrieb man durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbad. Ein aliquoter Teil der wäßrigen Probe zeigte folgende Reaktionen:

a) Entfärbung von KMnO_4 -Lösung in der Kälte.

b) Aufnahme von Br_2 (aus Bromwasser). Das dabei durch Ausschütteln mit Äther und nachfolgende Destillation ($110^\circ \text{C}/0,05 \text{ Torr}$) gewonnene Produkt gab eine positive Beilsteinprobe.

Daraus zogen wir den Schluß, daß in III b noch eine $\text{C}=\text{C}$ -Bindung vorlag. Wir versetzten deshalb die restliche wäßrige Lösung von III b mit Na_2CO_3 bis zur deutlich alkalischen Reaktion. Nach kurzem Aufkochen (1–2 Min.) mit einem geringen Überschuß an KMnO_4 zerstörten wir den Überschuß des Oxydationsmittels mit H_2S -Wasser. Nach dem Filtrieren (unter wiederholtem Nachwaschen mit warmer Na_2CO_3 -Lösung) wurde das Filtrat auf 100 ml eingengt und mit $2n \text{ H}_2\text{SO}_4$ angesäuert. Die Extraktion mit Äther ergab ein kristallines Reaktionsprodukt, welches hauptsächlich aus Oxalsäure bestand, die bei schwachem Erwärmen auf $50\text{--}60^\circ \text{C}$ im Hochvakuum zum größten Teil absublimierte. Der zurückbleibende, teilweise kristalline Rückstand III c zeigte folgendes Verhalten beim Schmelzen:

Bei $70\text{--}120^\circ \text{C}$ schmolz ein großer Teil der Kristalle und bei $145\text{--}150^\circ \text{C}$ begann eine starke Gasentwicklung, die auf Decarboxylierung hinwies.

Ein Papierchromatogramm von III c (absteigend, 8 Stdn. Laufzeit), welches mit einem Gemisch n -Butanol/Ameisensäure/Wasser (4:1:5)¹¹ entwickelt wurde, zeigte nach der Markierung mit 4-Methylumbelliferon (Fluoreszenzlösung)¹², daß weder Malonsäure, noch Methylmalonsäure, sondern eine Säure mit kleinerem R_F -Wert vorlag. Wir vermuteten, daß noch eine hydrophile Gruppe vorhanden sein müßte und in III c Methyltartronsäure enthalten sein könne. Ein neues Papierchromatogramm, welches genau wie oben angesetzt wurde, zeigte, daß die Abbausäure den gleichen R_F -Wert (0,53) aufwies wie Methyltartronsäure. Zur Sicherung dieses Befundes trugen wir III c und Methyltartronsäure auf ein Papier auf und ließen 24 Stdn. bei Zimmertemp. an der Luft hängen. In dieser Zeit sublimierte die noch vorhandene Oxalsäure aus III c ab. Beim Erhitzen auf 160°C (12 Min. im Trockenschrank) war Abspaltung von CO_2 und Bildung von Milchsäure aus der Methyltartronsäure zu erwarten. Eine nach dem Erhitzen an dritter Stelle aufgetragene authentische Milchsäure zeigte den gleichen R_F -Wert (0,71) wie die beiden bei der Decarboxylierung entstandenen Säuren. Die Entfernung der Oxalsäure ist deshalb notwendig, weil diese die Milchsäure bei der für die Decarboxylierung eingehaltenen Temp. ($160\text{--}170^\circ \text{C}$) zersetzt: $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{—COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{HCOOH}]$. Auf einem Chromatogramm, bei dem wir unmittelbar nach dem Auftragen von III c die Decarboxylierung vornahmen, ließ sich überhaupt keine Säure nachweisen.

¹¹ F. Cramer, Papierchromatographie, 4. Aufl. (1958) S. 157.

¹² K. Schlögl und A. Siegel, Mikrochim. Acta [Wien] 40, 202, 383 (1953).

Bei der Bildung der Methyltartronsäure im Verlaufe des soda-alkalischen KMnO_4 -Abbaues tritt sehr wahrscheinlich die α -Formylpropionsäure als Zwischenstufe auf. Denn bei der Behandlung von α -Formylpropionsäure-ester¹³ mit KMnO_4 in verd. Sodalösung erhielten wir ebenfalls Methyltartronsäure, die wir auf die gleiche Art papierchromatographisch nachweisen konnten. Bei der Permanganatoxydation der Methylmalonsäure hingegen gelang es uns nicht, Methyltartronsäure als Reaktionsprodukt zu identifizieren.

Umlagerung des dimeren 2-Methyl-o-benzochinols

5 g dimeres 2-Methyl-o-benzochinol erhitzen wir wie oben beschrieben. Das dunkelgelbe, relativ leicht bewegliche Öl, das als Reaktionsprodukt anfiel, wurde zweimal im Barony-Kolben im Vak. der fraktionierten Destillation unterworfen.

Bei der ersten Trennung sammelten wir die bei 40–55° C/0,1 Torr übergehenden Anteile als Hauptfraktion. Die zweite Destillation lieferte VI als ein bei 39–42° C/0,05 Torr übergehendes, hellgelbes, leicht bewegliches Öl, das denselben Geruch aufweist wie I. Ausb. 50% d. Th.

Konstitutionsbestimmung von VI

Die folgenden Reaktionen führten wir mit VI, genauso wie oben für die Verbindung I beschrieben, aus.

Beim Versetzen mit *Bradyschem* Reagens bildet sich sofort ein tief-orange gefärbter Niederschlag VI a. Nach dem Abfiltrieren und mehrmaligen Auskochen desselben mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ — VI a ist in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ fast unlöslich — zeigte die Substanz einen Schmp. von 230–235° (Zers.).

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{O}_8$ (484,4). Ber. N 23,13. Gef. N 22,6.

Beim Versetzen einer kleinen Probe von VI mit wäßriger Hypojodit-Lösung fällt CHJ_3 aus.

Mit einer absol. alkohol. Lösung von FeCl_3 geben schon Spuren von VI eine intensiv kirschrote Färbung.

Beim Schütteln mit gesättigter $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ -Lösung entsteht ein grau-grünes Kupfersalz. Nach dem Umkristallisieren aus H_2O lag der Schmp. bei 198–206° C (Zers.).

Zur Acetylierung ließen wir 2 g von VI mit 10 ml Acetanhydrid und 2,5 ml absol. Pyridin über Nacht verschlossen bei Zimmertemp. stehen. Von dem dunkelrotbraun gefärbten Reaktionsgemisch wurde das überschüssige Acetanhydrid und Pyridin im Hochvak. abdestilliert. Anschließend ging bei 100–120° C/0,05 Torr ein gelbliches Öl über, das nicht kristallisierte und mit Eisenchlorid nur eine schwache Gelbgrünfärbung lieferte. Dieses Öl stellt das rohe Acetylierungsprodukt VII dar. Ausb. ca. 10% d. Th. Der undestillierbare, dunkelgefärbte Rückstand wurde verworfen. Die eine Hälfte dieses Rohproduktes unterwarfen wir einer erneuten Destillation. Ungefähr 50% wurden bei 50–60° C/1 Torr als farbloses Öl übergetrieben. Der Rückstand kristallisierte nach zweitägigem Stehen. Die Substanz wurde auf Ton abgepreßt und zweimal aus Petroläther unter Eiskühlung umkristallisiert. Schmp. der farblosen Kristalle 60–63° C. Das IR-Spektrum glich völlig dem von III. Hieraus geht hervor, daß es sich um die reine Verbindung VII handelt.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$ (166,2). Ber. C 65,04, H 6,07. Gef. C 65,05, H 6,31.

¹³ W. Wislicenus, Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 2934 (1887).

Die Verseifung mit 10proz. H_2SO_4 lieferte wieder VI, welches die erwartete FeCl_3 -Reaktion gab.

Da vom schmelzpunktreinen VII nur 15 mg erhalten werden konnten, führten wir die Hydrierung unter den gleichen Reaktionsbedingungen, wie sie für III auf S. 102 angegeben wurden, mit ca. 50 mg des öligen Rohproduktes von VII durch. Von der filtrierten Hydrierungslösung destillierten wir den Alkohol auf dem Wasserbad langsam ab. Da das Äthylcyclopentanon leicht flüchtig ist, wurde das Destillat mit *Bradys* Reagens versetzt und die Lösung wiederum weitgehend eingeeengt.

Über Nacht kristallisierte VIII in orange gefärbten Kristallen aus der alkohol. Lösung aus und wies nach dem Umkristallisieren aus Alkohol/Wasser und Sublimieren bei $100\text{--}110^\circ\text{C}/0,005$ Torr einen Schmp. von $156\text{--}161^\circ\text{C}$ auf. Der Mischschmp. mit dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon eines auf eindeutigen Wege dargestellten 2-Äthylcyclopentanons-(1)⁸ zeigte keine Depression.

Thermische Behandlung von 2,3,5-Trimethyl-o-benzochinol

0,8 g 2,3,5-Trimethyl-o-benzochinol wurden, wie beschrieben, der Pyrolyse unterworfen. Durch mehrmalige Destillation wurde aus dem Reaktionsgemisch IX als gelbes, bei $75\text{--}85^\circ\text{C}/1$ Torr übergehendes Öl in ca. 70% Ausb. erhalten. IX zeigte mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin, Kupferacetat, Eisen(III)-chlorid und Ammoniak sowie verd. NaOH dieselben Reaktionen wie I. Mit Pyridin/Acetanhydrid bildet sich unter denselben Bedingungen wie oben das entsprechende Enolacetat als farbloses Öl, das bei der Hydrierung ein mit Alkohol übergehendes Cyclopentanon lieferte. Das 2,4-Dinitrophenylhydrazin dieses Cyclanons schmolz uneinheitlich und zersetzte sich bei der Sublimation im Hochvak.

Thermische Behandlung des 4-Methyl-p-benzochinols

0,7 g 4-Methyl-p-benzochinol wurden nach der allgemeinen Vorschrift pyrolysiert. Das erhaltene, durch Destillation und Umkristallisation aus Äther/Petroläther gereinigte, farblos kristallisierende Reaktionsprodukt hatte einen Schmp. von $74\text{--}77^\circ\text{C}$ und zeigte in einer Mischung mit dem Ausgangsmaterial keine Schmelzpunktsdepression. Ausb. 85% d. Th.