

DIENON-PHENOL-UMLAGERUNG VON CHINOLEN—II*

BEITRAG ZUR KLÄRUNG DES REAKTIONSMCHANISMUS

W. METLESICS, F. WESSELY† und H. BUDZIKIEWICZ

II, Chemisches Institut der Universität Wien

(Received 26 December 1958)

Zusammenfassung—Es werden Umlagerungen von *o*- und *p*-Chinolacetaten und von *p*-Chinolen unter den Bedingungen der Thieleschen Reaktion beschrieben. Zur Klärung des Reaktionsmechanismus wurden auch Umlagerungen in Diacetylsulfid durchgeführt.

Der Dualismus im Reaktionsverhalten zwischen *p*-Chinolen und *p*-Chinolacetaten wird ausführlich diskutiert.

Die Ergebnisse der Säureeinwirkung auf *p*-Toluchinol und dessen Acetat sind mit unseren Vorstellungen über den Ablauf der anderen hier behandelten Reaktionen im Einklang.

Abstract—Rearrangements of *o*- and *p*-quinol-acetates and of *p*-quinols under conditions of the Thiele-reaction are described. To investigate the mechanism of these reactions rearrangements have also been carried out in diacetyl-sulphide.

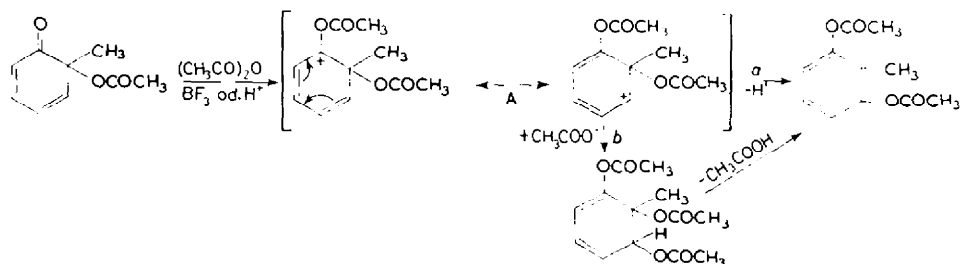
The differences between the reactions of *p*-quinols and *p*-quinol-acetates are being discussed in some detail.

The results of action of acids upon *p*-toluquinol and its acetate are in accordance with our conceptions on the course of other reactions mentioned in this paper.

1. Mechanismus der Dienon-Phenol-Umlagerung bei Chinolacetaten

WITKOP hat als erster in einer vorläufigen Notiz,¹ der Jahre später die ausführliche Arbeit gefolgt ist,² u.a. Versuche über die "Thiele"-Reaktion an *p*-Chinolacetaten und einen Mechanismus hiezu veröffentlicht. Die Ergebnisse, die wir³ bei dieser Reaktion an *o*-Chinolacetaten erhalten hatten, liessen sich in gleicher Weise deuten.

Das Wesen der Reaktion, die als Dienon-Phenol-Umlagerung zu bezeichnen ist, lässt sich am Beispiel des 2-Methyl-*o*-chinolacetates folgendermassen schematisch darstellen:



Aus dem durch Addition einer Antibase (=Lewis-Säure), z.B. des Acetyliumions

* Als I. Mitteilung zählen wir die früher als Untersuchungen über Chinole IV bezeichnete Arbeit *Mh. Chem.* **85**, 637 (1954).

† Herrn Prof. P. Karrer zum 70. Geburtstag in Verehrung gewidmet.

¹ B. Witkop und S. Goodwin, *Experientia* **8**, 377 (1952).

² S. Goodwin und B. Witkop, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 179 (1957).

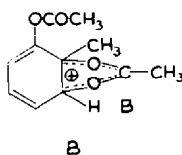
³ F. Wessely und W. Metlesics, *Mh. Chem.* **85**, 637 (1954).

CH_3CO^+ , an das Carbonyl-Sauerstoffatom entstandenen mesomeren Kation A kann das aromatische Reaktionsprodukt auf zwei Arten entstehen:

(1) *Reaktion a*: Durch eine interne Wanderung des Acetatrestes des Chinolacetates an das positivierte C-Atom und Abspaltung eines Protons,

(2) *Reaktion b*: Der Acetatrest wird aus dem Lösungsmittel Acetanhydrid aufgenommen. Der aromatische Zustand würde in diesem Fall durch Abspaltung von Essigsäure hergestellt werden.

Witkop gibt der ersten Möglichkeit den Vorzug, die er entsprechend den vor allem von Winstein⁴ und Ingold⁵ entwickelten Vorstellungen mit einem "verbrückten Kation" B formuliert:

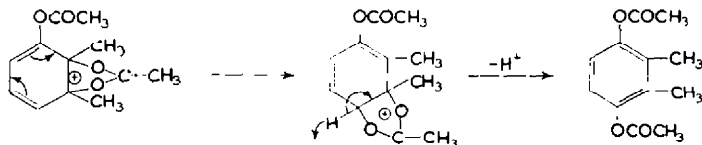


Witkop stützt seine Formulierung auf das experimentelle Ergebnis, dass bei der Einwirkung von BF_3 -Ätherat auf 4-Methyl-*p*-chinolacetat das Kresorcin-2-acetat entsteht.

Wir haben versucht, auf einem anderen Weg die Möglichkeit einer externen Addition eines Acetations entsprechend b zu prüfen. In einer früheren Arbeit hat einer von uns gezeigt,⁶ dass Diacetylsulfid bei der Einwirkung auf Hydroxyverbindungen und Chinone sich analog wie das Acetanhydrid verhält, d.h. unter geeigneten Bedingungen in Form der Ionen CH_3CO^+ und CH_3COS^- reagiert.

Lässt man nun Diacetylsulfid bei Gegenwart von BF_3 auf 2-Methyl-*o*-chinolacetat und 4-Methyl-*p*-chinolacetat einwirken, so erhält man kein Thiophenol, sondern nur die gleichen Acetoxyverbindungen in praktisch der gleichen Ausbeute wie bei der Reaktion mit Acetanhydrid. Damit ist also ein weiterer experimenteller Hinweis dafür erbracht, dass der zweite Acetoxyrest nicht aus dem Lösungsmittel Acetanhydrid aufgenommen wird. Es gilt also für diese beiden Chinolacetate nicht der Weg b, denn sonst wäre die Bildung eines Thiophenols zu erwarten, vorausgesetzt, dass die externe Addition eines Acetoxyrestes nicht rascher erfolgt als die eines Thioacetations (CH_3COS^-).

Etwas anders als bei den beiden oben angeführten Chinolacetaten liegen aber schon die Verhältnisse beim 2:3-Dimethyl-*o*-chinolacetat. Bei der Umlagerung in Acetanhydrid³ war als Hauptprodukt (85%) 2:3-Dimethylhydrochinondiacetat erhalten worden. Der Acetatrest ist also an das β -ständige C-Atom getreten. Diese 1:3-Wanderung forderte, wenn man die interne Verschiebung des Acetatrestes über ein verbrücktes Kation vom Typus B erklären wollte, eine zweimalige Wiederholung dieses Vorganges:

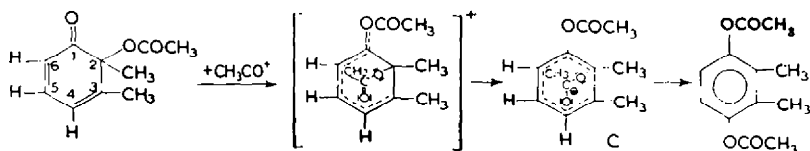


⁴ S. Winstein und R. E. Buckles, *J. Amer. Chem. Soc.* **65**, 613 (1943).

⁵ C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*. Cornell Univ. Press, N.Y. (1953).

⁶ W. Metlesics, *Mh. Chem.* **88**, 804 (1957).

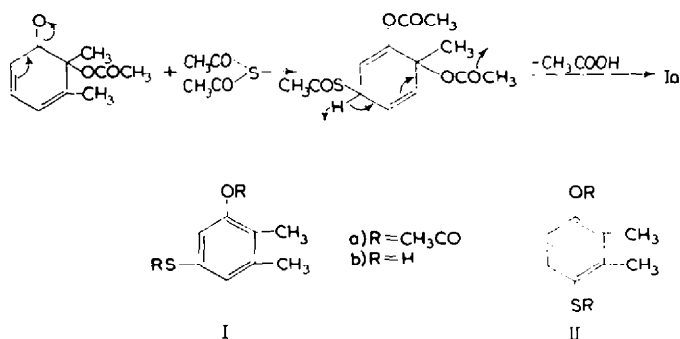
Wie man durch räumliche Betrachtungen erkennen kann, ist diese 1:3-Wanderung auch durch eine "direkte" Übertragung der Acetoxygruppe an das β -C-Atom möglich, so wie es die unten stehende Formulierung verdeutlichen soll. Das Wesentliche ist die Ausbildung eines Übergangszustandes C, in dem die gelockerten, bzw. noch nicht hergestellten Bindungen zwischen den O-Atomen des Acetoxyrestes und den C-Atomen 2 und 4 durch die punktierte Linie symbolisiert sind. Bei der Allylumlagerung ist diese 1:3-Wanderung experimentell bewiesen worden.⁷



Die Herstellung der Bindung mit dem C-Atom 4 ist durch den mit der Abspaltung eines Protons verbundenen Energieabfall zum aromatischen System bedingt.

Wenn die Herstellung dieses Übergangszustandes C eine grössere Aktivierungsenthalpie erfordert als für die Bildung des verbrückten Kations B bei einer 1:2-Wanderung nötig ist, so muss die Reaktion zum Hydrochinondiacetat langsamer erfolgen als die Bildung des 2:6-Diacetoxytoluols aus dem 2-Methyl-o-chinolacetat. Tatsächlich haben wir bei der Umlagerung dieses Chinolacetates auch eine geringe Menge Toluhydrochinondiacetat³ erhalten.

Ferner haben wir gefunden, dass beim 2:3-Dimethyl-o-chinolacetat mit Diacetylsulfid neben der internen Acetatwanderung auch eine externe Addition eines CH_3COS^- -Ions als Konkurrenzreaktion eintritt, die zur Bildung des Diacetates eines Dimethylhydroxythiophenols (11% Ausbeute) führt. Dies "externe" Additionsreaktion sollte, so wie es bei der Thieleacetylierung von *p*-Chinonen formuliert wird, dem Mechanismus einer 1:4-Addition folgen:



Dem ebenerwähnten Hydroxythiophenoldiacetat müsste also die Formel Ia zukommen. Das wird durch die IR-Untersuchung des freien Hydroxythiophenols bestätigt.

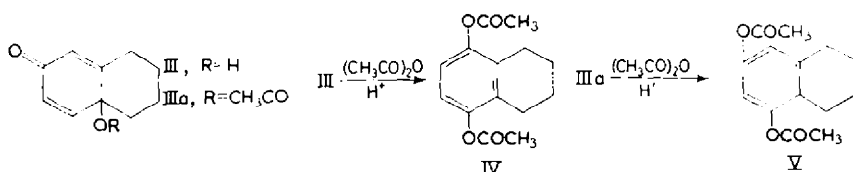
Das IR-Spektrum von Ib zeigt eine starke Bande bei 885 cm^{-1} , die für einen 1:2:3:5-tetrasubstituierten Benzolring spricht. Zum Vergleich zeigt ein nach der

⁷ K. Schmid, W. Haegle und H. Schmid, *Experientia* **9**, 414 (1953); E. N. Marrell und R. Terolpishi, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 6165 (1954).

Vorschrift von Karrer⁸ durch Reduktion von 1-Hydroxy-2:3-dimethylbenzolsulfonsäure-(4)⁹ hergestelltes Hydroxythiophenol IIb eine Bande bei 795 cm^{-1} entsprechend einem 1:2:3:4-tetrasubstituierten Benzolring. Weder Ib noch IIB zeigt eine intramolekulare Brückenbindung zwischen OH und SH, wie dies bei Monothiobrenzkatechin der Fall ist, woraus folgt, dass Ib kein Thiobrenzkatechinderivat darstellt.

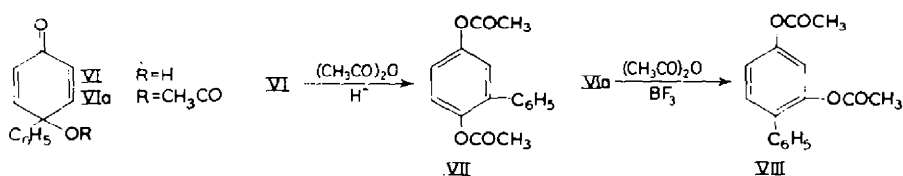
2. Unterschied im Reaktionsverhalten zwischen p-Chinol und p-Chinolacetat

Es ist eine experimentell bewiesene Tatsache, dass die Dienon-Phenol-Umlagerung zu verschiedenen Produkten führt, je nachdem, ob als Ausgangsmaterial die Chinolacetate oder die freien Chinole verwendet werden. So hatte schon Asahina¹⁰ aus dem Tetralylchinol III das 1:2-Diacetoxyderivat IV erhalten, während Witkop² aus dem Acetat IIIa unter den gleichen Reaktionsbedingungen das Resorcinderivat V erhielt:*

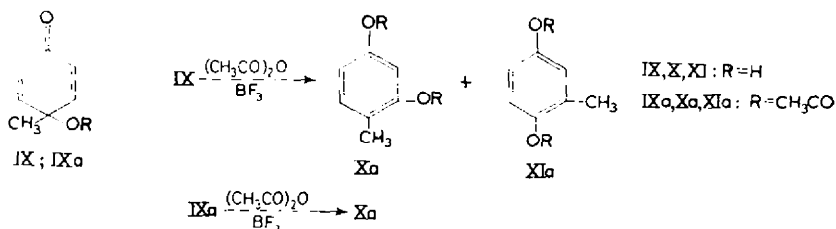


In letzter Zeit haben Gold und Schwenk¹¹ am 10ξ-Hydroxy-1:4-östradien-3:17-dion und dessen Acetat den gleichen Dualismus beobachtet.

Abe¹² hat aus VI bei der Einwirkung von Acetanhydrid-Schwefelsäure VII erhalten, während wir feststellen konnten, dass aus dem Acetat VIa das Diacetat des Phenylresorcins VIII neben sehr wenig von VII entsteht.



Wir haben ferner nochmals die Einwirkung von Acetanhydrid-BF₃ auf IX bzw. IXa untersucht und dabei festgestellt, dass aus letzterem als einziges Reaktionsprodukt Kresorcindiacetat (Xa) entsteht. Aus IX entstand aber nicht ausschliesslich diese Verbindung (Xa), sondern auch in einer Menge von ca. 20% das Diacetat des Toluhydrochinons (XIa).



* Diese Angaben sind in³ unrichtig zitiert.

⁸ P. Karrer und P. Leiser, *Helv. Chim. Acta* **27**, 678 (1944).

⁹ H. Brückner, *Z. Analyt. Chem.* **75**, 289 (1928).

¹⁰ Y. Asahina und T. Momose, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **71**, 1421 (1938).

¹¹ A. M. Gold und E. Schwenk, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 5683 (1958).

¹² Y. Abe, *Bull. Chem. Soc. Japan* **18**, 93 (1943); *Chem. Abstr.* **41**, 4468d (1947).

Schon Witkop hat diesen Dualismus zwischen Chinolen und Chinolacetaten zu erklären versucht und führt die Tatsache, dass einerseits aus III das Diacetylderivat IV entsteht, andererseits aus IX Kresorcindiacetat, auf eine Konkurrenz zweier Reaktionen zurück: "possibly the hydroxyl group of III is more hindered than that of IX and does not become acetylated before the rearrangement."

Es hängt, wenn man die Verhältnisse ausführlich diskutiert, die Art der gebildeten Reaktionsprodukte von der relativen Geschwindigkeit folgender Reaktionen ab:

(1) Acetylierung der freien tertiären OH-Gruppe des Chinols, der die Dienon-Phenol-Umlagerung des Chinolacetates ohne externe Addition einer Acetoxygruppe folgt,

(2) Dienon-Phenol-Umlagerung des Chinols unter Wanderung des Alkyl- bzw. Arylrestes ohne externe Addition einer Acetoxygruppe und

(3) Externe Addition der Acetoxygruppe an

(a) das aus dem Chinol oder

(b) dem Chinolacetat

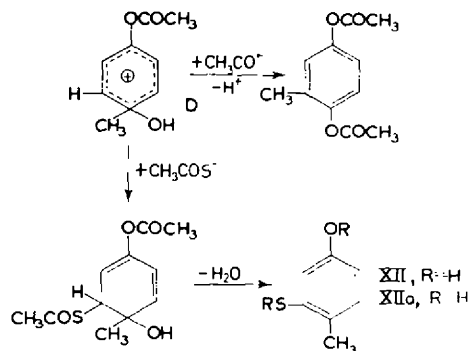
durch Addition von CH_3CO^+ entstehende Kation.

Wenn z.B. bei einem Chinol die Reaktion (1) wesentlich rascher verläuft als die Reaktion (2) und (3), so muss man die gleichen Reaktionsprodukte wie bei der Dienon-Phenol-Umlagerung des entsprechenden Chinolacetates erwarten. Das ist der Fall beim Mesityl-*p*-chinol; an monomeren Reaktionsprodukten konnte nur das Mesorcindiacetat gefunden werden.

Konkurriert jedoch die Geschwindigkeit der Reaktion (2) mit der von (1), so ist mit anderen Reaktionsprodukten zu rechnen, vor allem solchen, bei welchen der Kohlenstoffrest wandert, der an das gleiche C-Atom gebunden ist, wie die tertiäre OH-Gruppe. Da keine Messungen über die Geschwindigkeiten der einzelnen Reaktionen vorliegen, kann man heute nur durch Untersuchung der Reaktionsprodukte jene relativ zu einander abschätzen. Besonders interessierte es, ob die Reaktion (3) überhaupt in Betracht zu ziehen ist.

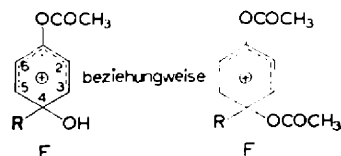
Auch hier haben wir versucht, mit Hilfe des Diacetylsulfides einen Beitrag zur Entscheidung dieser Frage zu liefern: Die Bildung des Kresorcindiacetates Xa aus 4-Methyl-*p*-chinol bei der Dienon-Phenol-Umlagerung in Acetanhydrid könnte damit erklärt werden, dass man primär Acetylierung der tertiären OH-Gruppe zum 4-Methyl-*p*-chinolacetat annimmt (Reaktion 1), das sich, wie die Umlagerung des 4-Methyl-*p*-chinolacetates gezeigt hat, quantitativ zu Xa umlagert. Stimmt diese Annahme, dann dürften bei der gleichen Reaktion in Diacetylsulfid keine acetylierten Thiophenole entstehen (s.S. 346). Das ist aber nicht der Fall. Lässt man nämlich auf das 4-Methyl-*p*-chinol IX Diacetylsulfid bei Gegenwart von BF_3 einwirken, so findet man zusätzlich zu X und XI eine Verbindung der Konstitution XIIa.

Die Bildung dieser Verbindung ist nur so zu erklären, dass an das Kation D eine externe Addition einer nukleophilen Partikel entsprechend Reaktion (3a) möglich ist, und dass die Additionsgeschwindigkeit des Anions konkurriert mit der internen Wanderung des Alkylrestes. Man ist also nicht gezwungen, z.B. für die Bildung des Kresorcindiacetates aus *p*-Toluchinol bei der Umlagerung in Acetanhydrid nur eine vorherige Acetylierung der tertiären OH-Gruppe anzunehmen, der dann die interne Wanderung des Acetatrestes folgt, sondern es kann das Kresorcindiacetat auch durch Addition eines externen Acetations an das Kation D entsprechend der Reaktion (3a) entstehen.



Wenn aus einem Chinol bei der Dienon-Phenol-Umlagerung nicht das aus dem entsprechenden Chinolacetat entstehende Umwandlungsprodukt gefunden wird—wie das beim 4-Phenyl-*p*-chinol der Fall ist (s.o.)—, so kann dies dadurch bedingt sein, dass die interne Wanderung des an das C-Atom 4 gebundenen Restes entsprechend der Reaktion 2 sehr rasch gegenüber der externen Addition des Acetations oder der Acetylierung der tertiären OH-Gruppe erfolgt. Dafür spricht, dass beim 4-Phenyl-*p*-chinol ausschliesslich das Hydrochinonderivat gefunden worden ist, beim 4-Methyl-*p*-chinol hingegen nur etwa 20% des Hydrochinons neben dem entsprechenden Resorcinderivat als Hauptprodukt. Es müsste also der Phenylrest bedeutend leichter wandern als der Methylrest

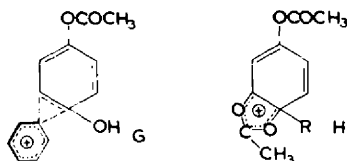
Dieses Verhalten der *p*-Chinole kann folgendermassen verstanden werden: Bei der Dienon-Phenol-Umlagerung handelt es sich in der zweiten Phase der Reaktion um eine nukleophile Substitutionsreaktion der Kationen



In diesen beiden Kationen sind die π -Elektronen unter dem Einfluss der Substituenten (und eventuellen Nachbarn) polarisiert. Die Stelle der geringsten Elektronendichte und damit die Stelle des Eintritts eines Anions wird von der Fähigkeit der Substituenten R, OH und OCOCH₃ und ev. von dem nukleophilen Reagens abhängen, an einem C-Atom ein elektrophiles Zentrum entstehen zu lassen. Trägt das C-Atom 4 einen Phenylrest, so kann man auf Grund der Ergebnisse von Ingold⁵ bzw. Winstein⁴ die Bildung von Kationen des Typus G und damit aus E (R = C₆H₅) die Bildung von Phenylhydrochinondiacetat erklären. Die gleichen Überlegungen gelten für die Wanderung der Acetoxygruppe (F → H). Beim 4-Phenyl-*p*-chinol erfolgt also die Wanderung des Phenylrestes rascher als die Acetylierung der tertiären OH-Gruppe. Aus dem Kation F entsteht quantitativ Kresorcindiacetat, wenn R = CH₃ ist, aber neben VIII auch etwas VII bei R = C₆H₅, weil die Wanderungsgeschwindigkeit des Phenylrestes wesentlich grösser als die der Methylgruppe im Kation F und der der Acetoxygruppe vergleichbar ist. Aus dem 4-Methyl-*p*-chinol entsteht in der Hauptmenge Kresorcindiacetat, weil

(1) die Acetylierung der tertiären OH-Gruppe in E ($R = CH_3$) rascher erfolgt als beim 4-Phenyl-*p*-chinol und weil

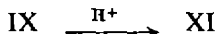
(2) wegen des schwächeren Nachbargruppeneffektes der CH_3 -Gruppe¹³ die Ausbildung eines verbrückten Kations wesentlich langsamer erfolgen wird als bei der Phenylgruppe.



Über die Dienon-Phenol-Umlagerung der *o*-Chinole, die ein aus den bisherigen Versuchsergebnissen nicht erklärbares Verhalten zeigen, wird in einer gesonderten Arbeit berichtet werden.

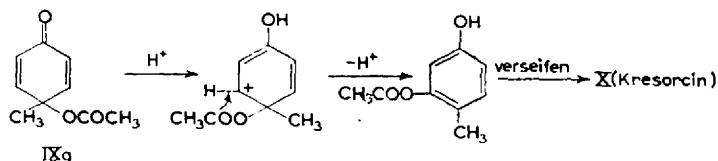
3. Dienon-Phenol-Umlagerung unter Säurekatalyse

p-Chinole und ihre Acetate ergeben auch bei der Einwirkung von Säuren verschiedene Reaktionsprodukte. Die von uns erhaltenen Ergebnisse entsprechen den oben entwickelten Vorstellungen über die Umlagerung der *p*-chinoliden Verbindungen. Behandelt man nämlich 4-Methyl-*p*-chinolacetat IXa mit 5proz. methanolischer Schwefelsäure, so erhält man neben dem Hauptprodukt Kresorcin (X) Toluhydrochinon XI in kleiner Menge, während aus dem freien Chinol IX reines Toluhydrochinon XI entsteht.

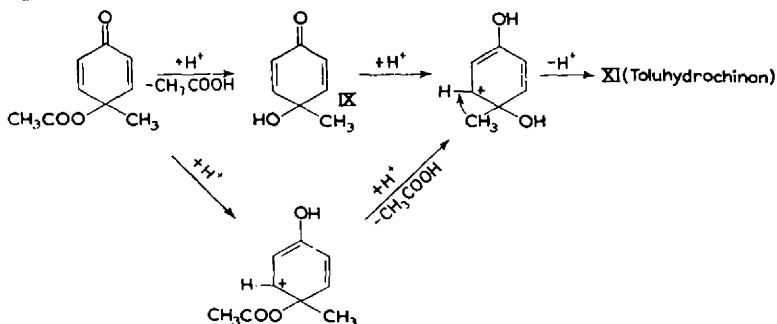


Auch diese Ergebnisse lassen sich durch die Konkurrenz zweier möglicher Reaktionen erklären:

(1) Interne Acetatwanderung, der die Verseifung des intermediär gebildeten Kresorcinmonoacetates folgt:



(2) Verseifung des Chinolacetates zum freien Chinol und anschließende interne Methylwanderung oder Verseifung des primär gebildeten Kations mit anschließender Methylwanderung:



¹³ W. Lwowksi, Z. Angew. Chem. 70, 493 (1958).

Aus obigem Reaktionsschema folgt auch, dass IX bei der Behandlung mit Säuren quantitativ XI ergeben muss.

Abschliessend gibt Tabelle 1 eine Zusammenstellung der durchgeführten Umlagerungen und der erhaltenen Reaktionsprodukte. Reaktion α bedeutet Thieleacetylierung mit Acetanhydrid, Reaktion β desgleichen mit Diacetylsulfid, Reaktion γ Umlagerung unter Säure- bzw. BF_3 -Katalyse.

TABELLE 1

Ausgangsstoff	Reaktion	Reaktionsprodukte	Bemerkungen
2-Methyl- <i>o</i> -chinolacetat ¹⁴	α	2:6-Dihydroxytoluol (85%) + Toluhydrochinon (Spur)	3, a
	β	wie bei Reaktion α	a
2:3-Dimethyl- <i>o</i> -chinolacetat ¹⁵	α	2:3-Xylohydrochinon	3
	β	wie bei Reaktion α + wenig I	
2:6-Dimethyl- <i>o</i> -chinolacetat ¹⁶	α	2:4-Dimethylresorcin	a
4-Methyl- <i>p</i> -chinolacetat	α	Kresorcin	a, vergl. 2
	β	wie Reaktion α	a
	γ	Kresorcin (Hptmenge) + Toluhydrochinon	a, vergl. 2
4-Methyl- <i>p</i> -chinol	α	Kresorcin (80%) – Toluhydrochinon (20%)	a, b vergl. 2
	β	wie bei Reaktion α + 30% XII	a
	γ	Toluhydrochinon	a
Mesityl- <i>p</i> -chinolacetat	α	Mesorcindiacetat – $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_6$	vergl. 3
Mesityl- <i>p</i> -chinol	α	wie bei dem Chinolacetat	a
4-Phenyl- <i>p</i> -chinolacetat	α	2:4-Dihydroxydiphenyl (82%) 2:5-Dihydroxydiphenyl (Spur)	a
4-Phenyl- <i>p</i> -chinol	α	2:5-Dihydroxydiphenyl	11

a—Papierchromatographisch untersucht. b—Mengenverhältnis durch Schmelzdiagramm bestimmt.

EXPERIMENTELLER TEIL

A. Allgemeines

Dienon-Phenol-Umlagerung

Wenn nicht anders angegeben, setzten wir unter Rühren 0,15 g der fein gepulverten Chinolverbindung zu einem Gemisch von 1,5 ml Acetanhydrid bzw. Diacetylsulfid und drei Tropfen Borfluoridmethylätherat portionenweise unter eventueller Kühlung zu und liessen das Reaktionsgemisch 2 Std. bei Zimmertemperatur stehen. Bei den Umlagerungen in Acetanhydrid wurde das Reaktionsgemisch hierauf in Wasser gegossen und so über Nacht sich selbst überlassen. Die ausgefallenen Produkte filtrierten wir ab oder nahmen sie, wenn ölig, in Äther auf, um sie nach Entsäuern und Trocknen des Äthers durch Destillation zu reinigen. Bei Umlagerung in Diacetylsulfid wurde das Reaktionsprodukt sofort in Äther aufgenommen, dieser mit Bicarbonatlösung ausgeschüttelt und getrocknet. Die leichtflüchtigen Anteile (Lösungsmittel und überschüssiges

¹⁴ W. Metlesics, E. Schinzel, H. Viltsek, F. Wessely und *Mh. Chem.* **88**, 1069 (1957).

¹⁵ F. Wessely, J. Kotlan und W. Metlesics, *Mh. Chem.* **85**, 69 (1954).

¹⁶ G. W. K. Cavill, E. R. Cole, P. T. Gilham und D. J. McHugh, *J. Chem. Soc.* 2785 (1954).

Diacetylsulfid) wurden im Wasserstrahlvakuum bei 120° Badtemperatur entfernt, der Rückstand bei 0,1 Torr destilliert. Die weitere Aufarbeitung erfolgte, wie unten angegeben.

Verseifung der acetylierten Phenole. Verseift wurde mit Methanol-10proz. H_2SO_4 1 : 1 im Stickstoffstrom 4–6 Std. Nach Abdestillieren des Methanols im Vakuum wurde mit Äther ausgeschüttelt, die Ätherlösung entsäuert und getrocknet, der Äther abgedampft und der Rückstand bei 0,1 Torr im Kugelrohr destilliert.

Papierchromatographie der Phenole. Wir liessen die Substanzen mit der oberen Phase eines Gemisches von Benzol, Eisessig und Wasser im Verh. 4 : 1 : 5 absteigend laufen. Nach dem Trocknen des Papiers wurde mit einer wässrig-alkoholischen Lösung von diazotierter Sulfanilsäure besprüht und anschliessend mit Ammoniak geräuchert.

Abtrennung der Thiophenole. Das nach dem Verseifen durch Destillation gereinigte Phenolgemisch wurde in Äthanol gelöst und zu dieser Lösung $HgCl_2$ in 5proz. wässriger Lösung im Überschuss zugesetzt. Der gelblichweisse Niederschlag wurde abgesaugt und mit konz. HCl in der Kälte zersetzt. Das so freigesetzte Thiophenol wurde in Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit Wasser und Bicarbonatlösung ausgeschüttelt, der Äther abgedampft und der Rückstand bei 0,1 Torr destilliert. Die so erhaltenen Kristalle wurden aus Petroläther umgelöst.

B. Spezielles

1. Umlagerungen in Diacetylsulfid

(a) *2-Methyl-o-chinolacetat.* Nach dem Verseifen erhielten wir Kristalle, die nach Umlösen aus Benzol bei 119–121° schmolzen: 2:6-Dihydroxytoluol. In den Mutterlaugen konnte papierchromatographisch noch Toluhydrochinon nachgewiesen werden, hingegen ergaben sie keine Hg -Fällung.

(b) *2:3-Dimethyl-o-chinolacetat.* Nach der Destillation des Reaktionsproduktes konnte durch Umlösen aus Äther reines 2:3-Dimethylhydrochinondiacetat erhalten werden. Die Mutterlaugen wurden verseift und durch Hg -Fällung das Thiophenol I erhalten (11% d. Th.). Schmp. 88–89°.

$C_8H_{10}OS$ Ber. C, 62,3 H, 6,5 S, 20,7

Gef. C, 62,0 H, 6,3 S, 19,9

Zum Vergleich der IR-Spektren wurde II aus 2:3-Dimethylphenolsulfonsäure-(4)⁹ in Analogie zur Vorschrift von Karrer⁸ durch Reduktion des Säurechlorides dargestellt. Schmp. 106°

$C_8H_{10}OS$ ber. S, 20,7 gef. S, 20,7

(c) *4-Methyl-p-chinolacetat.* Das Umlagerungsprodukt wurde, wie angegeben, verseift. Das Papierchromatogramm zeigte nur einen Fleck von Kresorcin, Hg -Fällung konnte keine beobachtet werden.

(d) *4-Methyl-p-chinol.* Das Papierchromatogramm des verseiften Umlagerungsproduktes zeigte 3 Flecken, von denen 2 als Kresorcin und Methylhydrochinon identifiziert werden konnten. Durch Hg -Fällung wurde in 30 Proz. Ausbeute ein Hydroxythiophenol vom Schmp. 47–49° (XII) isoliert.

C_7H_8OS Ber. C, 60,0 H, 5,8 S, 22,8

Gef. C, 60,6 H, 6,0 S, 23,4

Die Darstellung einer Vergleichssubstanz erfolgte durch Spalten des von Shah¹⁷ dargestellten 2-Merkapto-4-methoxytoluols durch dreistündiges Kochen mit 10proz. HBr und Reinigung über das Hg -Salz. Von der von den Autoren angegebenen Synthese wichen wir bei der Darstellung der 4-Aminotoluolsulfonsäure-(2) ab, die wir durch Verseifen mit 10proz. $NaOH$ und Äthanol im Verh. 1:1 des nach der Vorschrift von Johnson und Smiles¹⁸ erhaltenen 4-Acetaminotoluolsulfonsäurechlorides-(2) darstellten. Das Vergleichspräparat und XII erwiesen sich durch Mischschmp. und Papierchromatogramm als identisch.

2. Umlagerungen in Acetanhydrid

(a) *2:6-Dimethyl-o-chinolacetat.* Nach der entsprechenden Aufarbeitung erhielten wir 2:4-Dimethylresorcin (Schmp. und Mischschmp. 110–111°). Das Umlagerungsprodukt erwies sich als papierchromatographisch einheitlich.

¹⁷ M. S. Shah, C. T. Bhatt, und D. D. Kanga, *J. Chem. Soc.* 1375 (1933).

¹⁸ R. N. Johnson und S. Smiles, *J. Chem. Soc.* 2384 (1923).

(b) *Mesityl-p-chinolacetat*. Bei der entsprechenden Aufarbeitung wurden dieselben Reaktionsprodukte erhalten, die sich beim *Mesityl-o-chinolacetat* ergeben hatten,⁹ nämlich Mesorcindiacetat (60%) und das Triacetat eines bisher nicht aufgeklärten Phenols $C_{18}H_{12}O_6$ (20%).

(c) *Mesityl-p-chinol*. Nach entsprechender Aufarbeitung konnten nur die unter (b) genannten Reaktionsprodukte nachgewiesen werden. Bei der papierchromatographischen Untersuchung der Verseifungsprodukte zeigte sich kein von Trimethylhydrochinon herrührender Fleck.

(d) *4-Methyl-p-chinolacetat*. Das Papierchromatogramm des verseiften Umlagerungsproduktes zeigte nur einen Fleck von Kresorcin.

(e) *4-Methyl-p-chinol*. Bei der papierchromatographischen Untersuchung des verseiften Reaktionsproduktes zeigten sich Flecken von Kresorcin und Methylhydrochinon. Das Verseifungsprodukt zeigte nach einmaligem Umlösen aus Benzol ein Schmelzintervall,¹⁰ das etwa einem Mischungsverhältnis Kresorcin zu Toluhydrochinon 4 : 1 entspricht.

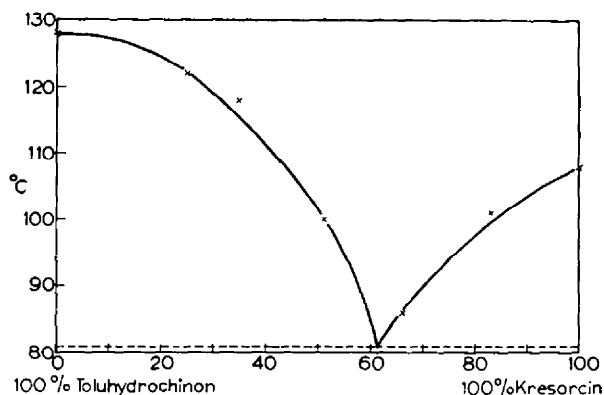


FIG. 1.

(f) *4-Phenyl-p-chinolacetat*. Aus dem verseiften Umlagerungsprodukt konnte in 82proz. Ausbeute 2:4-Dihydroxydiphenyl erhalten werden, das durch Mischschmp. und Papierchromatogramm mit einem nach der Vorschrift von Smith¹⁰ hergestellten Präparat identifiziert werden konnte. Das Papierchromatogramm der Mutterlaugen zeigte einen zweiten Fleck, der nach R_f -Wert und Farbreaktion dem Phenylhydrochinon entspricht.

Bei *4-Phenyl-p-chinolacetat* und *4-Methyl-p-chinol* erfolgte zur Kontrolle die Umlagerung unter H^+ -Katalyse. Die Ergebnisse waren die gleichen wie bei Verwendung von BF_3 .

3. Säureumlagerungen

(a) *4-Methyl-p-chinolacetat*. Die Substanz wurde 3 Std. mit einem Gemisch von 10proz. H_2SO_4 und Methanol 1 : 1 unter Rückfluss gekocht. Das Papierchromatogramm zeigte Flecken von Kresorcin und Toluhydrochinon.

(b) *4-Methyl-p-chinol*. Die Umlagerung erfolgte wie unter (a) angegeben. Das Papierchromatogramm zeigte nur einen Fleck von Toluhydrochinon.

Die Analysen wurden von Herrn Doz. Dr. Kainz im Mikrolabor des II. Chemischen Universitätsinstitutes durchgeführt.

Die IR-Spektren wurden auf einem IR-Spektrophotometer Perkin-Elmer 21 von Herrn Dr. J. Derkosch aufgenommen und interpretiert, wofür wir an dieser Stelle danken möchten.

¹⁰ L. u. A. Kofler, *Thermomikromethoden*. Univ. Verlag Wagner, Innsbruck.

²⁰ P. G. Smith und C. M. Suter, *J. Amer. Chem. Soc.* **61**, 166 (1939).