

DIE DIENON-PHENOL-UMLAGERUNG DES 2,2-DIACETOXY-CYCLOHEXA-3,5-DIENONS-1

G. BILLEK, J. SWOBODA und F. WESSELY*
Organisch-chemisches Institut der Universität Wien, Austria

(Received 7 March 1962)

Zusammenfassung—Aus Phenol-1-¹⁴C wurde mittels Pb(OAc)₄ der Grundkörper der *o*-Chinon-diacetate, das 2,2-Diacetoxycyclohexa-3,5-dienon-1 (I) in markierter Form hergestellt. Der Abbau von I (Photolyse, Hydrierung zur Capronsäure, Schmidt'scher Abbau) ergab, dass die Aktivität vorwiegend (95%) im C-Atom 1 vorhanden war, während eine Umacytylierung—vermutlich auf der Zwischenstufe des Brenzkatechin-monoacetats—auch die Markierung des C-Atomes 2 im Ausmass von 5% zur Folge hatte.

I wurde mit BF₃ in Ac₂O zum Pyrogallol-triacetat umgelagert und danach die Aktivität in dieser Verbindung lokalisiert (Verseifung zum Pyrogallol, Oxydation zu Purpurogallin und CO₂). Die gefundene Verteilung (50% in den C-Atomen 1 und 3, 50% im C-Atom 2) lässt auf die Existenz einer symmetrischen Zwischenstufe schliessen, die wir als Acetoxoniumion (IX) formulieren und von der aus die Wanderung des Acetoxyrestes nach beiden Seiten mit gleicher Wahrscheinlichkeit erfolgen kann.

Abstract—2,2-Diacetoxycyclohexa-3,5-dienon-1 (I), the parent compound of the *o*-quinone-diacetates, was prepared in labelled form from phenol-1-¹⁴C and Pb(OAc)₄. Degradation of I (Photolysis, hydrogenation to caproic acid, Schmidt-degradation) showed that the activity was located predominantly (95%) in C-atom 1, whereas acetyl migration, presumably at the intermediate catechol-monoacetate, resulted labelling of C-atom 2 in an amount of 5%.

Rearrangement of I into pyrogallol-triacetate was performed by BF₃ in Ac₂O and afterwards the activity was localized in this compound (deacetylation to pyrogallol, oxidation to purpurogallin and CO₂). The found distribution of activity (50% in the C-atoms 1 and 3, 50% in C-atom 2) reveals the existence of a symmetrical intermediate, which we formulate as an acetoxonium ion (IX), from where migration of the acetoxy group may occur in both directions with equal probability.

Die Dienon-Phenol-Umlagerung von verschieden substituierten 2,2-Diacetoxycyclohexa-3,5-dienonen-1 wurde von Wessely *et al.*¹ untersucht. Bei dieser Reaktion werden die Diacetoxycyclohexadienone mit BF₃-Acetanhydrid umgesetzt; es entstehen Pyrogallol-, bzw. Oxyhydrochinon-triacetate. Bei diesen Untersuchungen konnte zunächst kein Zusammenhang zwischen der Struktur des Ausgangsmaterials und des erhaltenen Triacetoxycyclohexadienons gefunden werden. Tabelle 1 zeigt, dass der Eintritt der dritten Sauerstofffunktion am Sechsring in zunächst nicht verständlicher Weise erfolgt.

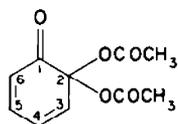
Wir versuchten nun am einfachsten Fall, dem unsubstituierten Grundkörper I, nähere Informationen über den Umlagerungsmechanismus zu erhalten, nämlich ob die dritte Acetoxygruppe des Pyrogallol-triacetats am C 3 (Weg a) oder am C 6 (Weg b) von I eintritt oder ob beide Wege beschritten werden.

Dies musste sich mit Phenol-1-¹⁴C entscheiden lassen. Dieses wurde in I übergeführt und dann der Dienon-Phenol-Umlagerung unterworfen. Unter der—später noch näher diskutierten—Voraussetzung, dass die Bleitetraacetatoxydation von

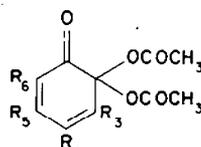
* Herr Prof. Dr. O. Kratky zum 60. Geburtstag.

¹ H. Budzikiewicz, W. Metlesics und F. Wessely, *Mh. Chem.* **91**, 117 (1960).

TABELLE 1. PRODUKTE DER DIENON-PHENOL-UMLAGERUNG AN SUBSTITUIERTEN
2,2-DIACETOXY-CYCLOHEXA-3,5-DIENONEN-1



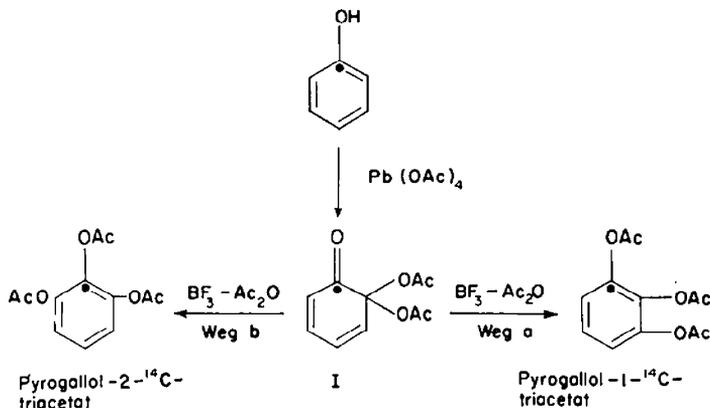
I



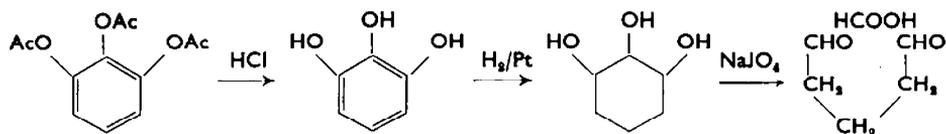
II-VIII

| | Ausgangsmaterial | | | | Produkt |
|------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|--|
| | R ₃ | R ₄ | R ₅ | R ₆ | |
| I | H | H | H | H | Pyrogallol-triacetat |
| II | H | CH ₃ | H | H | 5-Methylpyrogallol-triacetat |
| III | H | H | CH ₃ | H | 5-Methylpyrogallol-triacetat |
| IV | H | CH ₃ | CH ₃ | H | 4,5-Dimethylpyrogallol-triacetat |
| V | H | H | H | CH ₃ | 3-Methoxyhydrochinon-triacetat (+ Spur 6-Methyl-oxyhydrochinon-triacetat) |
| VI | H | CH ₃ | H | CH ₃ | 3,5-Dimethoxyhydrochinon-triacetat |
| VII | H | H | CH ₃ | CH ₃ | 5,6-Dimethoxyhydrochinon-triacetat |
| VIII | CH ₃ | H | H | CH ₃ | 3,6-Dimethoxyhydrochinon-triacetat |

Phenol-1-¹⁴C reines I-1-¹⁴C liefert, sollte Weg a Pyrogallol-1-¹⁴C-triacetat ergeben, Weg b hingegen Pyrogallol-2-¹⁴C-triacetat.



Zur Lokalisierung der Aktivität im Pyrogallol-triacetat haben wir vorerst folgenden Weg in Betracht gezogen, der sich aber als nicht gangbar erwies.

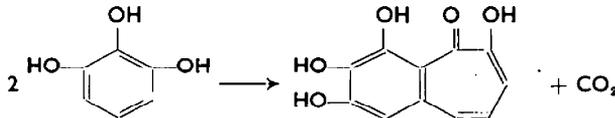


Der Glutardialdehyd enthält die C-Atome 1 und 3 (nachfolgend als Position "Rand" bezeichnet), die Ameisensäure das C-Atom 2 ("Mitte") des Pyrogallols. Bei Vorversuchen mit inaktivem Material traten jedoch wesentliche Schwierigkeiten auf. Die Hochdruckhydrierung des Pyrogallols liefert neben einem Gemisch der isomeren Cyclohexantrirole-1,2,3 auch Cyclohexandiole und Cyclohexanol.² Diese

² H. Lindemann und A. de Lange, *Liebigs Ann.* **483**, 31 (1930).

Nebenreaktionen wurden auch bei Hydrierungen unter Normaldruck (PtO₂ nach Adams) beobachtet. Bei grösseren Ansätzen lassen sich die Triole von den Diolen durch fraktionierte Destillation unschwer trennen; das Vorliegen eines Isomergemisches hatte auf die Perjodatoxydation keinen Einfluss. Bei kleineren Ansätzen war jedoch eine derartige Trennung nicht möglich. Es wurde folglich versucht, das rohe Hydrierungsprodukt mit Perjodat zu spalten und das entstehende Gemisch der Dialdehyde aufzutrennen. Mittels Dünnschichtchromatographie an Kieselgel G (Merck, Laufmittel:Äther) können die Bis-(2,4-dinitrophenylhydrazone) von Glutardialdehyd ($R_f = 0.28$) und Adipindialdehyd ($R_f = 0.43$) sauber getrennt werden. Die Gesamtausbeuten dieser Reaktionsfolge waren jedoch so gering, dass dieser Weg für den Abbau des markierten Pyrogallols nicht in Frage kam.

Deshalb hat der eine von uns (G.B.) einen anderen Weg vorgeschlagen. Unter dem Einfluss milder Oxydationsmittel wird in einer eigenartigen Reaktion aus dem Pyrogallol das Benzotropolonderivat Purpurogallin gebildet, wobei aus zwei Molekülen Pyrogallol ein C-Atom als CO₂ abgespalten wird. Die besten Ausbeuten liefert Natriumjodat in wässriger Lösung.³ Über den Mechanismus dieser Reaktion sind verschiedene, teilweise widersprechende Hypothesen aufgestellt worden⁴⁻⁷. Allen gemeinsam ist jedoch die Annahme der Abspaltung eines "Rand"-C-Atomes.



Da sich Purpurogallin durch Hochvakuumsublimation sehr leicht reinigen lässt, bietet diese Reaktion eine einfache Möglichkeit zur Lokalisierung der Aktivität in den fraglichen Positionen des Pyrogallols.

In zwei parallelen Versuchsreihen wurde Phenol-1-¹⁴C mit Pb(OAc)₄ oxydiert und das 2,2-Diacetoxy-cyclohexa-3,5-dienon-1 mit BF₃ in Ac₂O umgelagert. Das Pyrogallol-triacetat wurde sauer verseift, das Pyrogallol mit NaJO₃ oxydiert, das entstehende CO₂ als BaCO₃ gefällt, das Purpurogallin im Hochvakuum sublimiert und anschliessend nass oxydiert. Die Ergebnisse der Aktivitätsmessungen sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

TABELLE 2. GEFUNDENE VERTEILUNG DER AKTIVITÄT

| | 1. Versuch | | 2. Versuch | |
|---------------|------------|-------|------------|-------|
| | dpm/mM | % | dpm/mM | % |
| Phenol* | 223·000 | 100·0 | 509·600 | 100·0 |
| Kohlendioxyd | 28·500 | 12·8 | 64·000 | 12·6 |
| Purpurogallin | 192·000 | 86·0 | 449·000 | 88·2 |

* Da zwei Mole Phenol ein Mol Purpurogallin ergeben, ist in dieser Zeile die Aktivität des Phenols in dpm/2mM angegeben.

Die Tabelle 3 enthält die errechneten Werte für die nach Weg a und Weg b erhaltenen Grenzwerte der Aktivitätsverteilung und die errechneten Werte für eine angenommene Aktivitätsverteilung "Rand" = 50% und "Mitte" = 50%.

³ D. E. Evans und W. M. Dehn, *J. Amer. Chem. Soc.* **52**, 3647 (1930).

⁴ A. Critchlow, R. D. Haworth und P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.* 1318 (1951).

⁵ M. J. S. Dewar, *Chem. & Ind.* 30 (1951).

⁶ J. C. Salfeld, *Angew. Chem.* **69**, 723 (1957).

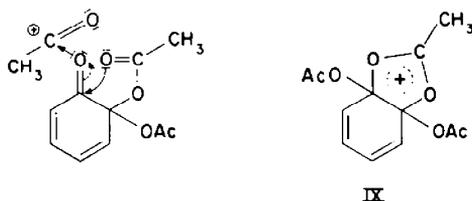
⁷ L. Horner, K. H. Weber und W. Dürckheimer, *Chem. Ber.* **94**, 2881 (1961).

Die experimentell ermittelte Aktivitätsverteilung im Pyrogallol-triacetat ("Rand" 50%, "Mitte" 50%) beweist also, dass die Dienon-Phenol-Umlagerung über eine

TABELLE 3. BERECHNETE VERTEILUNG DER AKTIVITÄT

| | Weg a (%) | Weg b (%) | $\frac{\text{Weg a}}{\text{Weg b}} = 1$ |
|---------------|-----------|-----------|---|
| "Rand" | 100 | 0 | 50% |
| "Mitte" | 0 | 100 | 50% |
| Kohlendioxyd | 25 | 0 | 12.5% |
| Purpurogallin | 75 | 100 | 87.5% |

Zwischenstufe verläuft, in der die C-Atome 1 und 2 des I gleichwertig sind, also in Bezug auf diese beiden C-Atome symmetrisch sein muss. Als solche ist das Acetoxonium-ion IX anzusehen, das aus I durch Angriff eines CH_3CO^+ am Keto-sauerstoff, begleitet oder gefolgt von einer Einlagerung eines Elektronenpaares des Ester-carbonyl-sauerstoffs an C 1, entsteht. Von IX aus kann die Wanderung eines Acetoxysterests nach beiden Seiten mit gleicher Wahrscheinlichkeit erfolgen, woraus zwangsläufig die gefundene Aktivitätsverteilung folgt.



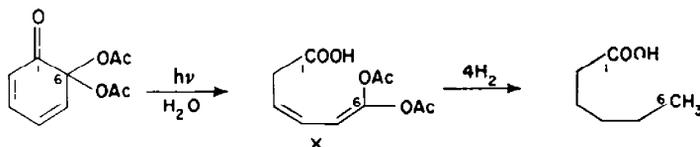
Im Falle einer unsymmetrischen Substitution an I dominiert *eine* Wanderungsrichtung. Eine Hypothese, die von Leitich an unserem Institut aufgestellt wurde und zu der gegenwärtig noch einige experimentelle Beweise beigebracht werden sollen, erklärt zwanglos die Entstehung der verschiedenen Dienon-Phenol-Umlagerungsprodukte von *o*-Chinolacetaten und *o*-Chinondiacetaten.

Es wurde bereits erwähnt, dass die bisherige Diskussion zur Voraussetzung hatte, dass durch Oxydation des Phenol-1- ^{14}C reines-1- ^{14}C entsteht. Die experimentellen Befunde fordern zwingend die Existenz einer symmetrischen Zwischenstufe auch im Falle des Vorliegens von Gemischen von 1- ^{14}C -, bzw. 2- ^{14}C -markiertem I, solange diese beiden Verbindungen *nicht* genau im Verhältnis 1:1 vorliegen. Nur im letztgenannten Fall müsste unabhängig von Wanderungsrichtung und Wanderungsmechanismus zwangsläufig ein "Mitte" 50%, "Rand" 50% markiertes Pyrogallol-triacetat entstehen. Die Möglichkeit, dass die Oxydation des Phenols-1- ^{14}C ein äquivalentes Gemisch der beiden C 1, bzw. C 2 markierten I liefern könnte, erschien zwar unwahrscheinlich, konnte aber nicht *a priori* ausgeschlossen werden.

Wir unterwarfen daher unser markiertes I der Photolyse nach Barton und Quinkert⁸ und erhielten eine Verbindung X, der wir in Analogie zu der von den genannten Autoren bei der Photolyse von II erhaltenen Verbindung die Struktur einer 6,6-Diacetoxy-hexa-3,5-diensäure (X) zuschreiben. X gab bei der Hydrierung Capronsäure (vgl. exp. Teil), deren C 1 dem C 1 von I entspricht.

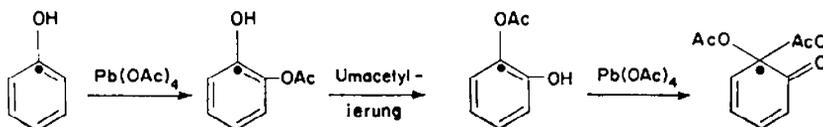
⁸ D. H. R. Barton und G. Quinkert, *J. Chem. Soc.* 1 (1960).

Die Lokalisierung der Aktivität erfolgte durch Schmidt'schen Abbau des Natriumsalzes der Capronsäure in Analogie zur Methode von Phares.⁹ Nach dem Abbau



wurde das n-Amylamin isoliert, in zwei Derivate überführt und die Aktivität jeweils am Bariumkarbonat nach einer Nassoxydation gemessen. Die Messungen ergaben am n-Amylamin-pikrat 11·700 dpm/mM und am n-Amyl-phenyl-thioharnstoff 12·350 dpm/mM, d.s. 4,6 bzw. 4·85% der molaren spezifischen Aktivität des Ausgangsmaterials (254·800 dpm/mM).

Neben I-1-¹⁴C enthielt unser Material also auch das 2-¹⁴C-Isomere im Ausmass von rund 5%. Daraus folgt, dass die früher gezogenen Schlüsse bezüglich des Mechanismus der Dienon-Phenol-Umlagerung in vollem Ausmass gültig sind. Die Bildung des I-2-¹⁴C erfolgt vermutlich auf folgendem Weg, wobei der Mechanismus der Oxydation ausser Betracht bleiben kann:



Dass das Brenzkatechin-monoacetat tatsächlich als Zwischenprodukt bei der Bildung von I aus Phenol auftritt, erscheint vor allem auf Grund der Befunde von Wessely und Kotlan,¹⁰ die I aus Brenzkatechin-monoacetat durch Pb(OAc)₄-Oxydation darstellen konnten, plausibel.

EXPERIMENTELLER TEIL

Ausgangsmaterial. Phenol-1-¹⁴C (Isotopenlaboratorium der Farbwerke Hoechst AG.) einer nominellen spezifischen Aktivität von 11·0 μC/mM wurde für Versuch 1 auf ca. 0,05 μC/mM, für Versuch 2 auf ca. 0,1 μC/mM verdünnt. Aus einer geringen Menge hiervon wurde jeweils Pikrinsäure hergestellt und für die genaue Aktivitätsbestimmung des Ausgangsmaterials herangezogen. Ein Brompikrinabbau¹¹ der Pikrinsäure konnte die Eindeutigkeit der Markierung sicherstellen. Im folgenden ist nur die Versuchsreihe 2 beschrieben.

Synthese und Umlagerung des 2,2-Diacetoxy-cyclohexa-3,5-dienons-1

2,2-Diacetoxy-cyclohexa-3,5-dienon-1 (I).¹² Phenol-1-¹⁴C (451·2 mg) und inaktives Phenol (52 g) wurden in Eisessig zu einem Gesamtvolumen von 100 ml gelöst und die Oxydation in zwei Teilen durchgeführt. Hierzu wurden jeweils 50 ml der Lösung zu einer gerührten Paste aus 400 g Pb(OAc)₄ und ca. 100 ml Eisessig zutropfen gelassen, wobei die Temp. durch Kühlung unter 50° gehalten wurde. Danach setzten wir 75 ml Wasser zu und fällten das Pb(OAc)₂ durch Zugabe von 1·5 l Äther. Animpfen mit Pb(OAc)₂ ist vorteilhaft. Nach dem Absaugen wurde der Niederschlag mehrmals mit Benzol (insgesamt 2 l) digeriert. Die vereinigten Filtrate dampften wir bei Wasserstrahlvakuum im Rotationsverdampfer bei maximal 70° Badtemp. ein; der Rückstand wurde mit 500 ml Äther versetzt, mit Seesand verrieben, filtriert und wiederholt mit Äther gewaschen. Die aus beiden Ansätzen erhaltenen Ätherlösungen wurden vereinigt und dann auf ca. 30 ml eingengt. Beim Stehen bei Raumtemp. und schliesslich im Kühlschrank kristallisierten 4,8 g rohes I aus. Dieses lieferte beim

⁹ E. F. Phares, *Arch. Biochem. Biophys.* **33**, 173 (1951).

¹⁰ F. Wessely und J. Kotlan, *Mh. Chem.* **84**, 291 (1953).

¹¹ S. Gatenbeck, *Acta Chem. Scand.* **12**, 1985 (1958).

¹² Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte in Anlehnung an die von W. Metlesics, E. Schinzel, H. Vilcsek und F. Wessely, *Mh. Chem.* **88**, 1069 (1957) gegebene Vorschrift.

Umkristallisieren aus Methanol (Aktivkohle) 3·41 g Reinsubstanz. Aus der Mutterlauge konnten durch Destillation im Kugelrohr (0·01 Torr, Badtemp. max. 160°) und Umkristallisation des Destillates aus Methanol weitere 0,68 g I gewonnen werden. Gesamtausbeute 4,09 g = 3,5% d.Th.

*Pyrogallol-triacetat.*¹ I (0,6 g) wurden langsam in ein Gemisch aus Acetanhydrid (5 ml) und BF₃-Äthylätherat (0·5 ml) eingetragen. Aus der Reaktionsmischung fiel alsbald das Pyrogallol-triacetat aus. Nach beendeter Zugabe von I erwärmen wir das Reaktionsgemisch bis zur klaren Lösung und kühlen dann auf 0° ab. Nach Absaugen und Waschen mit eiskalter, etwas mit Wasser versetzter Essigsäure wurden 416 mg Pyrogallol-triacetat vom Fp. 165–166° erhalten. Die Mutterlauge lieferte nach Zersetzung des überschüssigen Acetanhydrids mit Wasser, Ausschütteln mit CH₂Cl₂, Eindampfen der organischen Phase, Destillation des Rückstandes (Kugelrohr, 0·01 Torr, 140–180°, Badtemp.) und Umlösen des Destillates aus verd. Essigsäure weitere 59 mg Pyrogallol-triacetat mit einem Fp. von 164–165°. Gesamtausbeute: 475 mg = 66% d.Th.

Lokalisierung der Aktivität des Pyrogallol-triacetats

Pyrogallol. Pyrogallol-triacetat (467 mg) wurden mit 20%iger HCl (6 ml) in einem Bad von 130° 3 Stdn. unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach schonendem Abdampfen der Lösung erhielten wir 234 mg kristallisiertes Pyrogallol (praktisch quantitativ), welches in 2 ml H₂O aufgenommen wurde.

Purpurogallin. Die Oxydation des Pyrogallols erfolgte in einem mit Magnetrührer versehenen, dreifach tubulierten Rundkolben, durch den während der gesamten Reaktion langsam ein CO₂-freier Stickstoffstrom geleitet wurde. Zum Auffangen des entstehenden CO₂ und zur Fällung des BaCO₃ haben wir das von Schmid und Schmid¹³ angegebene Absorptionsgefäß verwendet, welches ein praktisch blindwertfreies Arbeiten gestattet. Nach Spülen der Apparatur mit N₂ und Beschicken des Absorptionsgefäßes mit Lauge wurden innerhalb von 20 Min. bei Zimmertemperatur 0·2 g NaJO₃ in 2·5 ml Wasser in die stark gerührte Pyrogallollösung getropft. Anschliessend wurde noch weitere 20 Min. bei 50° Badtemp. gerührt. Das BaCO₃ wurde in der üblichen Weise¹³ gefällt; Ausbeute: 143 mg = 78% d.Th. Das Purpurogallin wurde abgesaugt und reichlich mit Wasser gewaschen. Rohausbeute: 155 mg = 76% d.Th. Die weitere Reinigung erfolgte durch zweimalige Sublimation im "liegenden Rohr" (0·01 Torr, 230°). Von beiden Sublimationen wurde ein aliquoter Teil zur Aktivitätsmessung nass oxydiert; die spezifische Aktivität war konstant.

Darstellung und Hydrierung der 6,6-Diacetoxy-hexa-3,5-diensäure (X)

(a) *Versuche mit inaktivem Material:* 6,6-Diacetoxy-hexa-3,5-diensäure. I (800 ml) wurden in wassergesättigtem Äther (800 ml) gelöst und 4·5 Stdn. mittels einer Quarzlampe (Hannau S 300, Brenner 10 cm von der Gefäßwand entfernt) bestrahlt. Als Reaktionsgefäß diente ein Rundkolben aus Vulkanglas (Stölzle, Wien), der laufend mit Leitungswasser aus einer Brause gekühlt wurde. Durch das Reaktionsgefäß leiteten wir ständig einen mit alkalischer Pyrogallol-Lösung gewaschenen Stickstoffstrom. Nach Beendigung der Bestrahlung wurde die ätherische Lösung mit geglühtem MgSO₄ getrocknet, der Äther bei Raumtemp. und Wasserstrahlvakuum verdampft und der bisweilen kristallisierte Rückstand in wenig Diisopropyläther aufgenommen. Nach Anreiben und mehrstündigem Stehen bei –18° dekantierten wir die überstehende Lösung von den Kristallen, die mehrmals mit weiterem Diisopropyläther auf gleiche Weise gewaschen und schliesslich im Vakuum getrocknet wurden. Ausbeute: 0·52 g X, Fp. 84–88°. Das zur Analyse umgelöste Material (Diisopropyläther, Lösen bei Raumtemp, Kühlen auf –18°) zeigte den Fp. 86–88°. C₁₀H₁₂O₆: ber.: C 52·63 H 5·30; gef.: C 52·68, 52·53 H 5·54, 5·46%.

Hydrierung. X (0·519) wurden in Äthanol mit Pd-mohr als Katalysator hydriert. H₂-Aufnahme 2·84 Mol X. Der Katalysator wurde abfiltriert und das mit NaOH bei Raumtemp. gegen Phenolphthalein neutralisierte Filtrat eingedampft. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen, kongosauer gemacht und mit Äther extrahiert. Die Destillation des Rückstandes der Ätherlösung (Kugelrohr, 0·2 Torr, 110–130°) lieferte 86 mg Capronsäure (Äquivalentgewicht ber.: 116, gef.: 113; identifiziert als S-Benzylisothiuroniumsalz).

Der unter diesen Bedingungen nicht destillierbare Rückstand (230 mg, öe) verbrauchte bei der Titration gegen Phenolphthalein bei Raumtemp. 1·06 mVal Alkali, in der Hitze mit überschüssiger Lauge weitere 1·47 mVal Alkali. Oxydation der eingeengten alkalischen Titrationslösung mit überschüssigem KMnO₄ auf dem Wasserbad lieferte ein Gemisch von Dicarbonsäuren, dessen

¹³ H. Schmid und K. Schmid, *Helv. Chim. Acta* 36, 498 (1953).

Hauptkomponenten durch Papierelektrophorese nach Michl und Högenauer¹⁴ als Oxal-, Bernstein-, Glutar- und Adipinsäure identifiziert werden konnten. Es war nicht möglich, aus obigem schwer flüchtigen Rückstand eine definierte Reinsubstanz zu gewinnen. Oxydationsversuche mit KMnO_4 unter verschiedenen Bedingungen mit Material aus mehreren Hydrierungen (H_2 -Verbrauch jeweils rund 3 Mol pro Mol X) mit und ohne vorhergehende Abtrennung der Capronsäure lieferten stets die vorher angeführten vier Säuren neben mehreren anderen, meist in geringer Menge vorliegenden, schwer flüchtigen und nicht identifizierten Carbonsäuren. Direkte Titration einer aushydrierten Lösung ergab bei Raumtemp. gegen Phenolphthalein einen Verbrauch von ca. 2 mVal Lauge pro mMol des in die Hydrierung eingesetzten X; bei Anwendung von überschüssiger Lauge und Wasserbadtemp. den Verbrauch von einem weiteren mVal.

Aus diesen Befunden folgt, dass bei der Hydrierung von X Capronsäure (erfordert zu ihrer Bildung 4 Mole H_2 pro Mol X) und daneben vermutlich ein Gemisch von Monoacetoxyacpronsäuren (erfordern 3 Mole H_2 je Mol X) und Diacetoxyacpronsäuren (erfordern 2 Mole H_2 je Mol X) entstehen, ferner selbstverständlich auch Essigsäure. Orientierende Versuche mit der von Barton und Quinkert⁸ beschriebenen 6,6-Diacetoxy-4-methyl-hexa-3,5-diensäure ergaben ein ähnliches Gemisch an Hydrierungsprodukten, darunter auch Methylcapronsäure. Für den weiteren Abbau kam nur die Capronsäure in Frage, da sie als einzige rein isolierbar war. Deshalb beschränkten wir uns bei den Versuchen mit aktivem Material auf die Gewinnung dieser Säure.

Versuche mit aktivem Material

(b) *Lokalisierung der Aktivität im 2,2-Diacetoxy-cyclohexa-3,5-dienon-1 (I): Capronsäure.* Aktives I (1.83 g) wurde in zwei Teilen, wie vorstehend beschrieben, photolysiert, X aber nicht rein isoliert, sondern nach Abdampfen des Äthers sofort hydriert. Verbrauch: 576 ml H_2 . Die vom Katalysator befreite Lösung wurde mit 30 ml 1n NaOH versetzt, eingedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen, 25 ml 10%ige H_2SO_4 zugegeben und wasserdampfdestilliert. Wir fingen 50 ml Destillat auf, da in vorhergehenden Versuchen festgestellt worden war, dass unter den verwendeten Bedingungen diese Destillatmenge zwar praktisch die gesamte Capronsäure, aber nur ca. die Hälfte der zu erwartenden Essigsäure enthält. Das Destillat wurde zweimal mit je 50 ml Äther ausgeschüttelt und die vereinigten Ätherlösungen sechsmal mit je 25 ml Wasser gewaschen (Verteilungskoeffizient Wasser/Äther für Essigsäure: 2,1). Die verbliebene ätherische Phase wurde mit MgSO_4 getrocknet, der Äther über eine Kolonne abdestilliert und der Rückstand im Kugelrohr destilliert. Bei 15 Torr ging bis 90° Badtemp ein geringer Vorlauf über, der verworfen wurde. Bis 110° Badtemp. erhielten wir 294 mg (= 29% d.Th. bezogen auf I) Capronsäure, die mit NaOH gegen Phenolphthalein titriert das Äquivalentgewicht 118 zeigten. Die Titrationslösung wurde eingedampft und das Natriumcaproat einem Schmidt'schen Abbau unterworfen.

Abbau der Capronsäure. Das Natriumcaproat wurde in zwei parallelen Ansätzen nach der Methode von Phares⁹ abgebaut und aus dem sauren Reaktionsgemisch jeweils n-Amylamin isoliert. Im ersten Versuch stellten wir das Pikrat her, welches nach Umkristallisieren aus Äthanol einen Fp. von 143° besass. Aus dem zweiten Ansatz wurde durch Umsetzung mit Phenylsenfölder der n-Amyl-phenylthioharnstoff erhalten, welcher nach Sublimation (0.01 Torr, 200°) einen Fp. von 69° zeigte. Beide Derivate wurden zur Aktivitätsmessung nass oxydiert.

Aktivitätsmessungen. Sämtliche Aktivitätsmessungen wurden mit einem Geiger-Müller-Fensterzählrohr an BaCO_3 in unendlicher Schichtdicke vorgenommen.

Den Farbwerken Hoechst AG. danken wir für die Überlassung des Phenol-1-¹⁴C und den Bayerwerken für Chemikalien und sonstige Hilfe.

¹⁴ H. Michl und G. Högenauer, *J. Chromat.* 2. 380 (1959).