

# Untersuchungen über die Dienon-Phenol-Umlagerung o-chinolider Systeme, 5. Mitt.<sup>1</sup>

Versuche an o-Chinon-diacetaten

Von

H. Budzikiewicz, W. Metlesics und F. Wessely\*

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 1. Dezember 1959)

Es wird über die Dienon-Phenol-Umlagerung von o-Chinon-diacetaten unter den Bedingungen der *Thieleschen* Reaktion berichtet. Je nach der Stellung der Substituenten werden Pyrogallol- bzw. Hydroxyhydrochinonderivate in guter Ausbeute erhalten. Die zu Vergleichszwecken durchgeführte Umlagerung von zwei o-Chinonen unter den gleichen Bedingungen sowohl mit Acetanhydrid als auch mit Diacetylsulfid ergab, daß diese sich analog wie ihre p-Isomeren, aber verschieden von den o-Chinon-diacetaten verhalten.

Der Mechanismus der Dienon-Phenol-Umlagerung bei o-Chinolacetaten scheint durch die vorhergehenden Arbeiten<sup>2, 3</sup> dem Verständnis näher gebracht. Schwierigkeiten bieten sich aber beim Versuch, die Umlagerungsergebnisse bei o-Chinondiacetaten bei der gleichen Reaktion zu deuten, da hier das Bild, das die Reaktionsprodukte bieten, viel komplexer erscheint. Es handelt sich bei den o-Chinondiacetaten um Verbindungen vom untenstehenden Typus, deren Konstitution durch eine neuere Arbeit sichergestellt wurde<sup>4</sup>.

Untersucht wurden von uns außer der unsubstituierten Verbindung I an monosubstituierten Vertretern das 4-Methyl- (II a), 5-Methyl- (III) und 6-Methyl-o-chinondiacetat (IV) und an disubstituierten das 3,6-

\* Herrn Prof. Dr. phil., Dr. h. c. mult. G. Ehrhart zum 65. Geburtstag.

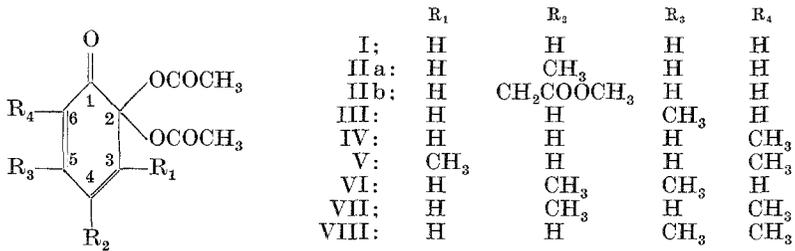
<sup>1</sup> 4. Mitt.: H. Budzikiewicz, G. Schmidt, P. Stockhammer und F. Wessely, Mh. Chem. **90**, 609 (1959).

<sup>2</sup> F. Wessely und W. Metlesics, Mh. Chem. **85**, 637 (1954).

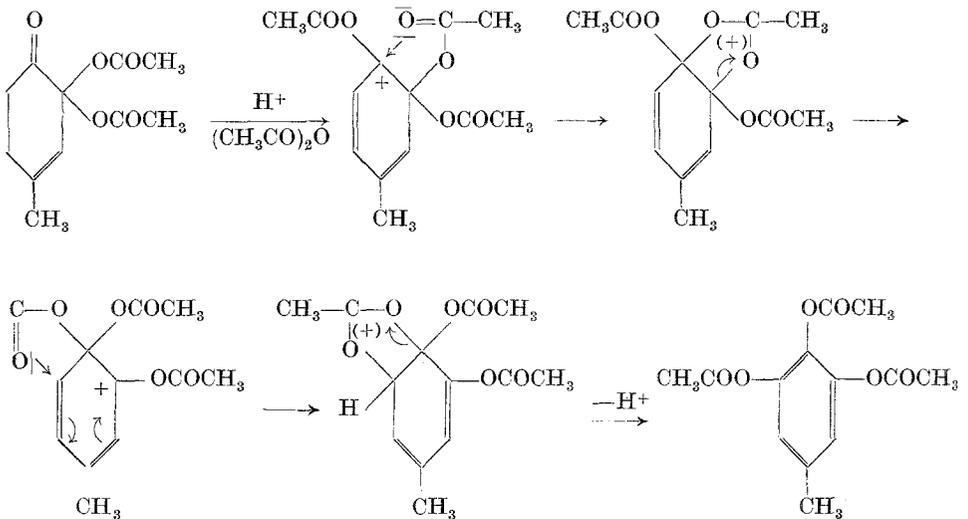
<sup>3</sup> W. Metlesics, F. Wessely und H. Budzikiewicz, Tetrahedron **6**, 345 (1959).

<sup>4</sup> F. Wessely, H. Budzikiewicz und W. Metlesics, Mh. Chem. **90**, 121 (1959).

Dimethyl- (V), das 4,5-Dimethyl- (VI), das 4,6-Dimethyl- (VII) und das 5,6-Dimethyl-o-chinondiacetat (VIII).



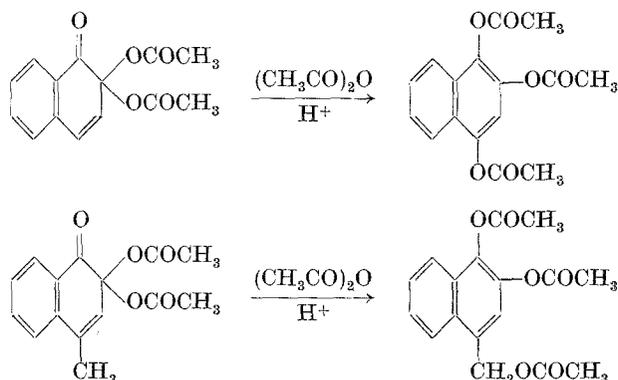
In der Literatur finden sich nur wenige Angaben über die Dienon-Phenol-Umlagerung von o-Chinondiacetaten. *S. Goodwin* und *B. Witkop*<sup>5</sup> erhielten aus dem von uns dargestellten 4-Methyl-o-chinondiacetat (II) 5-Methylpyrogallol-triacetat. Sie diskutierten einen Reaktionsmechanismus, der eine Wanderung eines Acetoxyrestes über 2 C-Atome hinweg unter Ausbildung eines verbrückten Kations annimmt:



Daß bei dieser Reaktion nicht das 4-Methylpyrogallol entsteht, wie nach den Ergebnissen bei o-Chinolacetaten zu erwarten wäre, könnte eine Erklärung möglicherweise in sterischen Verhältnissen finden. Zu einem Pyrogallolderivat führte auch die Umlagerung des 4-Carbomethoxymethyl-o-chinondiacetates (II b), das 3,4,5-Triacetoxy-phenyllessigsäuremethyl ester lieferte.

<sup>5</sup> *S. Goodwin* und *B. Witkop*, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 179 (1957).

Ähnlich wird von den genannten Autoren auch die Entstehung des Umlagerungsproduktes beim 1-Oxo-2,2-diacetoxy-dihydronaphthalin ( $\beta$ -Naphthochinondiacetat) und bei seinem 4-Methylhomologen interpretiert. Diese beiden Verbindungen geben bei der Umsetzung mit Acetanhydrid unter  $H^+$ -Katalyse 1,2,4-Triacetoxy-naphthalin bzw. 1,2-Diacetoxy-4-acetoxymethylnaphthalin.



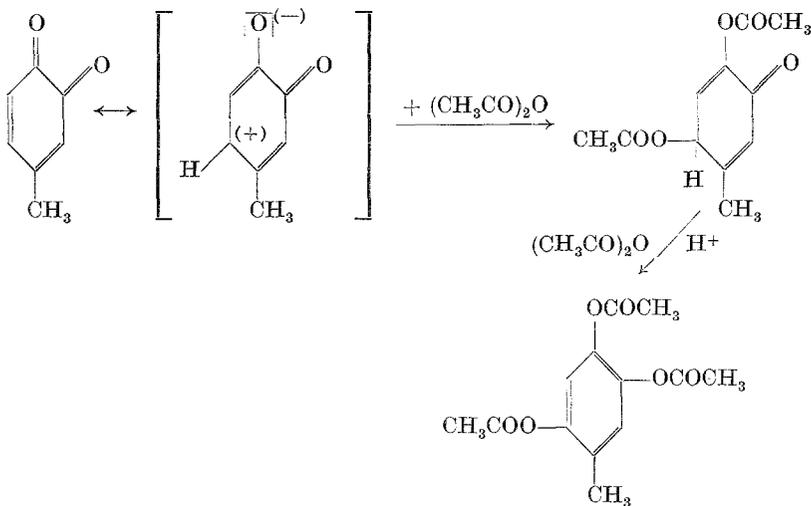
Für die letztere Verbindung glauben *A. Ebnöther* und *H. Schmid*<sup>6</sup> annehmen zu dürfen, daß die Umlagerung über das 4-Methyl- $\beta$ -naphthochinon als (hypothetisches) Zwischenprodukt verläuft, da dieses durch Verseifen des o-Chinondiacetates mit verdünnter Essigsäure erhalten werden kann. Das 4-Methyl- $\beta$ -naphthochinon liefert seinerseits beim Behandeln mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure, wie *Fieser* zeigen konnte<sup>7</sup>, das 1,2-Diacetoxy-4-acetoxymethylnaphthalin.

Dieses Konzept mag für die Naphthalinderivate stimmen, ist aber für die vom Benzol abgeleiteten o-Chinondiacetate nicht anwendbar. Versuche, beim 4-Methyl-o-chinondiacetat ebenfalls durch Verseifung zum entsprechenden Chinon zu gelangen, schlugen fehl, was angesichts der Instabilität der o-Benzochinone aber nichts beweist. Jedoch erhielten wir bei der Einwirkung von Acetanhydrid/ $H^+$  auf 4-Methyl-o-benzochinon nicht das Umwandlungsprodukt des 4-Methyl-o-chinondiacetates, nämlich 5-Methylpyrogallol-triacetat, sondern 1,2,4-Triacetoxy-5-methylbenzol, das seinerzeit schon *Thiele*<sup>8</sup> bei der Umlagerung von Methyl-p-chinon mit Acetanhydrid/ $H^+$  erhalten hatte. Dieses Reaktionsergebnis ist nicht weiter verwunderlich; bei den o-Benzochinonen kommt es nämlich wie bei den p-Isomeren zu einer 1,4-Addition an das konjugierte System  $O=C-C=C$ .

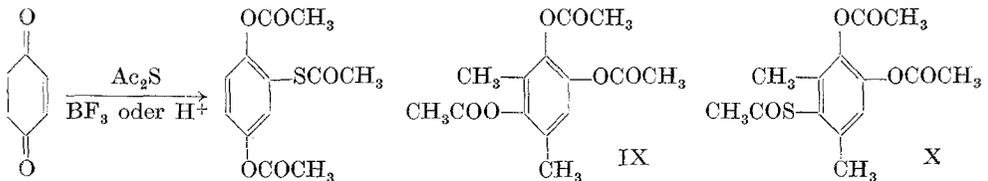
<sup>6</sup> *A. Ebnöther, Th. M. Meijer und H. Schmid*, *Helv. Chim. Acta* **35**, 910 (1952).

<sup>7</sup> *L. F. Fieser und M. Fieser*, *J. Amer. Chem. Soc.* **61**, 596 (1939).

<sup>8</sup> *J. Thiele und E. Winter*, *Ann. Chem.* **311**, 349 (1900).



Für diese Annahme spricht auch die Umlagerung des 4,6-Dimethyl-o-benzoquinons mit Diacetylsulfid unter H<sup>+</sup>-Katalyse. Wie *Metlesics*<sup>9</sup> gezeigt hat, entstehen aus p-Chinonen bei Einwirkung der genannten Reagentien acetylierte Hydroxythiophenole, da Diacetylsulfid unter geeigneten Bedingungen in Form der Ionen CH<sub>3</sub>CO<sup>+</sup> und CH<sub>3</sub>COS<sup>-</sup> reagiert.

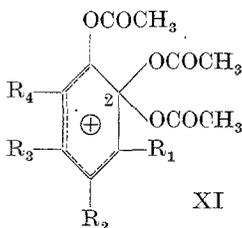


4,6-Dimethyl-o-benzoquinon ergibt nun bei der Umlagerung in Acetanhydrid IX, in Diacetylsulfid aber nur eine Verbindung der Zusammensetzung C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>S, der wir in Analogie zu IX die Strukturformel X zuschreiben. Damit stimmt überein, daß sie beim Entschwefeln mit *Raney-Ni* ein Phenol ergibt, das durch *R<sub>F</sub>*-Wert und Farbreaktion mit diazotierter Sulfanilsäure mit 3,5-Dimethylbrenzcatechin identifiziert werden konnte.

Die o-Chinondiacetate ergaben hingegen bei der Einwirkung von Diacetylsulfid/BF<sub>3</sub> die gleichen Reaktionsprodukte wie bei der Verwendung von Acetanhydrid, wie Versuche mit o-Chinondiacetat (I) und seinem 4-Methyl- (II) und 5-Methyl-homologen (III) ergaben. Es tritt also keine CH<sub>3</sub>COS-Gruppe in den Kern ein.

<sup>9</sup> *W. Metlesics*, Mh. Chem. **88**, 804 (1957).

Bei der Umlagerung der o-Chinondiacetate mit Acetanhydrid unter  $H^+$ - bzw.  $BF_3$ -Katalyse kann man sicher in Analogie zu den Ergebnissen bei o-Chinolacetaten als ersten Schritt eine elektrophile Anlagerung einer Antibase (z. B.  $CH_3CO^+$ ) an den Carbonylsauerstoff annehmen, wodurch sich das Kation XI ausbildet. Von diesem Kation aus verläuft die Reaktion unter Wanderung eines Acetoxyrestes und Abspaltung eines Protons zum aromatischen System eines Pyrogallol- oder Hydroxyhydrochinonderivates.



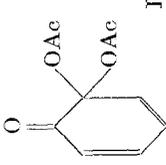
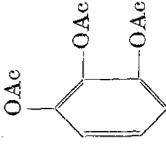
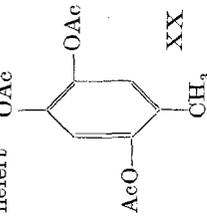
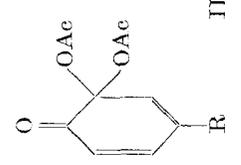
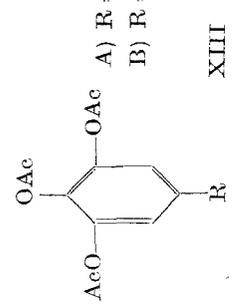
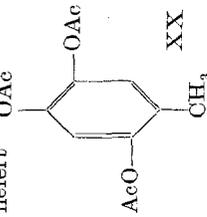
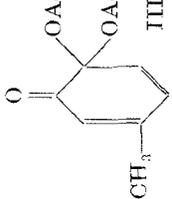
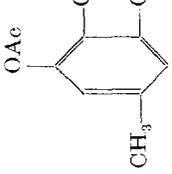
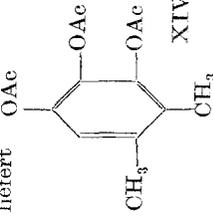
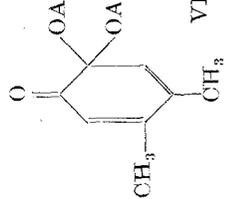
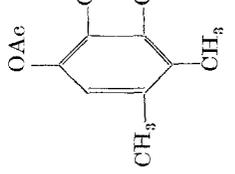
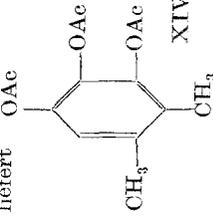
Zur besseren Verdeutlichung des eigentümlichen Verhaltens der o-Chinondiacetate bei der Dienon-Phenol-Umlagerung diene die folgende Tabelle. In ihr ist in der Spalte „Umlagerungsrichtung“ durch  $\curvearrowright$  bzw.  $\curvearrowleft$  angedeutet, in welcher Richtung — ausgehend vom C-Atom 2 in Formel XI — formal der Acetoxyrest intern wandern muß. Durch die griechischen Buchstaben wird das C-Atom bezeichnet, an welches der Acetoxyrest — gerechnet vom C-Atom 2 — getreten ist.

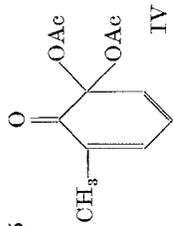
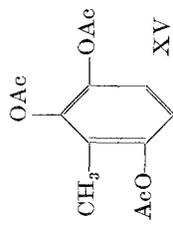
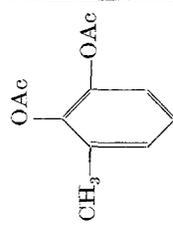
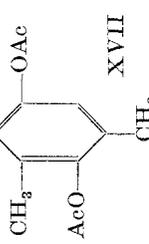
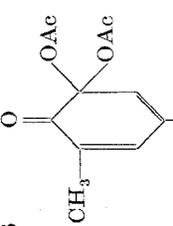
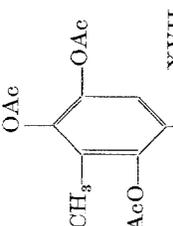
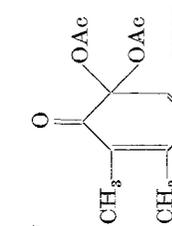
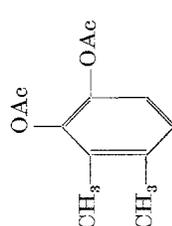
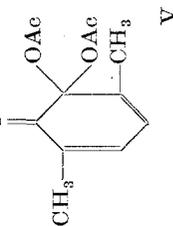
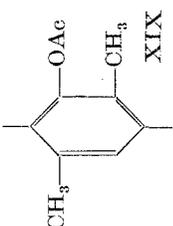
Man ersieht aus der Tabelle 1, daß nur in den Fällen 1, 3 und 4 eine im Sinne des Uhrzeigers ( $\curvearrowright$ ) erfolgende 1,2-Wanderung — wie man sie von den Chinolacetaten her kennt — die Bildung der Reaktionsprodukte beschreiben kann. Und auch von diesen drei Fällen ist es bei 1 und 4 nicht sicher, ob nicht auch eine Wanderung an das  $\beta$ -C-Atom entgegen dem Sinn des Uhrzeigers ( $\curvearrowleft$ ) eingetreten ist. Daß eine solche Wanderung eintreten kann, folgt einwandfrei aus Beispiel 2.

Es gibt aber auch Wanderungen an das  $\gamma$ -C-Atom (1,4-Wanderung), wie es Versuch 5 (bei der Bildung des Hauptproduktes) und Versuch 6 zeigen. Bei diesen beiden Beispielen ergeben die beiden möglichen Wanderungsrichtungen der Acetoxygruppe ( $\curvearrowright$  oder  $\curvearrowleft$ ) keinen Unterschied im Reaktionsprodukt. Im Versuch 8 kann man die Bildung des Reaktionsproduktes durch eine  $\gamma$ -(1,4)-Wanderung ( $\curvearrowleft$ ) oder durch eine  $\beta$ -(1,3)-Wanderung ( $\curvearrowright$ ), im Versuch 7 (Hauptprodukt) durch eine  $\beta$ -( $\curvearrowright$ )- bzw.  $\delta$ -( $\curvearrowleft$ )-Wanderung beschreiben.

Auf Grund der Versuche mit Diacetylsulfid, die mit o-Chinondiacetaten ausgeführt worden sind (siehe Tabelle 1), halten wir es für bewiesen, daß der neu eintretende Acetoxyrest nicht aus dem Lösungsmittel (Acetanhydrid, Diacetylsulfid) stammt, sondern daß eine der an das C-Atom 2 (Formel XI) gebundenen Acetoxygruppen „durch den Ring“

Tabelle 1

Ausgangsmaterial (o-Chinondiäacetat)	Umlagerungsprodukt	Ausbeute, % a) Uml. m. Ac <sub>2</sub> O b) Uml. m. Ac <sub>2</sub> S	Umlagerungs- richtung	Bemerkungen
<p>I</p>  <p>I</p>	 <p>XII</p>	<p>a) 90 b) 50</p>	<p>β</p>	<p>das entspr. Chimon liefert</p>  <p>XX</p>
<p>2</p>  <p>II</p>	 <p>XIII</p> <p>A) R = CH<sub>3</sub> B) R = CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub></p>	<p>A: a) 90 b) 50 B: siehe Witkop<sup>5</sup></p>	<p>β</p>	<p>das entspr. Chimon liefert</p>  <p>XX</p>
<p>3</p>  <p>III</p>	 <p>XIII</p>	<p>a) 75 b) 50</p>	<p>—</p>	<p>das entspr. Chimon liefert</p>  <p>XIV</p>
<p>4</p>  <p>VI</p>	 <p>XIV</p>	<p>a) 85</p>	<p>β</p>	<p>das entspr. Chimon liefert</p>  <p>XIV</p>

<p>5</p>  <p>IV</p>	 <p>XV</p> <p>+</p>  <p>XVI</p>	<p>a) XV: 56 XVI: Spur</p>	<p>H: <math>\gamma</math> N: —</p>	<p><math>\gamma</math> <math>\beta</math></p>	<p>das entspr. Chinon liefert</p>  <p>XVII</p>
<p>6</p>  <p>VII</p>	 <p>XVII</p>	<p>a) 80</p>	<p><math>\gamma</math></p>	<p><math>\gamma</math></p>	
<p>7</p>  <p>VIII</p>	 <p>XVIII</p>	<p>a) Ges. Ausb. 88 XVIII: XIV ~ 7:3</p>	<p>H: <math>\delta</math> N: —</p>	<p><math>\beta</math> <math>\alpha</math></p>	
<p>8</p>  <p>V</p>	 <p>XIX</p>	<p>a) 70</p>	<p><math>\gamma</math></p>	<p><math>\beta</math></p>	

(vgl. 2. Mitt.<sup>2)</sup> an ein  $\alpha$ -,  $\beta$ - oder  $\gamma$ -ständiges C-Atom wandert. Es wird von Interesse sein, festzustellen, ob nicht auch bei den Beispielen 1 und 4 neben der  $\alpha$ -Wanderung ( $\curvearrowright$ ) auch eine  $\beta$ -Wanderung ( $\curvearrowleft$ ) eintritt. Diesbezügliche Versuche mit markierten Verbindungen sind im Gange.

Die Stelle, an die der wandernde Acetoxyrest tritt, muß a) relativ elektronenarm sein und b) dürfen sterische Verhältnisse kein Hindernis bilden. Wir können jedoch gegenwärtig keine Angaben über die Voraussetzungen a) und b) machen. Es läßt sich nur eine interessante, wenn auch rein empirische Einteilung der o-Chinondiacetate treffen: alle am C-Atom 6 unsubstituierten Vertreter dieser Stoffklasse liefern bei der Dienon-Phenol-Umlagerung Pyrogallolderivate, während die in 6-Stellung substituierten Verbindungen zu Hydroxyhydrochinonen führen. (s. Tab. 1).

Nur in einem einzigen Fall, nämlich bei der Umlagerung von VIII, konnte bisher das Vorliegen eines Pyrogallol- und eines Hydroxyhydrochinonderivates nebeneinander auf Grund der Untersuchung des IR-Spektrums wahrscheinlich gemacht werden.

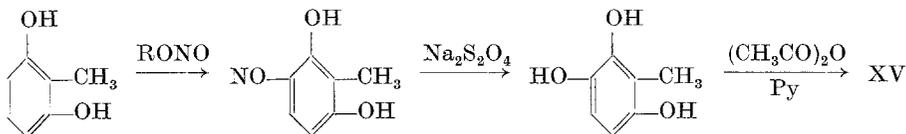
Die Charakterisierung der Umlagerungsprodukte erfolgte in nachstehender Weise:

Pyrogalloltriacetat (XII): Durch Mischschmp. mit einem Sammlungspräparat.

5-Methylpyrogalloltriacetat (XIII): Den Konstitutionsbeweis führten *S. Goodwin* und *B. Witkop*<sup>5</sup> durch unabhängige Synthese.

4,5-Dimethylpyrogallol-triacetat (XIV): Durch Mischschmp. des durch Verseifen erhaltenen 4,5-Dimethylpyrogallols mit einem von Herrn Prof. *Loudon*<sup>10</sup> freundlicherweise zur Verfügung gestellten Vergleichspräparat.

1,2,4-Triacetoxy-3-methylbenzol (XV): Die bisher in der Literatur nicht beschriebene Verbindung synthetisierten wir auf folgendem Wege (siehe exper. Teil):



1,2,4-Triacetoxy-6-methylbenzol (XVI): Durch Mischschmp. mit einem nach der Vorschrift von *Y. Asahina* und *F. Fuzikawa*<sup>11</sup> hergestellten Präparat.

1,2,4-Triacetoxy-3,5-dimethylbenzol (XVII): Durch Mischschmp. mit einem nach der Vorschrift von *H. Erdtman*<sup>12</sup> hergestellten Vergleichspräparat.

1,2,4-Triacetoxy-5,6-dimethylbenzol (XVIII): Ein Vergleichspräparat stellten wir nach der Vorschrift von *Fieser*<sup>13</sup> her. Das Vorliegen von XVIII im Gemisch mit XIV (im Verhältnis etwa 7:3) wurde durch Vergleich des IR-Spektrums mit dem der Reinsubstanzen und durch ein Schmelzdiagramm wahrscheinlich gemacht.

<sup>10</sup> *J. D. Loudon* und *L. A. Summers*, J. Chem. Soc. [London] **1954**, 1134.

<sup>11</sup> *Y. Asahina* und *F. Fuzikawa*, Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 58 (1932).

<sup>12</sup> *H. Erdtman*, Svensk kem. Tids. **44**, 135 (1932); Chem. Abstr. **26**, 4803 (1932).

<sup>13</sup> *L. F. Fieser* und *M. I. Ardao*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 774 (1956).

1,2,4-Triacetoxy-3,6-dimethylbenzol (XIX): Durch Mischschmp mit einem nach der Vorschrift von *Fieser*<sup>13</sup> hergestellten Vergleichspräparat.

1,2,4-Triacetoxy-5-methylbenzol (XX): Durch Mischschmp. mit einem nach der Vorschrift von *J. Thiele* und *E. Winter*<sup>8</sup> hergestellten Vergleichspräparat.

Zusammenfassend kann man sagen, daß man durch die Dienon-Phenol-Umlagerung der o-Chinondiacetate leicht zu Verbindungen gelangt, die auf anderem Wege nicht immer einfach zu erhalten sind. Leider steht diesem Vorteil jedoch der Nachteil der schwierigen Zugänglichkeit mancher o-Chinondiacetate entgegen.

## Experimenteller Teil

### 1. Ausgangsmaterialien

a) *o-Chinondiacetate*: Für die Darstellung der Verbindungen I—IV und VI—VIII s. die in der Arbeit über die Konstitution der o-Chinondiacetate<sup>4</sup> angegebenen Literaturstellen.

Das 3,6-Dimethyl-o-chinondiacetat V\* konnte aus den höher siedenden Fraktionen des 2,5-Dimethyl-o-chinolacetates<sup>14</sup> durch wiederholtes Umkristallisieren aus Äther bzw. Alkohol mit einem Schmp. von 200° (Zers.) erhalten werden.

$C_{12}H_{14}O_5$ . Ber. C 60,5, H 5,9. Gef. C 60,4, H 5,9.

Beim Hydrieren unter Katalyse von Pd-Kohle (10%) in Alkohol nahm V 1 Mol  $H_2$  auf. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhielten wir in praktisch quantitativer Ausbeute Kristalle von 3,6-Dimethylbrenzcatechin-monoacetat. Die Verbindung ist dimorph (Schmp. 98—100° bzw. 104—105°). Beim Verseifen erhält man das 3,6-Dimethylbrenzcatechin, Schmp. 100 bis 101° (Lit.<sup>15</sup> 101°). Die Verbindung zeigte den gleichen  $R_F$ -Wert und die gleichen Farbreaktionen wie ein synthetisches Präparat. Das UV-Spektrum von V weist ein Maximum bei 325 m $\mu$  ( $\log \epsilon$  3,670) auf.

b) *o-Chinone*: Das 4-Methyl-o-benzochinon sowie das 3,5-Dimethyl-o-benzochinon stellten wir nach der Vorschrift von *Teuber*<sup>16</sup> durch Oxydation der entsprechenden Phenole mit K-Nitrosodisulfonat dar.

### 2. Dienon-Phenol-Umlagerungen

Die Umlagerungen führten wir in der in der 2. Mitt.<sup>3</sup> angegebenen Weise durch. Nur die Umsetzung der beiden o-Chinone erfolgte unter Kühlung mit einem Eis-Kochsalzgemisch. Bei der Umlagerung in Diacetylsulfid wurde nach Entfernung des Katalysators und des überschüssigen Lösungsmittels (s. 2. Mitt.<sup>3</sup>) das Reaktionsprodukt bei 0,1 Torr destilliert und das Destillat durch Behandeln mit einem geeigneten Lösungsmittel zur Kristallisation gebracht. Die Verseifung der acetylierten Phenole erfolgte ebenfalls wie in der 2. Mitt.<sup>3</sup> angegeben.

\* Die Isolierung dieser Verbindung gelang Herrn cand. chem. *E. Fulmek* †.

<sup>14</sup> *W. Metlesics, E. Schinzel, H. Vilcsek* und *F. Wessely*, Mh. Chem. **88**, 1069 (1957).

<sup>15</sup> *W. Baker, H. F. Bondy, J. Gumb* und *D. Miles*, J. Chem. Soc. [London] **1953**, 1615.

<sup>16</sup> *H.-J. Teuber* und *G. Staiger*, Chem. Ber. **88**, 802 (1955).

Tabelle 2

Ausgangs- material	Umlagerungs- medium	Reaktions- produkt	Schmp.	Umkrist. aus	%	Schmp. Phenol
o-Chinondiäcetat (I)	Ac <sub>2</sub> O—BF <sub>3</sub>	Pyrogalloltriäcetat (XII)	163 —165	—	90	
	Ac <sub>2</sub> S—BF <sub>3</sub>	Pyrogalloltriäcetat (XII)	161 —163	Ä—PÄ	50	
4-Methyl-o-chinon- diäcetat (II)	Ac <sub>2</sub> O—BF <sub>3</sub>	5-Methylpyrogallol- triäcetat (XIII)	101	—	78	
	Ac <sub>2</sub> S—BF <sub>3</sub>	5-Methylpyrogallol- triäcetat (XIII)	97—99	Ä—PÄ	50	
5-Methyl-o-chinon- diäcetat (III)	Ac <sub>2</sub> O—BF <sub>3</sub>	5-Methylpyrogallol- triäcetat (XIII)	100— 101	—	75	
	Ac <sub>2</sub> S—BF <sub>3</sub>	5-Methylpyrogallol- triäcetat (XIII)	99—101	Ä—PÄ	50	
6-Methyl-o-chinon- diäcetat (IV)	Ac <sub>2</sub> O—H <sup>+</sup>	1,2,4-Triäcetoxy-3- methylbenzol (XV) (s. u.)	92—94	Ä—PÄ	56	
		1,2,4-Triäcetoxy- 6-methylbenzol (XVI)	73—76			144 —148
3,6-Dimethyl-o- chinondiäcetat (V)	Ac <sub>2</sub> O—BF <sub>3</sub>	1,2,4-Triäcetoxy- 3,6-dimethylben- zol (XIX)	108 —109	—	70	
4,5-Dimethyl-o-chi- nondiäcetat (VI)	Ac <sub>2</sub> O—BF <sub>3</sub>	4,5-Dimethylpyro- galloltriäcetat (XIV)	131	—	85	155— 156
4,6-Dimethyl-o-chi- nondiäcetat (VII)	Ac <sub>2</sub> O—BF <sub>3</sub>	1,2,4-Triäcetoxy- 3,5-dimethylben- zol (XVII)	102— 103	—	85	121
5,6-Dimethyl-o-chi- nondiäcetat (VIII)	Ac <sub>2</sub> O—BF <sub>3</sub>	1,2,4-Triäcetoxy- 5,6-dimethylben- zol (XVIII) + 4,5- Dimethylpyrogallol- triäcetat (XIV)			88	
4-Methyl-o-benzo- chinon	Ac <sub>2</sub> O—H <sup>+</sup>	1,2,4-Triäcetoxy- 5-methylbenzol (XX)	109— 111	M—W		
3,5-Dimethyl-o- benzochinon	Ac <sub>2</sub> O—H <sup>+</sup>	1,2,4-Triäcetoxy- 3,5-dimethylben- zol (XVII)	99— 100	M—W	40	
	Ac <sub>2</sub> S—H <sup>+</sup>	(X) (s. u.)	104— 106	Ä—PÄ	33	100

## 3. Spezielles

Die Umlagerungsergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefaßt. In der Spalte „Umlagerungsmedium“ steht  $\text{Ac}_2\text{O}$  für Acetanhydrid und  $\text{Ac}_2\text{S}$  für Diacetyl-sulfid. In der Spalte „umkristallisiert aus“ bedeutet ein Querstrich (—), daß das Umlagerungsprodukt sofort mit dem angegebenen Schmp. angefallen ist, die Abkürzungen bedeuten folgendes: Ä — Äther, PÄ — Petroläther, M — Methanol, W — Wasser. Die Spalte „%“ gibt die prozentuale Ausbeute an Umlagerungsprodukt an. In der Spalte „Schmp. Phenol“ sind die Schmelzpunkte der durch Verseifen der Umlagerungsprodukte erhaltenen Phenole wiedergegeben.

*Umlagerung des 6-Methyl-o-chinondiacetates:* 4,1 g (IV) wurden in 6,8 ml Acetanhydrid unter Zusatz von 0,2 ml konz. Schwefelsäure umgelagert. Das bei der Verseifung des überschüssigen Acetanhydrids ausfallende Öl kristallisierte nach einiger Zeit. Das Rohprodukt vom Schmp.  $67-90^\circ$  (3,7 g) wurde aus verd. Essigsäure und Äther-Petroläther umgelöst und zeigten dann einen Schmp. von  $92-94^\circ$  (Ausb. 2,7 g, d. i. 56% d. Th.): 1,2,4-Triacetoxy-3-methylbenzol (XV).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_6$  (266). Ber. C 58,6, H 5,3,  $\text{CH}_3\text{CO}$  48,5.

Gef. C 58,7, H 5,5,  $\text{CH}_3\text{CO}$  43,1, Molgew. 270 (*Rast*)

Die gesammelten Mutterlaugen einschließlich der Mutterlaugen des Rohproduktes ergaben nach Destillation bei 0,01 Torr und  $140-160^\circ$  1,8 g eines farblosen Öles, das nach Verseifung und abermaliger Destillation bei  $160^\circ$  ein gelbes, teilweise kristallisierendes Öl ergab. Die kristallisierten Anteile hatten nach dem Umlösen aus Benzol einen Schmp. von  $144-148^\circ$ , der sich im Gemisch mit synthetischem 1,2,4-Trihydroxy-6-methylbenzol<sup>11</sup> (XVI) nicht änderte. Acetylierung der beiden Proben lieferte Acetate mit dem Schmp.  $73-76^\circ$ , deren Gemisch ebenfalls unverändert schmolz.

1,2,4-Triacetoxy-3-methylbenzol (XV) synthetisierten wir auf folgende Weise: 5-Nitroso-2,6-dihydroxytoluol wurde nach der Vorschrift von *Henrich* und *Herold*<sup>17</sup> aus 2,6-Dihydroxytoluol dargestellt. Davon wurden 6 g analog zur Vorschrift von *Asahina*<sup>11</sup> in eine Lösung von 90 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  in 500 ml Wasser eingerührt. Nach 4stdg. Kochen unter Rückfluß und Ansäuern mit HCl wurde ausgeäthert, der Äther entsäuert und getrocknet. Hochvakuumdestillation lieferte 3 g gelber Kristalle. Da diese Schwefel enthielten, reinigten wir sie über das Acetat. Die Ausb. betrug 3,3 g (30% d. Th., auf Acetat gerechnet). Der Schmp. dieses Acetates lag nach Umlösen aus Äther-Petroläther bei  $92-93^\circ$ . Im Gemisch mit unserem Umlagerungsprodukt konnte keine Depression beobachtet werden.

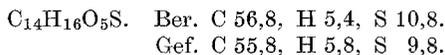
Neuerliche Verseifung obigen Acetats mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter den üblichen Bedingungen ergab Kristalle von 1,2,4-Trihydroxy-3-methylbenzol, die nach wiederholten Hochvakuumsublimationen weiß und an der Luft haltbar waren und bei  $125-127^\circ$  schmolzen.

$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$ . Ber. C 60,0, H 5,8. Gef. C 59,7, H 5,8.

*Umlagerung des 3,5-Dimethyl-o-benzochinons mit Diacetylsulfid:* Das Chinon (0,35 g) wurde in ein Gemisch von 4 ml Diacetylsulfid und 3 Tropfen konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eingetragen, das Reaktionsgemisch über Nacht stehen gelassen, in Äther aufgenommen, die Lösung mit  $\text{NaHCO}_3$  entsäuert, getrocknet, das Lösungsmittel und überschüssiges Diacetylsulfid abdestilliert und der Rück-

<sup>17</sup> *F. Henrich* und *W. Herold*, Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 2053 (1927).

stand bei 150—180° (0,1 Torr) destilliert. Das so erhaltene zähe rote Öl kristallisierte beim Behandeln mit Äther. Die Kristalle zeigten nach Umlösen aus einem Äther-Petroläthergemisch einen Schmp. von 104—106°: 0,25 g 3,5-Dimethyl-4-mercaptobrenzcatechin-triacetat (X).



Durch Verseifen mit methanol. Schwefelsäure nach der üblichen Methode erhielten wir das freie 3,5-Dimethyl-4-mercaptobrenzcatechin, Schmp. 100°.

X wurde mit etwa der zehnfachen Menge *Raney*-Ni in siedendem Alkohol entschweifelt und mit methanol. Schwefelsäure verseift. Das so erhaltene Produkt zeigte den gleichen  $R_F$ -Wert und die gleiche Farbreaktion mit diazotierter Sulfanilsäure wie das 3,5-Dimethylbrenzcatechin.

Die Analysen wurden von Herrn Doz. Dr. *G. Kainz* im Mikrolabor des Analytischen Instituts ausgeführt.

Für die Überlassung von Chemikalien danken wir den Bayer-Werken, Leverkusen, und den Chemischen Werken Hüls.