

lysiert. Die isolierte *trans*-Säure wurde aus siedendem Wasser in farblosen Nadeln erhalten und schmolz bei 167°.

3.651 mg Sbst.: 8.004 mg CO₂, 2.644 mg H₂O. — 5.268 mg Sbst.: 3.67 ccm NaOH (0.0142-n.).

C₁₀H₁₆O₄. Ber. C 59.96, H 8.06, Äquiv. (2-bas.) 100.1.
Gef. „ 59.80, „ 8.10, „ „ 101.

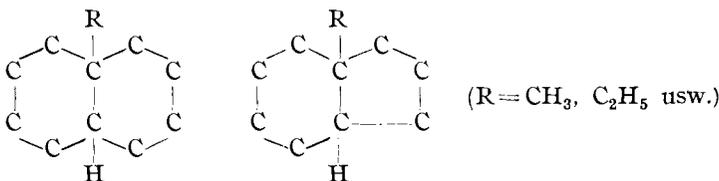
Alle Mikro-analysen wurden von Hrn. Yao-Tseng Huang im hiesigen Institut ausgeführt.

Shanghai, China, 10. Februar 1935.

173. Chang-Kong Chuang und Chin-Tsien Han: Kondensation von Butadien mit Alkyl-benzochinonen¹⁾.

[Aus d. National Research Institute of Chemistry, Academia Sinica, Shanghai, China.]
(Eingegangen am 19. März 1935.)

Die in letzter Zeit gemachten, schnellen Fortschritte in der Aufklärung der Struktur von Sterinen, Gallensäuren und Sexual-Hormonen haben die Anschauung bestätigt, daß das Kohlenstoff-Skelett eine Methylgruppe enthält, die an einem Kohlenstoffatom haftet, das seinerseits ein gemeinsames Glied zweier Ringsysteme ist. Ferner hat man festgestellt, daß eine Anzahl anderer wichtiger Naturprodukte, nämlich die Santonine, viele Terpene und gewisse Alkaloide, ebenfalls eine solche angulare Alkylgruppe in ihrem Kohlenstoff-Skelett enthalten:

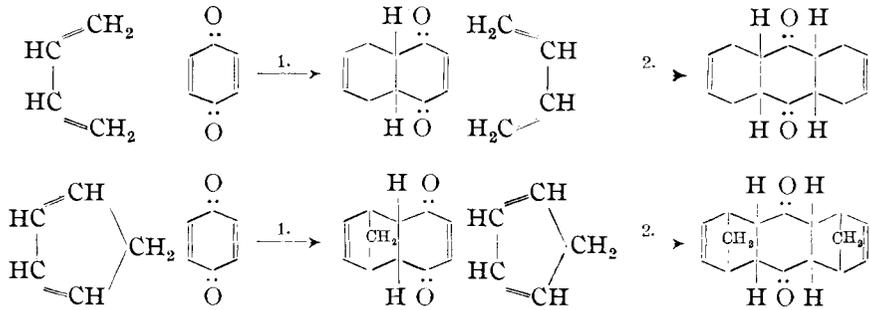


Doch finden sich in der Literatur nur wenige Angaben über Synthesen von Ringverbindungen dieser Art. Zweck der vorliegenden Untersuchung ist der Versuch zum Aufbau solcher Ring-Systeme unter Anwendung der Dien-Synthese. Bekanntlich haben Diels bzw. Alder und ihre Mitarbeiter²⁾ gefunden, daß sowohl acyclische als auch cyclische ungesättigte Kohlenwasser-

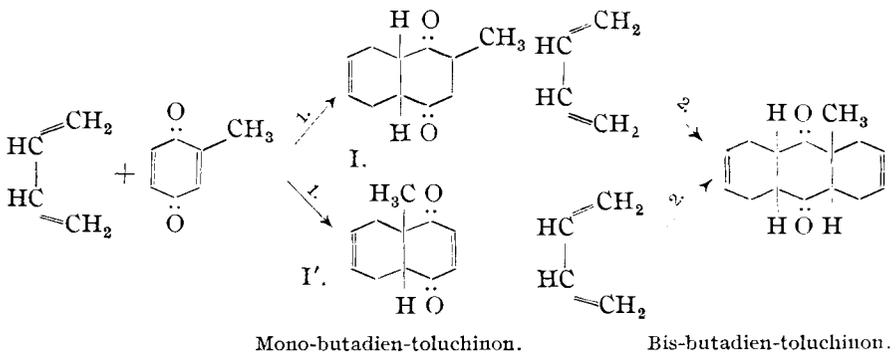
¹⁾ Die Anregung zu dieser Arbeit erhielt der eine von uns während seines Aufenthalts in München durch Geheimrat Prof. H. Wieland, dem wir auch an dieser Stelle unsern Dank aussprechen. Alle Mikro-analysen wurden von Hrn. Yao-Tseng Huang im hiesigen Institut ausgeführt.

²⁾ Albrecht, A. **348**, 31 [1906]; Euler u. Josephson, B. **53**, 822 [1920]; Diels u. Alder, A. **460**, 111 [1928]; Alder u. Stein, B. **62**, 2337 [1929]; Alder u. Stein, A. **501**, 248 [1923].

stoffe, die konjugierte Doppelbindungen enthalten, sich glatt mit Benzochinon in folgender Weise kondensieren:

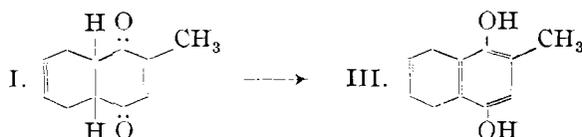


Es war demnach zu erwarten, daß bei Verwendung von Toluchinon und Butadien die Kondensation auf zwei Weisen erfolgen würde. Im letzteren Fall würde ein Mono-butadien-toluchinon mit einer angularen Methylgruppe zwischen zwei Ringen (I') entstehen. Falls die Kondensation weiter geht, müßte auf beiden Wegen eine Bis-Verbindung, die ebenfalls die gewünschte angular Methylgruppe enthält, zu erhalten sein:



Die Addition von Butadien an Toluchinon verlief glatt unter Bildung einer schönen, farblosen, krystallinen Substanz vom Schmp. 79—81° in guter Ausbeute, die nach der Analyse ein Mono-butadien-toluchinon ist, und durch die Struktur (I) oder (I') dargestellt werden kann. Die Kondensation wurde unter verschiedenen Bedingungen wiederholt, doch konnte weder ein zweites Mono-butadien-toluchinon, noch ein Bis-butadien-toluchinon erhalten werden. Dies läßt sich durch sterische Hinderung der im Toluchinon vorhandenen Methylgruppe erklären. Der Beweis, daß das Kondensationsprodukt die Struktur I hat, ließ sich wie folgt erbringen: Das Mono-butadien-toluchinon (I) lagerte sich mittels einer Spur Bromwasserstoff, analog dem Butadien-chinon³⁾, in eine Hydrochinon-Form, C₁₁H₁₂O₂ (III), um:

³⁾ Alder u. Stein, B. 62, 2337 [1929].

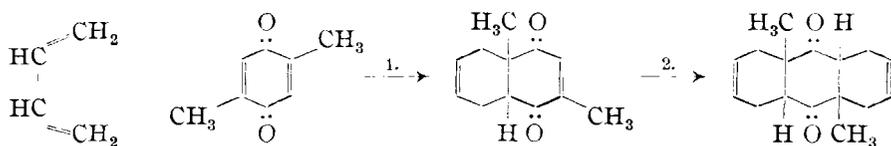


Dieses 5.8-Dihydro-2-methyl-naphthohydrochinon-(1.4) ist eine farblose, krystalline Substanz, die bei 170° schmilzt; ihre Struktur wurde festgestellt durch die Leichtigkeit, mit der sie sich in Alkalien löst, ferner durch die Bildung eines Diacetats, $C_{15}H_{16}O_4$, Schmp. 103—104° und die Unfähigkeit, ein Oxim zu bilden. Eine solche Tautomerisierung wäre unmöglich, wenn das Mono-butadien-toluchinon die durch I' ausgedrückte Struktur hätte.

Das Mono-butadien-toluchinon (I) liefert, außer einem Mono-oxim (II) vom Schmp. 153°, dasselbe Diacetat (IV) wie das tautomere Produkt. Offenbar erfolgt während der Acetylierung auch die Umlagerung. Bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig entstand Dihydro-butadien-toluchinon (VIII), $C_{11}H_{14}O_2$, Schmp. 85°, das ein Di-oxim (IX), Schmp. 235 bis 237°, liefert.

Das 5.8-Dihydro-2-methyl-naphthohydrochinon-(1.4), die tautomere Form des Butadien-toluchinons, ergab bei der katalytischen Hydrierung das 5.6.7.8-Tetrahydro-2-methyl-naphthohydrochinon-(1.4), $C_{11}H_{14}O_2$ (V), das bei 163—165° schmilzt. Dieses Hydrierungs-Produkt wurde mit Ferrichlorid zu einem Tetrahydro-chinon, $C_{11}H_{12}O_2$ (VII), Schmp. 50—52°, oxydiert; beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid lieferte es ein Diacetat $C_{15}H_{18}O_4$ (VI), Schmp. 100—102°, das identisch mit dem bei der katalytischen Hydrierung des oben erwähnten Diacetats (IV) erhaltenen war.

Dann wurden noch einige Versuche zur Kondensation des Xylochinons mit Butadien gemacht, die folgendermaßen erfolgen könnte:



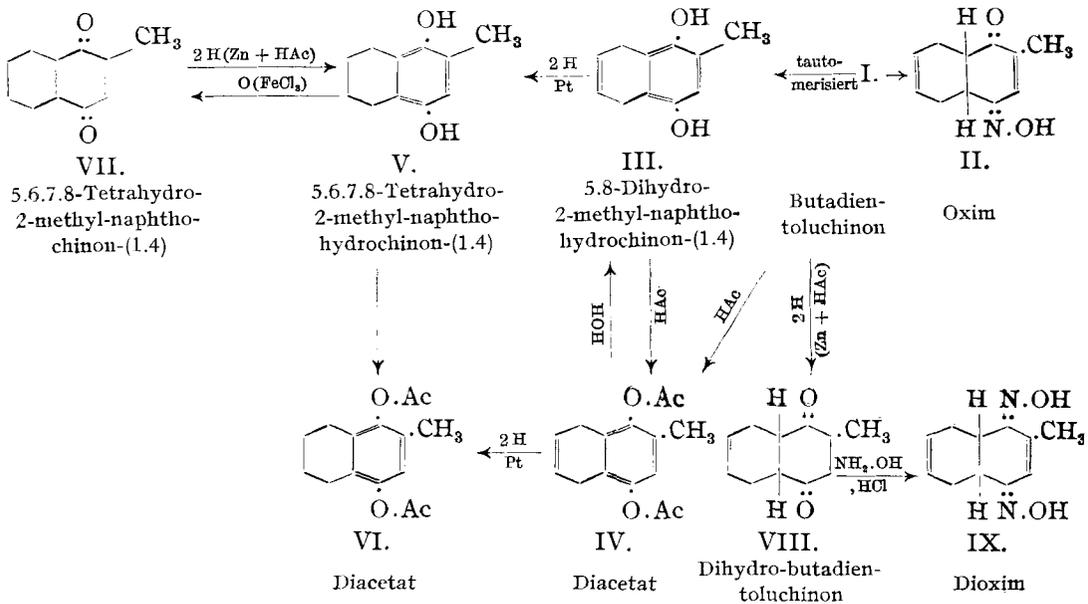
Da jedoch im Xylochinon an jeder Doppelbindung eine Methylgruppe haftet, haben diese Versuche — vermutlich aus sterischen Gründen — nicht zum Erfolg geführt.

Beschreibung der Versuche.

I. Kondensation von Butadien mit Toluchinon.

Butadien-toluchinon (I): 1.2 g Toluchinon und 2.2 g Butadien wurden in 5 g Benzol 5 Stdn. im Einschlußrohr auf 110° erhitzt. Aus der schwach gelben Lösung schied sich nach dem Einengen eine farblose, krystalline

Masse ab, die aus einem Gemisch von Äther und Petroläther (niedrig siedend) in farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 79—81° erhalten wurden.



Ausbeute 2.4 g. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser und Alkalien, sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, außer Petroläther.

5.143, 4.523 mg Sbst.: 14.13, 12.44 mg CO₂, 3.07, 2.72 mg H₂O.

C₁₁H₁₂O₂. Ber. C 74.96, H 6.87.

Gef. „ 74.93, 75.01, „ 6.69, 6.73.

Butadien-toluchinon-monoxim (II): 0.2 g Butadien-toluchinon (Schmp. 79—80°) und 0.32 g Hydroxylamin-Hydrochlorid wurden in verd. Alkohol 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Die gelbe, kristalline Masse schied sich aus Alkohol in gelben Nadeln ab, die von 150° ab dunkel zu werden begannen und bei 155° schmolzen; leicht löslich in Essigsäure, Äther und Alkohol, etwas schwerer in kaltem Benzol, unlöslich in Petroläther.

5.023, 5.106 mg Sbst.: 0.323 ccm N (17°, 767 mm), 0.324 ccm N (17°, 767 mm).

C₁₁H₁₃O₂N. Ber. N 7.34. Gef. N 7.63, 7.54.

Butadien-toluchinon-diacetat (IV): 0.7 g Butadien-toluchinon wurden mit 5 ccm Essigsäure-anhydrid 3—4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten und Verdünnen mit etwas Wasser fiel ein farbloses Öl aus, das nach 1—2 Stdn. erstarrte und aus Alkohol oder Essigester in schönen farblosen Nadeln kristallisierte; Schmp. 103—104°; sehr leicht löslich in Äther und Essigester, etwas schwerer in kaltem Alkohol. Nach den Ergebnissen der Analyse liegt ein Diacetat vor.

3.791 mg Sbst.: 9.62 mg CO₂, 2.04 mg H₂O. — 4.850 mg Sbst. verbraucht. 3.71 ccm n_D¹⁰⁰-NaOH.

C₁₃H₁₄O₃ (Mono-acetat). Ber. C 71.52, H 6.47, Acetyl 19.73.

C₁₅H₁₆O₄ (Diacetat). Ber. „ 69.23, „ 6.20, „ 33.09.

Gef. „ 69.21, „ 6.02, „ 33.91.

Hydrolyse: 1 g des Diacetats (IV) wurde in einem Reagensglas mit 3 ccm alkohol. Kali behandelt. Das Gemisch erwärmte sich von selbst, und das Acetat löste sich allmählich unter Bildung einer dunkel gefärbten Lösung. Um eine vollständige Hydrolyse zu sichern, wurde einige Minuten vorsichtig erwärmt. Beim Ansäuern mit verd. Salzsäure fiel das Hydrochinon als krystalline Masse aus; diese verwandelte sich beim Umlösen aus einem Gemisch von Äther und Petroleum in farblose Nadeln, die sich von 165° dunkel färbten, bei 170° schmolzen und sich als identisch mit dem oben beschriebenen 5.8-Dihydro-2-methyl-naphthohydrochinon-(1.4) (III) erwiesen.

II. Umlagerung des Butadien-toluchinons.

5.8-Dihydro-2-methyl-naphthohydrochinon-(1.4) (III): 0.2 g Butadien-toluchinon (Schmp. 79—80°) wurden in wenig Eisessig gelöst und mit einem Tropfen einer wäßrigen Lösung von Bromwasserstoffsäure behandelt. Es erfolgte eine heftige Reaktion, die Lösung wurde dunkel, und das Gemisch erstarrte plötzlich zu einer farblosen, krystallinen Masse; diese wurde aus Äther und Petroläther in farblosen Nadeln erhalten, die bei 165° dunkel wurden und bei 170° schmolzen. Im Gegensatz zu der Ausgangs-Substanz ist das Umlagerungs-Produkt leicht löslich in Alkalien, aus denen es mit verd. Säuren wieder ausgefällt werden kann. Es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Petroläther, leichter löslich als die Ausgangs-Substanz, auch unbeständiger unter Annahme einer roten Färbung.

4.298 mg Sbst.: 11.758 mg CO₂, 2.650 mg H₂O.

C₁₁H₁₂O₂. Ber. C 74.96, H 6.87. Gef. C 74.62, H 6.90.

Diacetat (IV): Wurde durch 3-stdg. Kochen von 2 g 5.8-Dihydro-2-methyl-naphthohydrochinon-(1.4) (III) und 15 ccm Essigsäureanhydrid unter Rückfluß dargestellt. Es krystallisierte aus Alkohol in farblosen Nadeln und schmolz bei 103—104°; die Misch-Probe mit dem aus Butadien-toluchinon erhaltenen Diacetat zeigte denselben Schmp., wodurch die Identität der beiden Substanzen erwiesen war. Ausbeute 1.95 g.

Versuch zur Darstellung eines Oxims: 0.2 g des tautomeren Produktes und 0.32 g Hydroxylamin-Hydrochlorid wurden in verd. Alkohol mit 3 Tropfen konz. Salzsäure 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Da sich keine krystalline Substanz abschied, wurde das Gemisch mit Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert. Der nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhaltene krystalline Rückstand erwies sich als unveränderte Ausgangs-Substanz. Die Unfähigkeit, ein Oxim zu bilden, beweist die Abwesenheit von Carbonylgruppen im Umlagerungs-Produkt.

III. 5.6.7.8-Tetrahydro-2-methyl-naphthohydrochinon-(1.4) (V).

(a) 5.6.7.8-Tetrahydro-2-methyl-naphthohydrochinon-(1.4)-diacetat (VI): 1 g Butadien-toluchinon-diacetat wurde in alkohol. Lösung mit 0.2 g Platin-Mohr in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. Nach 1/2 Stde. war die erforderliche Menge Wasserstoff absorbiert; das Gemisch wurde mit Wasser bis zur beginnenden Trübung verdünnt und dann sich selbst überlassen. Das hydrierte Produkt schied sich aus verd. Alkohol in farblosen Krystallen vom Schmp. 100—102° ab; ein Gemisch mit dem Ausgangs-Produkt (Schmp. 103—104°) schmolz bei 89—93°. Die Verbindung

ist leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, außer kaltem Petroläther. Ausbeute 0.7 g.

4.865, 3.206 mg Sbst.: 12.270, 8.082 mg CO₂, 3.105, 2.046 mg H₂O.

C₁₅H₁₈O₄. Ber. C 68.67, H 6.92.

Gef. „ 68.78, 68.75, „ 7.14, 7.14.

(b) 5.6.7.8-Tetrahydro-2-methyl-naphthohydrochinon-(1.4) (V): 0.95 g 5.8-Dihydro-2-methyl-naphthohydrochinon-(1.4) (III) wurden in alkohol. Lösung in der oben angegebenen Weise mit Platin-Mohr katalytisch hydriert. Das Produkt (V) wurde nach Entfernung des Lösungsmittels zunächst als fleischfarbener Rückstand erhalten. Aus Äther und Petroläther krystallisierte es in farblosen Nadeln vom Schmp. 163—165°; ein Gemisch mit der Ausgangs-Substanz (Schmp. 170°) schmolz bei 160—162°. Die Tetrahydro-Verbindung ist sehr leicht löslich in Alkalien und den meisten organischen Lösungsmitteln, außer Petroläther; ihre Lösung in Aceton oder Alkohol wird schnell dunkelrot.

4.003 mg Sbst.: 10.870 mg CO₂, 2.875 mg H₂O.

C₁₁H₁₄O₂. Ber. C 74.12, H 7.92. Gef. C 74.06, H 8.04.

Diacetat (VI): 0.02 g des hydrierten Produktes (V) wurden mittels Essigsäure-anhydrids in der üblichen Weise in das Di-acetat übergeführt. Das Produkt schmolz bei 100—101° und erwies sich als identisch mit dem in (a) beschriebenen hydrierten Diacetat.

IV. 5.6.7.8-Tetrahydro-2-methyl-naphthochinon-(1.4) (VII): 0.55 g 5.6.7.8-Tetrahydro-2-methyl-naphthohydrochinon-(1.4) (V) wurden in einen Rundkolben gegeben und 2 g Ferrichlorid hinzugefügt. Bei der Destillation mit Dampf ging das Chinon über und erstarrte sofort. Es krystallisierte aus Petroläther in gelben Nadeln vom Schmp. 50—52°. Ausbeute 0.41 g.

5.603, 3.913 mg Sbst.: 13.889, 10.760 mg CO₂, 3.036, 2.401 mg H₂O.

C₁₁H₁₂O₂. Ber. C 74.96, H 6.82.

Gef. „ 74.82, 75.05, „ 6.71, 6.87.

Durch Reduktion mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung ließ sich das Chinon wieder in das ursprüngliche Hydrochinon zurückverwandeln.

V. Dihydro-butadien-toluchinon (VIII).

Eine Lösung von 1 g Mono-butadien-toluchinon (I) in 4 ccm Eisessig wurde tropfenweise unter starkem Rühren zu einer Suspension von 1.2 g Zinkstaub in 4 ccm Wasser von 50° hinzugefügt. Sobald Entfärbung eintrat — nach 1—2 Min. — wurde die Suspension schnell abfiltriert. Das Reduktionsprodukt schied sich sofort aus dem Filtrat ab und krystallisierte aus Petroläther in farblosen Nadeln vom Schmp. 85—86°. Ein Gemisch mit der Ausgangs-Substanz schmolz bei 60—65°. Es ist leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, außer kaltem Petroläther. Ausbeute 0.82 g.

4.252 mg Sbst.: 11.543 mg CO₂, 2.988 mg H₂O.

C₁₁H₁₄O₂. Ber. C 74.12, H 7.92. Gef. C 74.04, H 7.86.

Dioxim (IX): 0.1 g des Reduktions-Produktes wurde in Essigsäure gelöst und mit einer Lösung von 0.14 g Kaliumacetat und 0.1 g Hydr-

oxylamin-Hydrochlorid behandelt. Das Dioxim schied sich nach kurzer Zeit aus: farblose Krystalle aus Alkohol, Schmp. 235—237°.

0.034, 4.205 mg Sbst.: 0.566 ccm N (19°, 766 mm), 0.484 ccm N (19°, 766 mm).

$C_{11}H_{16}O_2N_2$. Ber. N 13.46. Gef. N 13.30, 13.56.

V. Versuch zur Kondensation von Butadien mit Xylochinon.

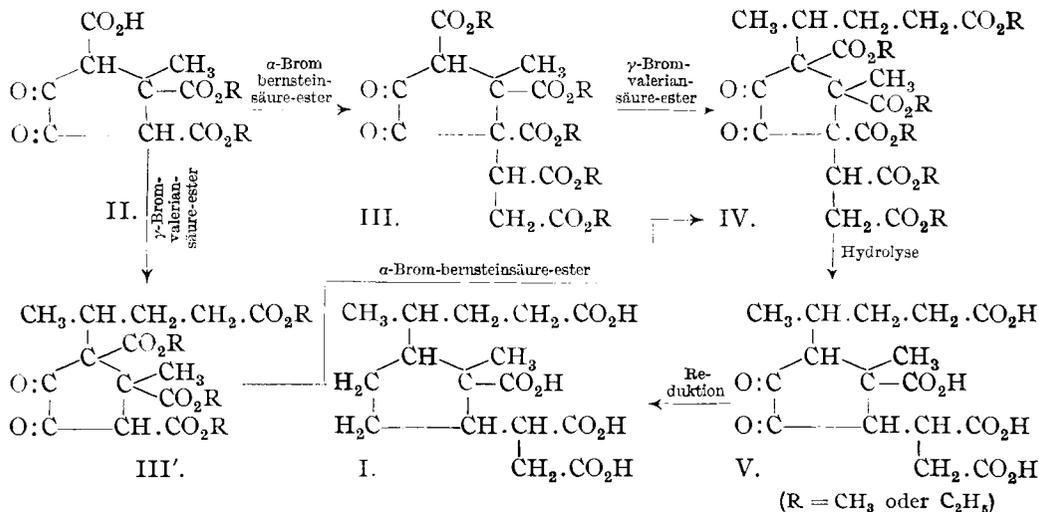
Der Kondensations-Versuch wurde unter den im folgenden kurz zusammengefaßten Bedingungen ausgeführt: 1) 1 g Xylochinon wurde 5 Stdn. mit 1 Mol. Butadien in 5 g Benzol im Rohr auf 110° erhitzt. 2) Ein Überschuß an Butadien wurde angewandt. 3) Unter Anwendung eines Überschusses von Butadien wurde das Gemisch 10 Stdn. auf 150° erhitzt. 1) und 2) ergaben nur das unveränderte Xylochinon, während 3) ein dickes, in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer lösliches Öl lieferte, das ein hochpolymerisiertes Produkt zu sein scheint und nicht weiter untersucht wurde.

Shanghai, 10. Februar 1935.

174. Chang-Kong Chuang und Chi-Ming Ma: Kondensation von Oxalester mit β -Methyl-tricarbaldehyd-säure-ester.

[Aus d. National Research Institute of Chemistry, Academia Sinica, Shanghai, China.]
(Eingegangen am 19. März 1935.)

In der vorliegenden Mitteilung berichten wir über die Synthese der 2-Methyl-4.5-dioxo-cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.3) (V) aus Oxalester und β -Methyl-tricarbaldehyd-säure-ester, die das letzte Produkt der Synthese einer Säure von der Struktur I sein könnte, die vorläufig der Säure $C_{16}H_{24}O_8$, einem Abbauprodukt der Gallensäure¹⁾, zugeschrieben wurde. Wenn es möglich wäre, die 2-Methyl-4.5-dioxo-cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.3) synthetisch darzustellen, so müsste durch auf einander folgende Kondensation mit α -Brom-bernsteinsäure-ester und γ -Brom-valeriansäure-ester ein Dioxo-cyclopentan-polycarbonsäure-ester (IV) erhalten werden können. Vollständige Hydrolyse dieser Verbindung unter Abspaltung zweier Carboxylgruppen und darauffolgende Reduktion der beiden Carbonylgruppen zu Methylengruppen würde eine Säure der gewünschten Struktur I liefern:



¹⁾ Wieland u. Schlichting, Ztschr. physiol. Chem. **134**, 276 [1924].