

Thermische Umlagerung von Acetoxy-cyclohexadienonen, 3. Mitt.^{1,2}:

Die thermische Umlagerung 2,4,6-trisubstituierter
Acetoxy-cyclohexadienone

Von

E. Zbiral, O. Saiko und F. Wessely

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 20. Januar 1964)

Es wurden an verschiedenen 2,4,6-trisubstituierten 2-Acetoxy-cyclohexadienonen die bei thermischer Beanspruchung eintretenden Reaktionen untersucht. Die Art der gebildeten Reaktionsprodukte ist temperaturabhängig. Es wurden folgende Reaktionen beobachtet:

1. Isomerisierung des 2,4,6-Trimethyl-2-acetoxy-cyclohexadien-(2,4)-on-(1) zum 2,4,6-Acetoxy-cyclohexadien-(2,5)-on-(1).
2. Dimerisierungs- und Dehydrierungsreaktionen.

In keinem einzigen Fall wurden Reaktionsprodukte gefunden, wie sie sonst bei der antibasenkatalysierten Umlagerung der Acetoxy-cyclohexadienone auftreten (Resorcinderivate).

In früheren Arbeiten^{1, 2} wurde mit der Untersuchung der Reaktionen begonnen, welche bei der thermischen Beanspruchung der bisher dargestellten³ 2- bzw. 4-alkylsubstituierten 2- und 4-Acetoxy-cyclohexadienone eintreten. Es wurde festgestellt, daß der Acetoxyrest dabei in freie o- und/oder p-Stellungen zum Oxosauerstoff wandert und unter Aromatisierung Brenzcatechin- und/oder Hydrochinonderivate entstehen. Der Ablauf der Reaktion konnte in eine enge Beziehung zum zweiten Schritt einer p-Claisen-Umlagerung gebracht werden.

Diese thermische Dienon—Phenol-Umlagerung liefert somit prinzipiell andere Produkte als die durch Antibasen katalysierte⁴⁻⁹, bei welcher

¹ E. Zbiral, F. Wessely und E. Lahrmann, Mh. Chem. **91**, 331 (1960).

² E. Zbiral, F. Wessely und J. Jörg, Mh. Chem. **92**, 654 (1961).

³ 9. Mitt.: F. Wessely, E. Zbiral und J. Jörg, Mh. Chem. **94**, 227 (1963).

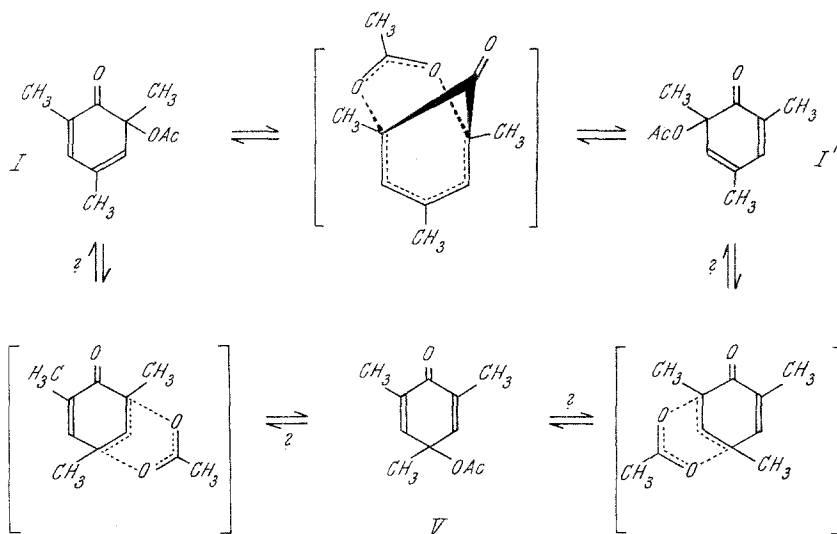
⁴ F. Wessely und W. Metlesics, Mh. Chem. **85**, 637 (1954).

⁵ W. Metlesics, F. Wessely und H. Budzikiewicz, Tetrahedron [London] **6**, 345 (1959).

Resorcinderivate gebildet werden, wenn das C-Atom 3 des Cyclohexadienon-Systems nicht substituiert ist.

Es war nun von Interesse, die thermische Umlagerung von 2- und 4-Acetoxy-cyclohexadienonen zu untersuchen, die in den Stellungen 3 und 5 Wasserstoffatome tragen, in den Stellungen 2, 4 und 6 aber durch Alkyl-, Aralkyl- oder Arylreste substituiert sind.

Wir begannen mit der Untersuchung der Thermoumlagerung des 2,4,6-Trimethyl-2-acetoxy-cyclohexadienons (I). Die Ergebnisse unserer früheren Arbeiten^{1, 2} zeigten, daß die gebildeten Hydrochinon- bzw. Brenzcatechinderivate ihre Entstehung einer 1,3-Wanderung des Acetoxyrestes, gefolgt von einer Prototropie, verdanken. Da bei I keine Prototropie eintreten kann, sollte das eine Produkt der beiden möglichen 1,3-Wanderungen, das 2,4,6-Trimethyl-4-acetoxy-cyclohexadienon (V), einer Isolierung zugänglich sein:



Das Produkt der zweiten möglichen 1,3-Wanderung, I', ist in diesem speziellen Fall mit I identisch². Eine andere Möglichkeit der thermischen Umlagerung, welche zu einem aromatischen Endprodukt — einem Resorcinderivat — führen würde, wäre nur unter der Annahme einer 1,2-Wanderung des Acetoxyrestes möglich. Eine solche wurde von uns

⁶ H. Budzikiewicz und W. Metlesics, J. Org. Chem. **24**, 1125 (1959).

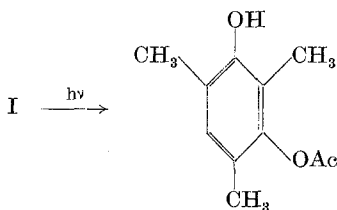
⁷ H. Budzikiewicz, G. Schmidt, P. Stockhammer und F. Wessely, Mh. Chem. **90**, 609 (1959).

⁸ H. Budzikiewicz, W. Metlesics und F. Wessely, Mh. Chem. **91**, 117 (1960).

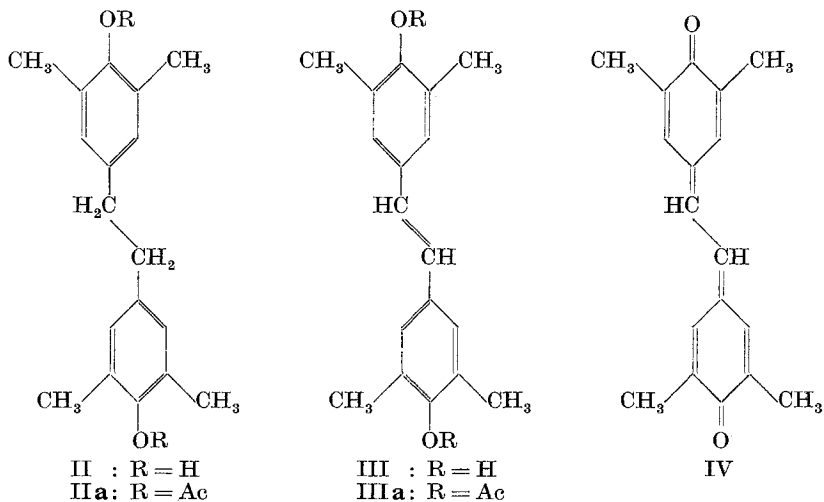
⁹ G. Billek, J. Swoboda und F. Wessely, Tetrahedron [London] **18**, 909 (1962).

in keinem der bisher untersuchten Fälle beobachtet, während sie für die antibasenkatalysierte Umlagerung der Acetoxy-cyclohexadienone charakteristisch ist.

Der Vollständigkeit halber sei angeführt, daß *D. H. R. Barton* und *G. Quinckert*¹⁰ als aromatisches Endprodukt einer photochemisch induzierten Umlagerung von I das entsprechende Resorcinderivat erhalten haben:

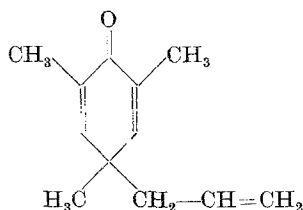


Unsere Versuche zeigten, daß die relativen Mengenverhältnisse der gebildeten Reaktionsprodukte bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen von der Temperatur abhängig sind und darüber hinaus von dem Verhältnis Rohrdimension/eingesetzter Menge. Die Ausführung der Versuche erfolgte wie in den früheren Arbeiten^{1, 2}; Abweichungen von diesem Verfahren sind im Experimentellen Teil gesondert vermerkt. Bei 370° entsteht als Hauptreaktionsprodukt mit 65% Ausbeute tatsächlich das erwartete 2,4,6-Trimethyl-4-acetoxy-cyclohexadienon V. Daneben bilden sich aber noch II, III und IV in geringer Menge. Bei 450° wird V Nebenprodukt, und die letztgenannten Stoffe machen die Hauptmenge aus. Sie entstehen auch aus V bei derselben Temperatur. Der Nachweis einer Umwandlung von V in I ist bisher nicht möglich gewesen:



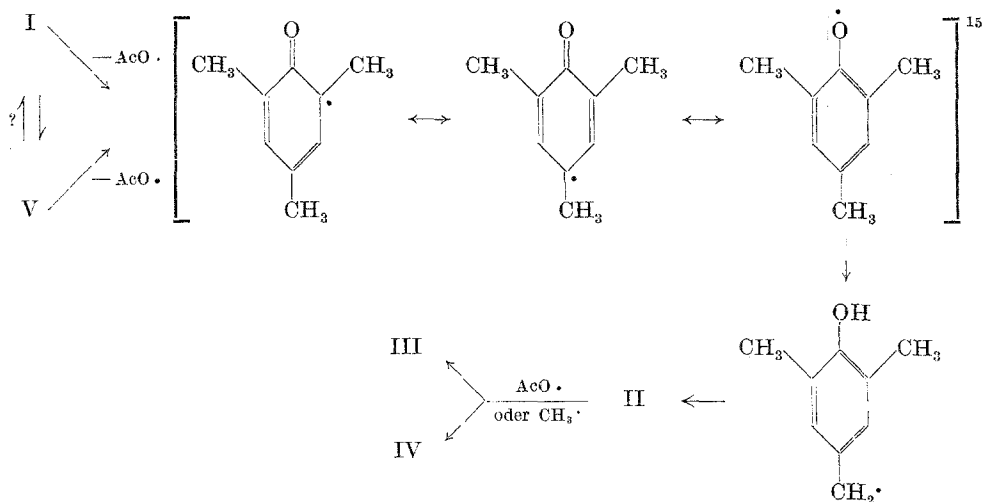
¹⁰ *D. H. R. Barton* und *G. Quinckert*, J. Chem. Soc. [London] **1960**, 1.

Die Bildung von V aus I entspricht also dem zweiten Schritt einer p-Claisen-Umlagerung und damit der oben ausgesprochenen Erwartung. Es kann hier auch auf die Untersuchungen von H. Schmid und Mitarb.¹¹⁻¹³ hingewiesen werden, welche das zu V analoge 2,4,6-Trimethyl-4-allyl-cyclohexadienon



als Umlagerungsprodukt des Mesitol-allyläthers zwar nicht in Substanz fassen, aber seine Existenz auf spektroskopischem Wege einwandfrei nachweisen konnten¹².

Mit der Bildung von V aus I ist aber, wie der Versuch bei 450° zeigt, das thermische Geschehen nicht beendet. Für die Bildung von II, III und IV kann man folgende Erklärung geben: I oder V zerfallen homolytisch in Acetoxyradikale und einen ebenfalls radikalischen Molekülrest. Dieser kann seinerseits sekundäre Veränderungen erleiden, wie z. B. Aromatisierung im Sinne der nachstehenden Formelbilder



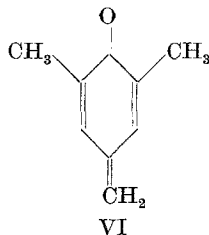
¹¹ F. Kalberer und H. Schmid, *Helv. chim. acta* **40**, 779 (1957).

¹² H. Schmid und P. Fahrni, *Helv. chim. acta* **42**, 1102 (1959).

¹³ P. Fahrni, A. Habich und H. Schmid, *Helv. chim. acta* **43**, 448 (1960).

¹⁴ a) A. Rembaum und M. Szwarc, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 3486 (1955);
b) W. A. Waters, *Homolytic Oxidation Processes*, p. 14, in: *Progr. Org. Chem.* **5**, 1-45, Butterworths, London 1961; c) A. Rembaum und M. Szwarc, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 5975 (1954).

und Dimerisierung der entstandenen Benzylradikale^{15, 16} unter Bildung von II. Das Dimerisierungsprodukt II wird in der Folge durch den Angriff der Acetoxylradikale und/oder ihrer Zerfallsprodukte (Methylradikale)^{14a-c} weiter dehydriert, wobei III und IV entstehen können. Unabhängig davon wäre die Entstehung von III auch durch Dimerisierung eines aus I durch Essigsäureabspaltung entstandenen Chinonmethids VI denkbar¹⁶:



Da wir die Bildung von o-Hydroxy-diphenyläthanderivaten nicht beobachteten, zeigt sich auch bei der Gasphasenreaktion die erhöhte Reaktivität der p-ständigen Methylgruppen, wie sie für radikalische Reaktionen in Lösung aus der Literatur wohlbekannt ist^{17a-d}.

Als gesichertes Ergebnis folgt aus den bisherigen Versuchen der thermischen Umlagerung des 2,4,6-Trimethyl-2-acetoxy-cyclohexadienons (I):

1. Wenn überhaupt, so kann die Bildung von Resorcinderivaten nur eine Nebenreaktion sein. Wir haben keine Anzeichen für die Entstehung solcher Verbindungen gefunden.

2. Als Hauptreaktionsprodukt der bei tieferer Temperatur ablaufenden Umlagerung findet man das 2,4,6-Trimethyl-4-acetoxy-cyclohexadienon (V). Ob diese Substanz ein notwendig zu durchlaufendes Zwischenprodukt bei der Bildung der Dimerisierungsprodukte II, III und IV ist, kann nicht mit Sicherheit angegeben werden.

3. Bei den homolytischen und zum Großteil radikalischen Reaktionsfolgen, die zu II, III und IV führen, ist die p-ständige Methylgruppe die reaktionsfähigste.

¹⁵ A. E. Brodsky, V. D. Pokhodenko und L. N. Ganiuk, A 1-145, Abstracts A, IUPAC 1963, XIXth Internat. Congr. Pure and Appl. Chem., London.

¹⁶ Vgl. hierzu auch L. J. Filar und S. Winstein, Tetrahedron Letters [London] 1960/25/9 und die dort zitierte Literatur.

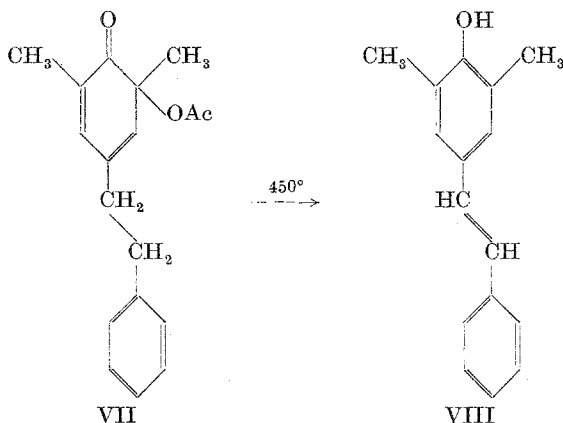
¹⁷ a) J. Thiele und H. Eichwede, Ann. Chem. 311, 363 (1900); b) W. Bradley und J. D. Sanders, J. Chem. Soc. [London] 1962, 480; c) St. Goldschmidt und H. Bernard, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 1963 (1923) bzw. für sterisch gehinderte Phenole z. B. d) K. U. Ingold, Canadian J. Chem. 41, 2807, 2816 (1963) sowie z. B. die bei H. Musso, Angew. Chem. 75, 965 (1963) zitierte Literatur.

Im Besitze dieser Ergebnisse haben wir weiter versucht, an den folgenden 2,4,6-trisubstituierten 2-Acetoxy-cyclohexadienonen VII, IX, XIII und XVIII einerseits die gewonnenen Resultate zu bestätigen bzw. andererseits Voraussagen über die bei der thermischen Umlagerung zu erwartenden Produkte zu machen und sie mit den experimentellen Ergebnissen zu vergleichen. Es sei vorweggenommen, daß der Ablauf der Reaktionen den Erwartungen entsprach und daß keine neue Reaktionsweise festgestellt werden konnte.

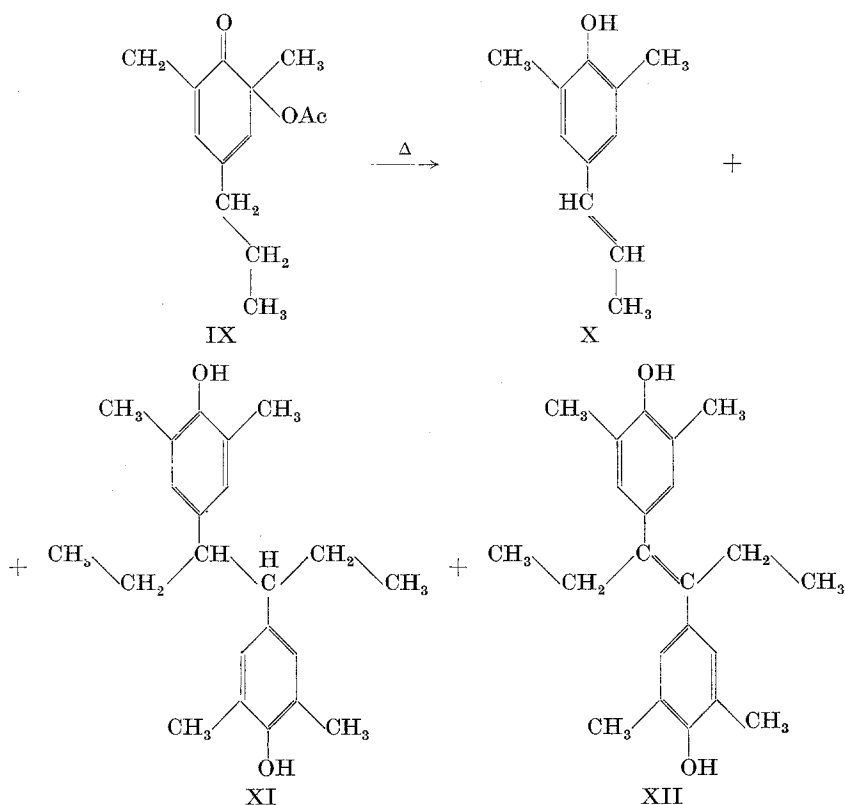
Zunächst wurden das 2,6-Dimethyl-4-(β -phenäthyl)-2-acetoxy-cyclohexadienon (VII) und das 2,6-Dimethyl-4-*n*-propyl-2-acetoxy-cyclohexadienon (IX) der thermischen Umlagerung bei 450° in der Gasphase bzw. IX nach einem etwas abgeänderten Verfahren (siehe Exper. Teil) unterworfen.

Auch bei diesen beiden Verbindungen wird kein Resorcinderivat gebildet. Wir erhielten aus VII mit einer Ausbeute von rund 70% das entsprechende Stilbenderivat VIII. Im zweiten Fall (IX) konnte aus dem Rohprodukt der Umlagerung in einer Ausbeute von 30—40% das 2,6-Dimethyl-4-propenylphenol (X) isoliert werden. Der Rest besteht nach Aussage des IR- und Massenspektrums aus den zu II und III analogen Dimeren, welche sinngemäß als XI und XII anzuschreiben wären. Ihre nähere Untersuchung ist noch nicht abgeschlossen. Wie das Stilbenderivat III formulieren wir VIII, XII und XVI als trans-Verbindungen; ein Beweis dafür ergibt sich aus den UV-Spektren* (siehe Exper. Teil).

Eine weitere Bestätigung des Befundes, daß die p-ständigen Methylgruppen die reaktionsfähigsten sind, lieferte das Verhalten des 2,4-Dimethyl-6-(β -phenäthyl)-2-acetoxy-cyclohexadienons XIII bei der thermischen Umlagerung bei 450° in der Gasphase. Hier entstand nicht, wie vielleicht erwartet werden könnte, das Stilbenderivat XIV, sondern



* Vgl. hierzu auch ⁴³.



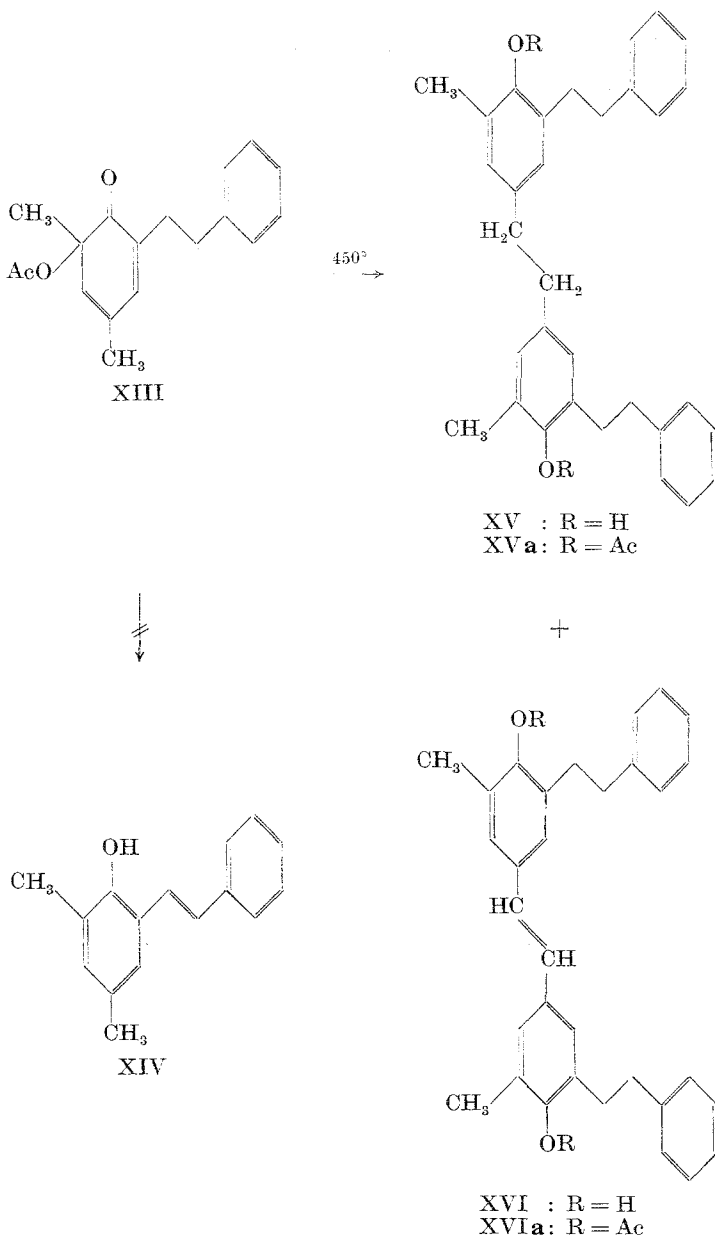
ebenfalls die den aromatischen Dimerisierungsprodukten II und III analogen Verbindungen XV und XVI. Die Bildung eines IV entsprechenden Stilbenchinons haben wir nicht beobachtet.

Alle bisher untersuchten Moleküle besitzen als gemeinsames strukturelles Merkmal in p-Stellung zum Oxosauerstoff einen dehydrierbaren Rest $-\text{CH}_2\text{R}$, welcher bei der thermischen Umlagerung entweder die Ausbildung einer Doppelbindung erlaubt oder aber unter Dehydrierung zu einer Dimerisierung Anlaß gibt.

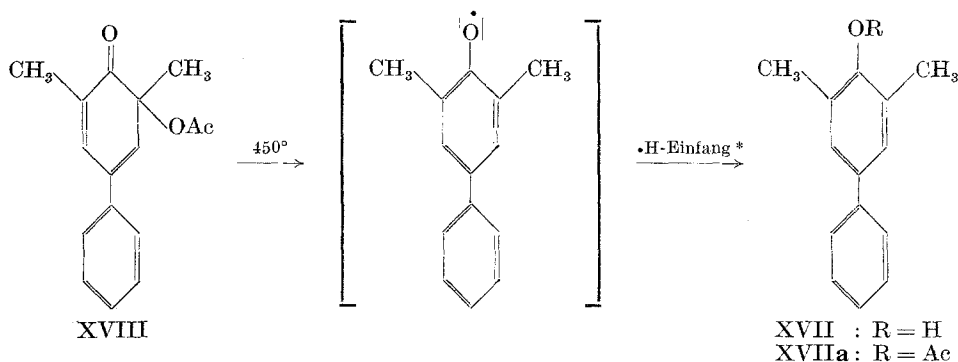
Es erschien uns daher auch interessant, ein 2-Acetoxy-cyclohexadienon mit einem nicht dehydrierbaren Rest in Stellung 4 zu untersuchen. Wir haben dazu das 2,6-Dimethyl-4-phenyl-2-acetoxy-cyclohexadienon XVIII gewählt. Als Hauptreaktionsprodukt wird mit 50–60% Ausbeute das XVIII entsprechende Phenol XVII erhalten. Dieses Ergebnis ist insofern nicht überraschend, als wir bei der thermischen Umlagerung fast aller 2-Acetoxy-cyclohexadienone regelmäßig kleine Menge des entsprechenden Phenols im Rohprodukt der Umlagerung gefunden haben¹⁸.

¹⁸ E. Zbiral, E. Lahrmann und O. Saiko, unveröffentlichte Versuche.

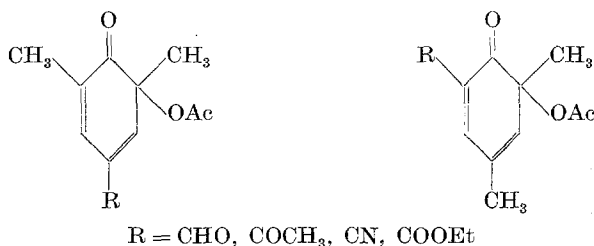
Formelschema 1



Als Bildungsweg möchten wir den folgenden vorschlagen, der sinn-
gemäß auch für die Bildung von Mesityl (s. Exper. Teil) aus I gilt:



Schließlich haben wir noch 2-Acetoxy-cyclohexadienone der allgemeinen Formeln



der thermischen Umlagerung unterworfen; wir werden in einer gesonderten Arbeit über die hierbei gewonnenen Ergebnisse berichten, die einen weiteren unter Aromatisierung verlaufenden Reaktionstypus darstellen.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. *J. Zak* im Mikroanalytischen Laboratorium des Physikalisch-chemischen Instituts und von Herrn *H. Bieler* im Organisch-chemischen Institut ausgeführt.

Herrn Doz. Dr. *J. Derkosch* danken wir bestens für die Aufnahme und Interpretation der IR-Spektren sowie für zahllose anregende Diskussionen.

Experimenteller Teil**

I. Synthese der Phenole

1. 2,6-Dimethyl-4-(β -phenäthyl)-phenol (XIX)

a) 2,6-Dimethyl-4-phenacetyl-anisol: In eine Lösung von 48 g 2,6-Dimethylanisol (0,353 Mol) und 54,5 g Phenacetylchlorid (0,353 Mol)

* Die Herkunft des Wasserstoffes wurde nicht näher untersucht.

** Sämtliche Schmelzpunktsbestimmungen wurden im *Kofler*-Apparat (Thermometerablesung) ausgeführt. Die Destillationen und Sublimationen wurden, wenn nicht anders angegeben, im Kugelrohr ausgeführt. Die Destillations- bzw. Sublimationstemperaturen sind Luftbadtemperaturen.

in 300 ml CS₂ wurden unter kräftigem Rühren 60 g feinst gepulvertes AlCl₃ eingetragen. Während das Reaktionsgemisch leicht zu sieden begann, färbte es sich zunächst dunkelrot und nahm später eine dunkelbraune Farbe an. Nach Beendigung der AlCl₃-Zugabe rührte man das Gemisch noch 2 Stdn. und hielt es dabei in leichtem Sieden. Nach dem Zerlegen des Reaktionsgemisches mit einer ausreichenden Menge konz. HCl verdünnte man mit Wasser, nahm die organische Phase mit Benzol auf, wusch und trocknete sie. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittelgemisches verblieben 86 g rohes 2,6-Dimethyl-4-phenacetylanisol (95% d. Th.), welches nach dem Umkristallisieren aus Isopropyläther bei 85° schmolz. Für die anschließende Reduktion wurde die Hauptmenge nur durch Kugelrohrdestillation gereinigt; Sdp._{0,1}: ca. 160°.

b) *Clemmensen*-Reduktion zu 2,6-Dimethyl-4-(β -phenäthyl)-anisol erfolgte in der üblichen Weise; die Amalgamierung des Zinks wurde nach¹⁹ ausgeführt. Nach 30stdg. Kochen prüfte man mit *Bradys* Reagens auf Ketonfreiheit. Bei positivem Ausfall kochte man unter Zusatz frischer, konz. HCl bis zum Verschwinden der Ketonreaktion weiter. Ausb. 80–95% d. Th.

c) Verseifung des Methyläthers: 59 g des bei der Reduktion erhaltenen Rohproduktes, eines roten Öls, wurden mit 114 g Pyridinhydrochlorid²⁰ in einem mit Steigrohr versehenen Rundkolben 4 Stdn. auf 220–230° erhitzt. Das noch heiße Reaktionsgemisch goß man in 1 l Wasser und extrahierte das Phenol mit Benzol. Nach Vorreinigung durch Kugelrohrdestillation und Umkristallisieren aus Petroläther erhielt man in fast quantit. Ausbeute XIX in Form langer, weißer Nadeln vom Schmp. 84–86°. Die Ausbeute verringert sich bei zu langem Erhitzen mit Pyridin·HCl unter Bildung schmieriger roter Harze.

2. 2,6-Dimethyl-4-n-propyl-phenol (XX)

wurde nach *F. Wessely* und *J. Leitich*²¹ durch katalyt. Hydrierung des von *D. S. Tarbell* und *J. F. Kincaid*²² beschriebenen 2,6-Dimethyl-4-allyl-phenols hergestellt. Schmp. 34°.

Phenylurethan: Schmp. 156,5–158° (aus Petroläther, Umwandlungspkt. bei 117°).

3. 2,4-Dimethyl-6-(β -phenäthyl)-phenol (XXI)

a) 2,4-Dimethylphenyl-phenacetylesther: 10 g Phenacetylchlorid (0,065 Mol) und 8 g 2,4-Dimethylphenol (0,0655 Mol) wurden in absol. Pyridin gelöst und 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das beim Abkühlen auskristallisierende Pyridin·HCl filtrierte man ab und wusch es mit Äther. Das Filtrat verdünnte man mit noch mehr Äther, schüttelte die resultierende Lösung mehrmals mit verd. HCl und gesätt. NaHCO₃-Lösung aus und trocknete nach dem Waschen. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels erhielt man bei der Destillation im *Baroni*-Kolben 11 g Ester vom Sdp._{0,02} = 130–135°, n_D^{23} = 1,5546. Ausb. 70% d. Th.

¹⁹ *A. I. Vogel*, Pract. Org. Chem., 3rd ed., p. 198, London 1956.

²⁰ *V. Prey*, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 1219 (1941).

²¹ *F. Wessely* und *J. Leitich*, Mh. Chem. **92**, 1020 (1961).

²² *D. S. Tarbell* und *J. F. Kincaid*, J. Amer. chem. Soc. **62**, 728 (1928).

b) *Friessche* Verschiebung zum 2,4-Dimethyl-6-phenacetyl-phenol (XXII). 10,5 g Ester wurden mit 6,65 g feingepulvertem AlCl_3 (90% Überschuß) in einem mit Steigrohr versehenen Rundkolben im Metallbad 15 Min. auf 140 bis 145° erhitzt²³. Nach dem Erkalten wurde in konz. HCl gelöst, ausgeäthert, gewaschen und getrocknet. Bei der Kugelrohrdestillation erhielt man 8,9 g (= 85% d. Th.) eines bei 180—190°/0,01 Torr übergehenden, ziemlich leicht beweglichen, gelben Öles XXII, $n_D^{20} = 1,5957$.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 251—252° (aus Essigester); blaue Farbreaktion mit methanol. FeCl_3 -Lösung.

c) *Clemmensen*-Reduktion des 2,4-Dimethyl-6-phenacetyl-phenols XXII: Ausführung wie unter I. 1. b) beschrieben. Man erhielt aus 5,95 g des Ketons 4,2 g (= 75% d. Th.) XXI, Schmp. 47—48,5° (Nadeln aus Petroläther).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}$ (226,30). Ber. C 84,91, H 8,02. Gef. C 84,50, H 8,05.

d) Acetylierung von XXI mit Acetanhydrid—Pyridin lieferte das 2,4-Dimethyl-6-(β -phenäthyl)-phenylacetat (XXI a) als leichtbewegliches, farbloses Öl vom Sdp._{0.005} = 130—145°. Das IR-Spektrum bestätigte die auf Grund des Syntheseweges zu erwartende Struktur.

4. 2,6-Dimethyl-4-phenyl-phenol (XVII)

a) 2,6-Dimethyl-4-nitrophenylacetat: 36 g 2,6-Dimethyl-4-nitrophenol²⁴ wurden in der üblichen Weise mit Acetanhydrid-Pyridin acetyliert. Nach dem Umkristallisieren aus wäßr. Alkohol erhielt man mit 82% Ausb. braun verfärbte Kristalle vom Schmp. 113—114°.

b) Katalytische Hydrierung zum 2,6-Dimethyl-4-aminophenylacetat: 37 g der Nitroverbindung suspendierte man in 250 ml Alkohol und hydrierte sie an *Raney*-Nickel als Katalysator. Nach dem Abdampfen des Alkohols kristallisierte man den Rückstand aus wässrigem Alkohol um. Ausb. 68% d. Th., Schmp. 82—84°.

c) *Gomberg—Hey—Bachmann*-Reaktion²⁵: 6 g Aminoverbindung wurden in 33proz. H_2SO_4 unter längerem Rühren möglichst vollständig in Lösung gebracht und anschließend so lange NaNO_2 -Lösung zugetropft, bis KJ—Stärke-Papier gebläut wurde. Die nach der Filtration erhaltene gelbe Lösung überschichtete man mit Benzol, stellte die Scheibe eines Vibromischers in die Phasengrenzfläche ein und ließ langsam unter Vibrieren 50proz. KOH zutropfen. Mit dem Anstieg des pH färbte sich die Lösung dunkler und im alkal. Gebiet schließlich dunkelrotbraun. Nun beendete man den Laugen-zusatz und ließ die Lösung noch 30 Min. vibrieren.

Die organische Phase trennte man ab, extrahierte die wäßrige noch einige Male mit Benzol, vereinigte die Benzolphasen usw. Bei 0,007 Torr und 100—120° erhielt man ein dickflüssiges Öl, welches beim Ankratzen kristallin erstarrte. Nach dem Umlösen aus Petroläther erhielt man Kristalle vom Schmp. 104—105°: 2,6-Dimethyl-4-phenyl-phenylacetat (XVII a; IR-Spektrum: Carbonylvalenzschwingung 1751 cm^{-1} , starke C—O—C-Schwingung bei 1212 cm^{-1} , monosubstituierter Benzolring 697 und 765 cm^{-1}). Ausb.: ca. 35% d. Th.

²³ A. H. Blatt, *Organic React.*, Vol. I, p. 342, New York 1944.

²⁴ K. v. Auwers und Th. Markovits, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **41**, 2335 (1908).

²⁵ W. E. Bachmann und R. A. Hoffman, *Organic React.*, Vol. II, p. 224, New York 1944; D. H. Hey und W. A. Waters, *Chem. Rev.* **21**, 178 (1931).

d) *Verseifung* zu XVII gelingt mit 15proz. methanol. NaOH (1½ Stdn.). Nach dem Ansäuern destillierte man das Methanol im Vak. ab, ätherte aus usw. Bei der Kugelrohrdestillation gingen bei 120—130°/0,005 Torr weiße Nadeln über, welche nach dem Umkristallisieren aus Petroläther bei 97,5 bis 98,5° schmolzen. Ausb.: 72% d. Th.

C₁₄H₁₄O (198,25). Ber. C 84,81, H 7,12. Gef. C 85,03, H 7,43.

II. Konstitutionsbeweis des Phenols XXI

Bei dem Versuch, das Phenol XXI durch eine *Friedel-Crafts*-Reaktion in Analogie zur Synthese von XIX darzustellen, wurde 2,4-Dimethyl-5-(β-phenäthyl)-phenol²⁶ erhalten. Es mußte daher zur Sicherheit durch oxydativen Abbau der 2,4,6-Trisubstitutionstyp des Phenols XXI bewiesen werden.

a) Die Methylierung des 2,4-Dimethyl-6-phenacetylphenols (XXII) (vgl. I. 3. b) erfolgte nach einer Vorschrift von *J. L. Simonsen*²⁷: 6 g XXII (0,025 Mol) löste man in absol. Methanol und ließ unter kräftigem Rühren gleichzeitig, aber getrennt, Dimethylsulfat und eine Lösung von Natriummethylat in absol. Methanol zutropfen. Bei alkal. Reaktion der Lösung beobachtete man eine gelbe Farbe, welche auf Zusatz von Dimethylsulfat wieder verschwand. Sobald die gelbe Farbe bei erneuter Zugabe von Natriummethylat nicht mehr auftritt, ist die Methylierung beendet. Beim Versetzen des Reaktionsgemisches mit Wasser löste sich der im Laufe der Zeit gebildete Niederschlag. Anschließend erhitze man 1 Stde. zum Sieden und extrahierte die erkaltete, alkal. reagierende Lösung erschöpfend mit Äther. Nach dem Waschen und Trocknen erhielt man bei der Kugelrohrdestillation den Methyläther des Phenolketons als schön gelbes, viskoses Öl: Sdp._{0,005} = 135—165°, $n_D^{19} = 1,5740$; $d_4^{20} = 1,10$ g = 97% d. Th.

b) *Oxydation* des Phenolketonmethyläthers mit SeO₂: Die 6,1 g der vorigen Stufe erhitze man mit 3 g SeO₂ in 40 ml Acetanhydrid 6 Stdn. im Metallbad auf 150°. Nach dem Abkühlen saugte man das abgeschiedene elementare Selen ab, wusch es mit Acetanhydrid, versetzte das Filtrat mit Wasser und erwärmte zur Hydrolyse auf dem Wasserbad. Die wässrige Suspension wurde mit Äther extrahiert; der Äther wurde entsäuert, gewaschen, getrocknet und abgedampft. Bei 0,002 Torr/160—195° gingen 5,5 g des gebildeten Benzilderivates als intensiv gelbes, zähflüssiges Öl über.

c) Zur Spaltung des erhaltenen 2-Methoxy-3,5-dimethylbenzils mit Perhydrol—Natronlauge wurde die erhaltene Menge in 15 ml Pyridin gelöst, und dann abwechselnd so lange 30proz. H₂O₂ und 10proz. NaOH zugetropft, bis die stark schäumende, gelbe Lösung entfärbt war. Beim Ansäuern der abgekühlten Lösung entstand eine kristalline Fällung, welche abgesaugt (Filtrat A) und in Äther gelöst wurde. Diese äther. Phase extrahierte man mit gesätt. NaHCO₃-Lösung, säuerte letztere an und filtrierte den gebildeten Niederschlag ab. Nach dem Trocknen schmolz er bei 95—98°: 2-Methoxy-3,5-dimethyl-benzoesäure. Die Extraktion des Filtrates A lieferte Benzoesäure.

d) *Entmethylierung*: Beim Versuch der Verseifung der Methoxygruppe mit Pyridinhydrochlorid trat unter den üblichen Bedingungen gleichzeitig De-

²⁶ Dissertation *O. Saiko*, Universität Wien 1963.

²⁷ *J. L. Simonsen*, J. Chem. Soc. [London] **113**, 777 (1918).

carboxylierung ein, so daß 2,4-Dimethylphenol entstand. Durch 3stdg. Erhitzen von 200 mg 2-Methoxy-3,5-dimethyl-benzoesäure mit 2,5 ml HBr-gesättigtem Eisessig unter Rückfluß und anschließendem Wasserzusatz erhielt man jedoch die gesuchte 2-Hydroxy-3,5-dimethyl-benzoesäure, Schmp. 180—182°. Eine wäßrige Lösung gab mit FeCl_3 eine intensiv blaue Farb-reaktion. Im Mischschmelzpunkt mit einem authentischen Präparat trat keine Schmelzpunktsdepression auf.

III. Synthese der Acetoxy-cyclohexadienone

A. Allgemeine Vorschrift zur Herstellung 2,4,6-trisubstituierter Acetoxy-cyclohexadienone

a) Kleine Mengen (0,1—30 g Phenol): Man löst das Phenol in CHCl_3 , setzt die Lösung der 1,2- bis 1,5-molaren Menge Bleitetraacetat (*PbTA*) in CHCl_3 auf einmal zu und schwenkt einige Min. um. Der Beginn der Reaktion macht sich durch Erwärmung der Lösung bemerkbar; da die Temperatur zweckmäßigerweise nicht über 30—40° steigen soll, ist manchmal Kühlung unter fließendem Wasser angezeigt, vor allem bei Mengen um 10 bis 30 g Phenol. Unter Dunkelfärbung scheidet sich aus der Lösung alsbald weißes Blei(II)-acetat amorph oder kristallin ab. Man schwenkt während der nächsten 30 Min. noch gelegentlich um und läßt dann am besten über Nacht, mindestens aber 2 Stdn. stehen.

Den abfiltrierten Blei(II)-acetat-Niederschlag wäscht man mit CHCl_3 , versetzt das Filtrat (Filtrat B) mit einer zur Zersetzung des jeweiligen Bleitetraacetat-Überschusses ausreichenden Menge Wasser und schüttelt einige Min. Bei kleinem Bleitetraacetat-Überschuß gelingt im allgemeinen die Trennung der Phasen im Scheidetrichter, bei großem Überschuß oder größeren Mengen ist Zentrifugieren angezeigt. Die abgetrennte Chloroformphase wird mit gesätt. NaHCO_3 -Lösung entsäuert, getrocknet und der nach dem Abdampfen des CHCl_3 zurückbleibende Rückstand destilliert.

Bei sehr kleinen Mengen (0,1—1,0 g) Phenol empfiehlt es sich, das Filtrat B nicht mit Wasser zu behandeln, sondern die Bleisalze durch Zusatz von Äther auszufällen. Nach neuerlichem Filtrieren oder Zentrifugieren wird der Äther entsäuert, gewaschen, getrocknet, abgedampft und der Rückstand am besten im Kugelrohr destilliert.

Ausbeute in allen Fällen über 80%.

b) Große Mengen (über 50 g) Phenol: Hier verfährt man zweckmäßigerweise nach einer Modifikation der schon früher²⁸ ausgearbeiteten Pastenmethode, die aber die kostspielige Fällung der Bleisalze mit Äther vermeidet; sie sei hier für die Oxydation von 1 Mol (= 136,2 g) Mesitol wiedergegeben, gilt aber sinngemäß für alle 2,4,6-trialkyl- oder -aralkyl-substituierten Phenole.

In einem 2,5 l-Sulfierkolben, welcher mit einem kräftigen Rührer, Tropftrichter und einem Stabthermometer versehen ist, werden 465 g (100proz.) *PbTA* mit CHCl_3 zu einer dicken, aber gut rührbaren Paste verarbeitet. Unter ständiger Kühlung — die Temperatur soll nicht über 30—40° steigen — läßt man dann das in möglichst wenig CHCl_3 gelöste Phenol zutropfen. Das Ende der Reaktion ist dann erreicht, wenn mit Wasser befeuchtetes KJ—Stärke-Papier auch noch 15—30 Min. nach dem letzten Zusatz von Phenol gebläut wird. Dann setzt man pro Mol oxydiertes Phenol 200—400 ml Wasser zu, worauf Blei(II)-acetat und das aus überschüssigem *PbTA* ge-

²⁸ W. Metlesics, E. Schinzel, H. Vilcsek und F. Wessely, Mh. Chem. 88, 1073 (1957).

bildete PbO_2 ausfällt und rührt die Mischung noch eine halbe bis ganze Stunde. Anschließend wird am besten in einer genügend großen Zentrifuge von den festen Bestandteilen abgeschleudert oder über Nacht absitzen gelassen, und nach Absaugen der festen Bestandteile in einem Scheidetrichter die Phasen getrennt. Die isolierte Chloroformphase wird entsäuert, gewaschen, getrocknet und im Vakuum (Rotationsverdampfer) eingengt, worauf fast reines 2,4,6-Trimethyl-2-acetoxy-cyclohexadienon auskristallisiert. Wenn das nicht der Fall ist, muß eine Hochvakuumdestillation des Abdampfrückstandes angeschlossen werden.

c) Bei der Anwendung dieser Vorschrift auf Phenole mit freien o- und/oder p-Stellungen empfiehlt sich die Anwendung von Eisessig statt CHCl_3 um so mehr, je weniger Substituenten das Phenol trägt. Das fertige Oxydationsgemisch wird mit so viel Wasser versetzt, daß es sich beim Zentrifugieren gut von den festen Bestandteilen abtrennen läßt. Die überstehende Lösung wird dann am besten mit Benzol im *Schacherl*-Apparat extrahiert (häufig Vorlage wechseln), die Benzolphase entsäuert, gewaschen, getrocknet, abgedampft und der Rückstand im Hochvak. destilliert. Bei entsprechender Leitung der Destillation erhält man ein Produkt, welches so rein ist, daß es noch in der Vorlage kristallisiert. Nach dem Abdestillieren des 2-Acetoxy-cyclohexadienons erhält man als höher siedende, in den meisten Fällen braun gefärbte, ölige Fraktion das entsprechende 2,2-Diacetoxy-cyclohexadienon.

Zur Umkristallisation der 2-Acetoxy-cyclohexadienone verwendet man je nach Anzahl und Art der Substituenten Äther—Petroläther, reinen Isopropyläther, oder Aceton—Petroläther, und bei Bedarf Kältemischungen.

B. Spezieller Teil

Nach Vorschrift III. A. b) wurde das schon früher beschriebene 2,4,6-Trimethyl-2-acetoxy-cyclohexadienon (I)^{29, 30} hergestellt; V nach den Angaben von F. Wessely und F. Sinwel²⁹ bzw. F. Wessely, L. Holzer und H. Vilček³¹. Im Abschnitt IV. B. 3. b) wird jedoch auf eine neue Möglichkeit zur Darstellung von V durch thermische Umlagerung von I bei 370° in der Gasphase hingewiesen.

Zur Reinheitsprüfung und Identifizierung der Acetoxy-cyclohexadienone VII, IX, XIII und XVIII, welche bisher nur als Öle erhalten werden konnten, wurden herangezogen: die Elementaranalyse, das UV- und/oder IR-Spektrum^{32, 33}, die katalytische Hydrierung³⁴ und die Titration der dabei entstehenden Essigsäure nach Verdünnen der aushydrierten alkohol. Lösung mit Wasser. Die Ergebnisse entsprachen den Erwartungen, weshalb im folgenden nur die Siedetemp., Ausb. und Absorptionsmaxima angegeben seien.

1. 2,6-Dimethyl-4-n-propyl-2-acetoxy-cyclohexadienon (IX):

Ausgehend von 18,1 g XX erhielt man bei der Destillation im *Baroni*-Kolben ein hellgelbes, leicht bewegliches Öl vom Sdp._{0,005} = 86—90°, $n_D^{25} = 1,4969$ in quantitat. Ausb.

²⁹ F. Wessely und F. Sinwel, Mh. Chem. **81**, 1055 (1950).

³⁰ F. Wessely und E. Schinzel, Mh. Chem. **84**, 435 (1935).

³¹ F. Wessely, L. Holzer und H. Vilček, Mh. Chem. **83**, 1253 (1952).

³² J. Derkosch und W. Kaltenegger, Mh. Chem. **88**, 778 (1957).

³³ J. Derkosch und W. Kaltenegger, Mh. Chem. **90**, 877 (1959).

³⁴ A. Siegel und H. Bröll-Keckeis, Mh. Chem. **88**, 910 (1957).

UV-Spektrum (*n*-Hexan als Lösungsmittel): $\lambda_{\max}$ 304,5 m μ ($\epsilon = 3475$), $\lambda_{\min}$ 260,5 m μ , mehr oder weniger deutlich ausgeprägte Feinstruktur der *R*-Bande zwischen 330 und 400 m μ .

2. 2,6-Dimethyl-4-(β -phenäthyl)-2-acetoxy-cyclohexadienon (VII):

Aus 6,5 g XIX erhielt man bei 0,006 Torr/110—115° 6,75 g eines zähen gelben Öles (82% d. Th.).

IR-Spektrum: läßt monosubstituierten Benzolkern erkennen, welcher mit der Cyclohexadienon-Gruppierung nicht in Wechselwirkung steht.

3. 2,4-Dimethyl-6-(β -phenäthyl)-2-acetoxy-cyclohexadienon (XIII):

Aus 4 g XXI erhielt man 4,4 g XIII (87,5% d. Th.), welches bei der Kugelrohrdestillation als zähes, gelbes Öl gewonnen wurde.

UV-Spektrum: $\lambda_{\max}$ 308 m μ ($\epsilon = 3600$), $\lambda_{\min}$ 264 m μ , Feinstruktur der *R*-Bande im Bereich zwischen 350 und 400 m μ .

4. 2,6-Dimethyl-4-phenyl-2-acetoxy-cyclohexadienon (XVIII):

Mit 98% Ausb. gewann man XVIII als gelbes, nicht kristallisierbares Öl, $\text{Sdp}_{0,01} = 110\text{—}117^\circ$.

UV-Spektrum: Es läßt die wegen der Konjugation des Phenylrestes zum Cyclohexadienonsystem zu erwartenden Besonderheiten erkennen. Demgemäß findet man *K*- und *R*-Bande zwar in der entsprechenden Lage und mit molaren Extinktionskoeffizienten in der sonst beobachtbaren Größenordnung, jedoch bei der *R*-Bande etwas vergrößert. Ob die bei kürzeren Wellenlängen liegende, stärkste Bande mit dem Maximum bei 242 m μ ($\epsilon = 19750$) als *B*-Bande im Sinne von *J. Derkosch* und *W. Kaltenecker*³² oder als *E*-Bande im Sinne von *E. A. Braude*³⁵ anzusprechen ist, konnte vorläufig nicht entschieden werden. $\lambda_{\max}$ 318 m μ ($\epsilon = 1270$), $\lambda_{\max}$ 242 m μ ($\epsilon = 19750$), Inflexion bei 366 m μ ($\epsilon = 430$).

IV. Thermische Umlagerungen

A. Allgemeines

Die thermische Umlagerung führte man im allgemeinen in der bereits mehrfach beschriebenen Art und Weise^{1, 2} aus, jedoch mit dem Unterschied, daß der verwendete Ofen vor Ausführung der Umlagerung während mindestens 2—3 Stdn. auf eine mittels Thermoelement kontrollierte konstante Temperatur ($\pm 2^\circ$) eingestellt wurde. Eine kurze Zusammenstellung allgemeiner Gesichtspunkte findet sich in²⁶.

Im Falle des 2,6-Dimethyl-4-*n*-propyl-2-acetoxy-cyclohexadienons (IX) nahm man die Umlagerung jedoch in folgender Weise vor: Die äther. Lösung einer gewogenen Menge von IX füllte man in ein Kugelrohr entsprechender Größe, verdampfte den Äther und verschloß das Kugelrohr nach dem Füllen mit N₂ mit einem Gummistopfen. Anschließend erhitze man das aufrecht stehende Kugelrohr im Metallbad 4 Stdn. auf 170°. Nach dem Erkalten wurde destilliert.

B. Spezielles

Isolierung und Konstitutionsaufklärung der Umlagerungsprodukte.

1. Thermische Umlagerung des 2,4,6-Trimethyl-2-acetoxy-cyclohexadienons (I) bei 450° in der Gasphase: Die Umlagerungsprodukte von 5,0 g I digerierte man mit Äther im Umlagerungsrohr¹.

³⁵ *E. A. Braude* und *F. C. Nachod*, Determin. Org. Structures by Physic. Meth., p. 131, Academic Press Inc. Publ., New York 1955.

a) 3,3', 5,5'-Tetramethylstilbenchinon (IV): ist in Äther kaum löslich und konnte durch einfaches Abfiltrieren gewonnen werden. Ausb. 508 mg, das sind 14,9%. Nach dem Umkristallisieren aus Aceton (Löslichkeit etwa 1:2000) erhält man leuchtend violettrote Kristalle (IV) ohne Schmelzpunkt.

$C_{18}H_{18}O_2$ (266,32). Ber. C 81,17, H 6,81. Gef. C 80,86, H 6,83.

Das IR-Spektrum bestätigte die für IV angenommene Struktur.

Die katalytische Hydrierung von IV an 10proz. Pd-Kohle in Alkohol konnte wegen der geringen Löslichkeit von IV nur in Suspension ausgeführt werden; die Tetrahydroverbindung II ist hingegen in Alkohol sehr gut löslich. 120,5 mg IV (= 0,45 mMol, ber. Verbrauch 20,3 ml) nahmen 22,3 ml H_2 auf (2 Mol). Nach Abfiltrieren des Katalysators und Abdampfen des Alkohols kann bei der Sublimation im Kugelrohr bei 140–160°/0,001 Torr reines II gewonnen werden, welches den in der Literatur³⁶ angegebenen Schmelzpunkt von 167–169° aufweist. Acetylierung mit Acetanhydrid–Pyridin führt zum Diacetat II a, Schmp. 148–149°, Umwandlungspunkt bei 135–138° (Nadeln aus Alkohol/Wasser).

Reduktive Acetylierung von IV mittels Zinkstaub und Acetanhydrid–NaOAc³⁷ lieferte III a, Schmp. 237–243°.

b) Das äther. Filtrat von IV wurde eingedampft und mehrmals im Kugelrohr destilliert, um eine möglichst weitgehende Trennung tief- und hochsiedender Anteile zu erreichen. Schließlich verblieben die folgenden Fraktionen:

1. Fraktion: 256 mg eines bei 70°/0,002 Torr übergehenden, hellgelben Öles.

2. Fraktion: 135 mg eines zwischen 70 und 100°/0,002 Torr übergehenden, intensiver gelben Öles.

3. Fraktion: 1,84 g eines zwischen 130 und 200°/0,002 Torr sublimierende n ockergelb-rötlichen amorphen Substanzgemisches, welches weder durch fraktionierte Sublimation noch durch Umkristallisieren weiter gereinigt werden konnte; Lösungen in organischen Lösungsmitteln färbten sich mit der Zeit dunkler, vor allem an der Luft, besonders aber in Gegenwart von Metallen (s. w. u.), offensichtlich unter Entstehung von IV. Erst nach Acetylierung erhält man kristallisierbare Derivate.

α) 2,4,6-Trimethyl-4-acetoxy-cyclohexadienon (V) und Mesityl: Das hellgelbe Öl der 1. Fraktion enthält laut IR-spektroskopischem Befund 30% V (= 1,55%, bezogen auf eingesetztes I). Die Hauptmenge besteht jedoch aus phenolischen Komponenten, unter anderem Mesityl. Das UV-Spektrum ließ mit Vorbehalt die aromatischen Komponenten vermuten und zeigte ansonsten den Charakter eines komplizierten Stoffgemisches.

β) Die 2. Fraktion wurde wegen ihrer geringen Menge nicht weiter untersucht. Die Kugelrohrdestillationsrückstände, insgesamt 505 mg, wurden verworfen.

γ) 3,3', 5,5'-Tetramethyl-4,4'-dihydroxystilben (III) und -dihydrostilben (II): Die 3. Fraktion löste man in 60 ml 5proz. NaOH, filtrierte durch Glaswolle und leitete in das Filtrat CO_2 ein, bis etwa pH 8 erreicht war. Nach dem Ausschütteln des ausgefällten Phenolgemisches mit Äther, Waschen und Trocknen der äther. Phasen wurde ihr Abdampfdruckstand C mit Pyridin–

³⁶ W. A. Waters und St. L. Cosgrove, J. Chem. Soc. [London] **1951**, 1726.

³⁷ A. I. Vogel, Pract. Org. Chem., 3rd ed., p. 749, London 1956.

Acetanhydrid acetyliert. Bei längerem Stehen in der Kälte schied sich ein feinkristalliner Niederschlag des Diacetats III a ab, welcher abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert wurde. Schmp. 239—242° (Prismen). Ausb.: 263 mg (5,8%). Im Mischschmelzpunkt mit authentischem 3,3', 5,5'-Tetramethyl-4,4'-diacetoxystilben^{17c} zeigte sich keine Depression.

Im allgemeinen ist es jedoch schwer oder unmöglich, II a und III a durch fraktionierte Kristallisation zu trennen. Man erhält dann das entsprechende Gemisch der Diacetate, dessen katalytische Hydrierung zu einheitlichem II a nicht immer möglich war.

Wegen des hohen und nur uncharakteristischen Schmelzpunktes von III a wurden 100 mg III a in 40 ml ausgekochter und im Stickstoffstrom erkalten gelassener 10proz. NaOH gelöst und mit Dimethylsulfat methyliert. Nach Aufarbeitung und Umkristallisieren aus Isopropyläther erhielt man Kristalle vom Schmp. 213—218°, welche mit authentischem Dimethyläther von III in der Mischprobe keine Depression ergaben.

Der aus dem Filtrat von III a gewonnene Rückstand (1,67 g = 36,8%) lieferte nach dem Umkristallisieren aus Isopropyläther oder Alkohol—Wasser das Diacetat II a, Schmp. 148—149°, Umwandlungspunkt 135 bis 138°.

C₂₂H₂₆O₄ (354,43). Ber. C 74,55, H 7,39. Gef. C 74,40, H 7,75.

Im Mischschmelzpunkt mit authentischem 3,3', 5,5'-Tetramethyl-4,4'-diacetoxy-dihydrostilben, welches durch mehrtägige katalyt. Hydrierung des nach ^{17c} gewonnenen Stilbens an Pd-Mohr in Alkohol erhalten worden war, zeigte II a keine Depression.

Dehydrierung des Gemisches aus II und III zu IV mittels Ag₂O: 100 mg des Abdampfrückstandes C erhitzte man mit einigen Spatelspitzen frisch bereiteten Silberoxyds in äther. Lösung 30 Min. unter Rückfluß, filtrierte das Silber ab und stellte das Filtrat beiseite. Den Niederschlag extrahierte man im Extraktionsapparat über Nacht mit Aceton. Nach Aufarbeitung verblieben insgesamt 20,5 mg rote Kristalle, deren Identität mit IV durch Vergleich der IR-Spektren bewiesen wurde.

2. Thermische Umlagerung des 2,4,6-Trimethyl-4-acetoxy-cyclohexadienons (V) bei 450° in der Gasphase: Die Aufarbeitung erfolgte wie unter IV. B. 1. beschrieben. Ausb.: 6,4% II, 15% III, 29% IV.

3. Thermische Umlagerung von I bei 370° in der Gasphase: Aus der äther. Lösung des Umlagerungsproduktes von 3 g I filtrierte man zunächst 118 mg (5,7%) IV ab. Bei der Kugelrohrdestillation des Filtrates gewann man 1,96 g eines bis 100°/0,001 Torr übergehenden, blaßgelb-grünen Öles D, welches weiter untersucht wurde. Die höhersiedenden Anteile bestanden laut IR-Spektrum aus II und III im Verhältnis von etwa 2:1.

a) Quantitative Bestimmung von V in D: Das UV-Spektrum von D zeigte einen Verlauf, welcher auf das Vorliegen von V hindeutete. Unter der durch das IR-Spektrum, demzufolge nur Spuren einer OH-Verbindung nachweisbar waren, gestützten Annahme, daß es sich um ein Gemisch aus I und V handle, wurde eine quantitative Bestimmung des Gehaltes an I auf spektrophotometrischem Wege³⁸ vorgenommen. Die Nachprüfung des Lambert-Beerschen Gesetzes, welches von J. Derkosch und W. Kaltenegger³² für V im Bereich von 285—310 mμ als ungültig gefunden worden war, ergab befriedi-

³⁸ F. X. Mayer und A. Luszczak, Absorptionsspektralanalyse, W. de Gruyter, Berlin 1951, p. 41.

gende Gültigkeit bei den Wellenlängen 310 und 345 m μ . Der Gehalt an I ergab sich damit zu 8,1%. In ausgezeichneter Übereinstimmung dazu stand das Ergebnis der IR-Analyse von *D*, welche für einen Gehalt von 95% V spricht.

b) Isolierung von V aus *D*³⁹: 1,55 g *D* löste man in 20 ml *n*/10 Natrium-äthylatlösung und schüttelte über Nacht. Nach dem Neutralisieren mit AcOH dampfte man zur Trockene ein, destillierte den Rückstand im Kugelrohr und acetylierte das Destillat mit Acetanhydrid—Pyridin. Nach dem Umkristallisieren des Acetylierungsproduktes aus Äther—Petroläther erhielt man 0,3 g reines V, Schmp. 57°.

4. Thermische Umlagerung des 2,6-Dimethyl-4-(β -phenäthyl)-2-acetoxy-cyclohexadienons (VII) bei 450° in der Gasphase: Das Rohprodukt kristallisierte noch während der Umlagerung. Durch Kugelrohrdestillation gewann man ein bei 150—170°/0,002 Torr übergehendes, fast farbloses Öl, welches sofort wieder kristallisierte. Nach dem Umlösen aus Äther—Petroläther schmolzen die weißen Kristalle bei 137—138°. Ausb.: ca. 70% d. Th. (VIII).

C₁₆H₁₆O (224,29). Ber. C 85,86, H 7,19. Gef. C 85,46, H 7,22.

Bei der katalyt. Hydrierung an 10proz. Pd-Kohle in Alkohol nahmen 26,6 mg VIII (= 0,12 mMol, theoret. Verbrauch 2,66 ml) 2,76 ml (1 Mol) Wasserstoff auf. Nach dem Umkristallisieren aus Äther—Petroläther schmolz das Hydrierungsprodukt bei 86—87,5° und zeigte im Mischschmelzpunkt mit IX keine Depression.

5. Thermische Umlagerung des 2,6-Dimethyl-4-*n*-propyl-2-acetoxy-cyclohexadienons (IX): Bezüglich der Ausführung der Umlagerung dieses Moleküls siehe unter IV. A. Durch mehrfache Kugelrohrdestillation des rohen Reaktionsproduktes konnten schließlich zwei Verbindungen in weitgehend reinem Zustand erhalten werden:

a) 2,6-Dimethyl-4-propenylphenol (X): ging bei Temperaturen unter 110°/0,005 Torr in einer Menge von 1,38—1,51 g (30—35% d. Th.) über. Vermutlich wegen des der Substanz eigenen hohen Dampfdrucks verlaufen alle Reinigungsoperationen sehr verlustreich. Nach dem Umkristallisieren aus tiefsiedendem Petroläther erhielt man Nadeln vom Schmp. 73—74°.

Bei der katalytischen Hydrierung an Pd-Mohr in Alkohol nahmen 88,7 mg X (= 0,548 mMol, theoret. Verbrauch 12,3 ml) 11,6 ml (1 Mol) Wasserstoff auf. Die aushydrierte Lösung wurde durch Filtration vom Katalysator befreit und das Lösungsmittel abgedampft. Kugelrohrdestillation des Rückstandes (0,005 Torr/80°) ergab ein farbloses Öl, welches beim Animpfen mit authentischem XX kristallisierte.

Das UV-Spektrum von X (*n*-Hexan als Lösungsmittel) zeigte $\lambda_{\max}$ 261 m μ (ϵ = 12200), $\lambda_{\max}$ 292 m μ (ϵ = 1510). Vergleichsweise hat Styrol⁴⁰ $\lambda_{\max}$ 244 m μ (ϵ = 12200), $\lambda_{\max}$ 282 m μ (ϵ = 450) bzw. Anethol (Reinheit: n_D^{20} = 1,5627, Lit.: n_D^{20} = 1,5594—1,5618^{41, 42}), $\lambda_{\max}$ 259 m μ (ϵ = 21500), $\lambda_{\max}$ 288 m μ (ϵ = 2325).

³⁹ G. Zemplén, Ber. dtsh. chem. Ges. **74** A, 75 (1941).

⁴⁰ A. E. Gillam und E. S. Stern, *Introduct. Electron. Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry*, 2nd ed., E. A. Arnold, London 1957.

⁴¹ Beilsteins Hdb. Org. Chem., 4. Aufl. **6**, 566, I 280.

⁴² H. P. Kaufmann und M. Barich, Arch. Pharmaz. **267**, 3 (1921).

Die UV-Spektren von X und von Anethol weisen dieselbe Feinstruktur der Nebenbande auf; beide zeigen in der Hauptbande bei 266 bzw. 267 m μ eine Inflexion.

b) Höhersiedende Fraktion (XI und XII): Die über 110° siedenden Anteile wurden vereinigt und schließlich noch einmal gemeinsam destilliert. Bei 0,005 Torr/155—165° gingen dabei 2,35 g eines zähen, schwach rötlichen Öles über, welches glasig erstarrte. Nach Acetylierung mit Pyridin—Acetanhydrid und Kugelrohrdestillation (170—190°/0,08 Torr) erhielt man 2,11 g eines hellgelben, sofort glasig erstarrenden Öls. Nach dem Lösen in Methanol kristallisierte in der Tiefkühltruhe eine weiße Substanz aus: ca. 50 mg, Schmp. 121—136°. Sie besteht nach Aussage des Massenspektrums aus XI und XII.

Das UV-Spektrum konnte nicht zur Identifizierung herangezogen werden, weil es weitgehend uncharakteristisch ist. Auch der Vergleich mit dem ebenso uncharakteristischen Spektrum des α,β -Diäthylstilböstroldipropionats^{43, 44} lieferte keine neuen Gesichtspunkte.

6. Thermische Umlagerung des 2,4-Dimethyl-6-(β -phenäthyl)-2-acetoxycyclohexadienons (XIII) bei 450° in der Gasphase: Das Rohprodukt der Umlagerung von 7,5 g XIII wurde mehrmaliger Kugelrohrdestillation unterworfen und dabei geringfügige, leichter flüchtige, bis etwa 180° übergehende Anteile abgetrennt. Danach ging bei 270—300°/0,005 Torr ein zähflüssiges Öl über, welches sofort zu violettrot verfärbten Kristallen erstarrte. Diese waren durch Umkristallisieren nicht weiter zu reinigen. Lösungen in organischen Lösungsmitteln färbten sich rasch dunkler, besonders an der Luft, und glichen damit in ihrem Verhalten den bei der thermischen Umlagerung von I erhaltenen Gemischen aus II und III. Zusammen mit der hohen Destillationstemperatur bildeten diese Eigenschaften einen ersten Hinweis auf eine dimere, zu II und/oder III analoge Struktur des oder der Reaktionsprodukte.

Nach dem Acetylieren mit Acetanhydrid—Pyridin erhielt man ein gelbes, zähflüssiges und in der Kälte glasig erstarrendes Öl, welches bei der Kugelrohrdestillation erwartungsgemäß bei einer um 30—40° tieferen Temperatur überging. Beim Anreiben der Acetylierungsprodukte (6,4 g) mit Methanol bildete sich nach einigen Stunden ein Kristallinat (Schmp. z. T. bei etwa 95°, z. T. höher, bis bei etwa 160—180° die letzten Kristalle zergingen). Auch dieses Präparat war durch Umkristallisieren aus den verschiedensten Lösungsmitteln nicht weiter zu reinigen. Chromatographie an Al₂O₃ (Woelm neutral, annähernd alkalifrei) mit absol. Methanol/CHCl₃ (1:1) als Elutionsmittel führte ebenfalls nicht zu einer Trennung der beiden vermuteten Komponenten XV a und XVI a. Bereits aus den ersten Fraktionen wurde fast die gesamte eingesetzte Menge, 400 mg, als weißes, mikrokristallines Pulver wiedergewonnen (Schmp. wie oben). Dieses Präparat E wurde daher für alle weiteren, vorwiegend spektroskopischen Untersuchungen verwendet.

Eine möglicherweise eingetretene Veränderung eines primären Umlagerungsproduktes infolge der hohen Destillationstemp. schließen wir aus, da die Acetylierung vor und nach der Kugelrohrdestillation zu Produkten führte, welche sich bei der Dünnschichtchromatographie als identisch er-

⁴³ J. Derkosch und G. Friedrich, Mh. Chem. **84**, 1146 (1953).

⁴⁴ W. H. Laarhoven, R. J. F. Nivard und E. Havinga, Rec. trav. chim. Pays-Bas **79**, 1153 (1960).

wiesen. Eine Trennung der vermuteten Komponenten war auch hier nicht zu beobachten.

Die Elementaranalyse ließ, wie vorauszusehen war, wegen der geringen Unterschiede in der Zusammensetzung keine endgültige Aussage darüber zu, ob in *E* XV a oder XVI a oder beide enthalten seien.

Präparat *E*: Gef. C 80,30, H 7,13.

Die vermuteten Verbindungen haben folgende Zusammensetzung:

XV a: $C_{36}H_{38}O_4$ (534,66). Ber. C 80,87, H 7,16.

XVI a: $C_{36}H_{36}O_4$ (532,65). Ber. C 81,17, H 6,81.

Vergleichsweise hat das 2,4-Dimethyl-6-(β -phenäthyl)-phenylacetat (XXI a) die Zusammensetzung

XXI a: $C_{18}H_{20}O_2$ (268,34). Ber. C 80,56, H 7,51.

Es scheidet als Reaktionsprodukt jedoch aus dem Kreis der betrachteten Substanzen aus, weil es andere physikalische Eigenschaften hat.

Beim Versuch der katalytischen Hydrierung von *E* an Pd-Mohr war weder in Alkohol noch in Eisessig eine Wasserstoffaufnahme feststellbar.

Die Vermutung, daß es sich bei *E* um ein Gemisch aus XV a und XVI a handle, wurde durch die nachfolgenden spektroskopischen Untersuchungen voll und ganz bestätigt.

α) Das UV-Absorptionsspektrum des Präparates *E* läßt eindeutig auf das Vorliegen eines Stilbens schließen, welches die für p,p'-substituierte trans-Stilbene charakteristische Aufspaltung der langwelligen Absorptionsbande zeigt⁴⁵. Der Vergleich mit dem Spektrum von II a ergab die Richtigkeit dieser Vermutung.

β) Das IR-Spektrum des Präparates *E* ist mit dem des 2,4-Dimethyl-6-(β -phenäthyl)-phenylacetats XXI a identisch. Infolge der relativen Unempfindlichkeit IR-spektroskopischer Messungen für Verunreinigungen darf man daraus auf das überwiegende Vorliegen von XV a schließen; lediglich eine schwach ausgeprägte Bande bei 967 cm^{-1} könnte man vielleicht als die γ_{CH} -Frequenz eines trans-Olefins interpretieren⁴⁶.

γ) Das magnetische Kernresonanzspektrum läßt eindeutig auf das Vorliegen von XV a schließen. Signale von $-\text{CH}=\text{CH}-$ Protonen sind nicht sichtbar; ihr Auftreten im Spektrum ist allerdings wegen des linienreichen Untergrundes nicht auszuschließen.

Die Frage nach dem Gehalt des Präparates *E* an dem Stilbenderivat XVI a glauben wir mit Hilfe des UV- und NMR-Spektrums wie folgt beantworten zu dürfen:

In NMR-Spektren kommen Verunreinigungen der zur Aufnahme gelangenden Substanzen in einem Ausmaß von 10 bis höchstens 15% nicht zum Ausdruck. Da in unserem Spektrum die für trans-Stilbene charakteristischen Protonensignale ($\tau = 3,01$ für trans-, $3,51$ für cis-Stilbene⁴⁶) nicht nachweisbar sind, sollte man daraus auf einen 10% bis höchstens 15% nicht übersteigenden Stilbengehalt des Präparates *E* schließen können.

Aus dem UV-Absorptionsspektrum haben wir den Gehalt an XVI a auf folgende Weise zu berechnen gesucht: Das UV-Spektrum von *E* zeigt einen

⁴⁵ H. W. Thompson, E. E. Vago, M. C. Corfield und S. F. D. Orr, J. Chem. Soc. [London] 1950, 214.

⁴⁶ D. Y. Curtin, H. Gruen und B. A. Shoulders, Chem. and Ind. 1958, 1205.

den Spektren p,p'-substituierter trans-Stilbene⁴³ äußerst ähnlichen Verlauf, so daß der Annahme eines prinzipiell gleichen Verlaufes auch für XVI a nichts entgegensteht. Wie aus der Arbeit von J. Derkosch und G. Friedrich⁴³ hervorgeht, liegen die Absorptionsmaxima der erwähnten Stilbene zwischen $\log \epsilon$ -Werten von 4,4 und 4,5. Führt man die Berechnung des Stilbengehaltes unter Zugrundelegung eines Mittelwertes von $\log \epsilon = 4,45$ durch, dann ergibt sich für den Gehalt des Präparates E an XVI a ein Wert von 25,8%. Bei einer Variation der eingesetzten Werte verändert sich dieses Ergebnis wenig. Es darf daher mit größter Berechtigung ein mittlerer Stilbengehalt von 25% in dem Präparat E angenommen werden. Für eine solche Größenordnung spricht auch, daß das Präparat durch einfaches Umkristallisieren nicht weiter zu reinigen ist.

Der Widerspruch zu dem weiter oben bei der Diskussion des NMR-Spektrums erhaltenen Ergebnis kann wohl am besten damit erklärt werden, daß unser NMR-Spektrum des Präparates E einen sehr linienreichen Untergrund aufwies, in welchem die Stilben-Protonensignale nicht zum Ausdruck kommen.

7. Thermische Umlagerung des 2,6-Dimethyl-4-phenyl-2-acetoxy-cyclohexadienons (XVIII) bei 450° in der Gasphase: Aus dem Rohprodukt der Umlagerung von 306 mg XVIII erhielt man durch Kugelrohrdestillation bei 0,005 Torr/105—115° 154 mg eines kristallin erstarrenden Öles, welches nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther bei 95—96,5° schmelzende Kristalle gab. Im Mischschmelzpunkt mit authentischem XVII war keine Depression feststellbar.

Acetylierung der Kristalle (21 mg) führte zu einem nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 100,5—105° schmelzenden Produkt, welches bei der Mischprobe mit authentischem XVII a keine Depression zeigte.