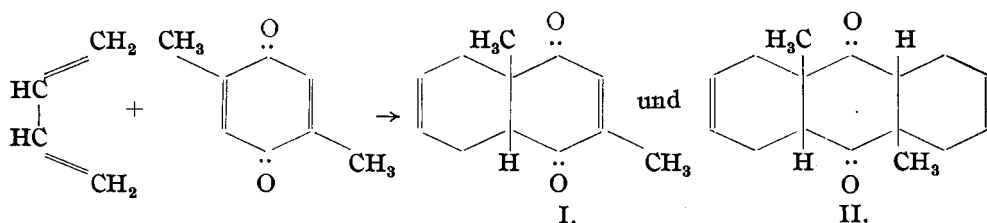


344. Louis F. Fieser und Arnold M. Seligman: Über die Kondensation von Dienen mit alkylierten Chinonen.

[Aus d. Laborat. d. Harvard University, Cambridge, Mass.]

(Eingegangen am 22. Juni 1935.)

Im Mai-Heft der Berichte haben Chuang und Han¹⁾ die Möglichkeit einer Synthese von Ring-Systemen mit angularen Alkylgruppen durch Addition von Dienen an alkylierte Chinone erörtert, z. B.:



Solche Additionsprodukte würden wegen ihrer strukturellen Beziehung zu verschiedenen wichtigen Naturprodukten von Interesse sein. Alle Versuche der chinesischen Forscher, Kondensationen dieser Art zu erreichen, waren jedoch erfolglos, was sie der sterischen Behinderung durch die Methylgruppen zuschrieben.

Offenbar haben Chuang und Han unsere 6 Monate früher (Dezember 1934) veröffentlichte Arbeit²⁾ über denselben Gegenstand übersehen, in der wir die Darstellung mehrerer Chinon-Dien-Additionsprodukte mit angularen Methylgruppen beschrieben. Ebenfalls von ihnen unbeachtet blieb die einen Monat später (Januar 1935) veröffentlichte, davon unabhängige Arbeit von Adler³⁾ über die Kondensation von Butadien mit *p*-Xylochinon. Tatsächlich verläuft die Diels-Aldersche Reaktion sehr glatt bei methylierten Benzo- und Naphthochinonen; eine mit dem chinoiden konjugierten System verknüpfte Methylgruppe verzögert zwar, aber verhindert nicht die Addition eines Diens. In unserer ersten Arbeit²⁾ haben wir über ausgezeichnete Ausbeuten an Additionsprodukten aus 2,3-Dimethyl-butadien mit Thymochinon, 2-Methyl-naphthochinon-(1,4), 2,6-Dimethyl-naphthochinon-(1,4) und 2,6-Dimethyl-naphthochinon-(3,4) berichtet. Als Lösungsmittel wurde absol. Alkohol benutzt; die Kondensationen wurden bei 100–105° ausgeführt und mehrere Tage in Gang gehalten. Bei einem in neuerer Zeit ausgeführten Versuch wurde das Additionsprodukt aus 2,6-Dimethyl-naphthochinon-(3,4) und 2,3-Dimethyl-butadien (4 ccm auf 1 g des Chinons) in 83% Ausbeute nach 66-stdg. Erhitzen der Komponenten in alkohol. Lösung erhalten.

Chuang und Han¹⁾ beobachteten keine Reaktion zwischen *p*-Xylochinon und Butadien in Benzol bei 110° (5 Stdn.), und als sie das Gemisch 10 Stdn. lang auf 150° erhitzen, erhielten sie nur ein dickes, wenig lösliches Öl. Adler³⁾ versuchte die Kondensation derselben Komponenten in Benzol; er berichtete ebenfalls, daß bei mäßigen Temperaturen keine Reaktion erfolgt. Nach 10-stdg. Erhitzen der Lösung auf 160–170° konnte er aus dem

¹⁾ B. 68, 876 [1935].

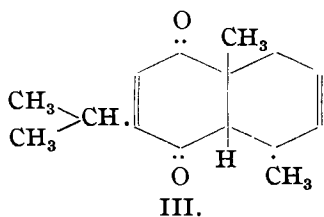
²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 56, 2690 [1934].

³⁾ Arkiv Kemi, Mineral. Geol. 11 B, No. 49, 1 [1935].

öliges Reaktions-Gemisch nur das krystalline Bis-butadien-*p*-xylochinon (II) in 10% Ausbeute isolieren. Diese ungünstigen Resultate entsprachen so wenig unseren Erfahrungen mit dieser Art von Reaktionen, daß wir die Kondensation von *p*-Xylochinon mit Butadien nach dem vorhergehend beschriebenen Verfahren untersuchten. Nach 62-stdg. Erhitzen der Komponenten in Alkohol auf 100–105° erhielten wir das krystalline Bis-butadien-*p*-xylochinon (II) in 2% Ausbeute und das bis jetzt unbekanntes Mono-butadien-*p*-xylochinon (I) (flüssig, mit Wasserdampf flüchtig) in 75% Ausbeute. Ebenso gute Ausbeuten an Mono- und Bis-Additionsprodukten wurden aus *p*-Xylochinon und Dimethyl-butadien unter ähnlichen Bedingungen erhalten, und die Gesamt-Ausbeute sank nur auf 66%, wenn die Reaktions-Dauer auf 27 Stdn. vermindert wurde. Es ist nicht erforderlich, Alkohol als Lösungsmittel zu benutzen, da in Benzol-Lösung gleich gute Resultate erhalten werden.

Wir glauben, daß die chinesischen und schwedischen Forscher es entweder an der genügenden Zeitdauer für die Kondensation haben fehlen lassen, oder daß sie einen Teil des Reaktionsproduktes übersehen haben. Bei dem Versuch, die Addition durch Arbeiten bei höheren Temperaturen zu erzwingen, ergaben sich günstige Bedingungen für störende Nebenreaktionen. Bei unseren Versuchen ist es von größter Wichtigkeit, Bedingungen zu schaffen, unter denen das fragliche Chinon beständig ist. Einige Chinone (z. B. 2.6-Dimethyl-naphthochinon-(3.4)) zersetzen sich völlig bei 100° in Benzol, während die alkohol. Lösung mehrere Tage lang klar und hell bleibt. Andere (z. B. 3-Chlor-naphthochinon-(1.2)) sind in Benzol oder Chloroform beständiger als in Alkohol. Eine Spur Essigsäure scheint die alkohol. Lösungen einiger *p*-Chinone zu stabilisieren. Es ist auch vorteilhaft, nur ganz reine Chinon-Präparate zu benutzen, da Unreinigkeiten die Zersetzungs-Reaktionen katalytisch beeinflussen.

Es ist interessant, daß das krystalline Bis-Additionsprodukt, wenn auch in geringen Ausbeuten, bei allen Kondensationen mit *p*-Xylochinon isoliert wurde, daß aber aus Thymochinon und 2.3-Dimethyl-butadien nur das flüssige Mono-Additionsprodukt erhalten wurde²⁾. Bei einem vorläufigen Versuch ergab sich, daß Thymochinon auch mit Piperilen nur ein Mono-Additionsprodukt zu liefern scheint.

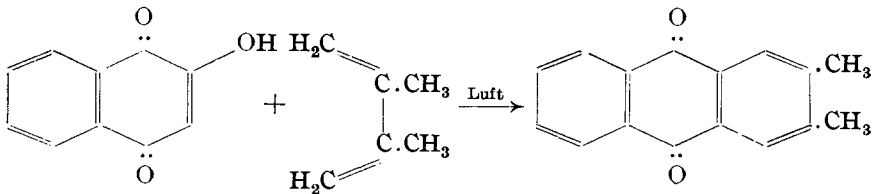


Diese Beobachtungen deuten darauf hin, daß die Addition an der die Methylgruppe tragenden Doppelbindung erfolgt, und daß die Isopropylgruppe die Reaktion bedeutend stärker beeinträchtigt. Wenn sterische Wirkungen auch die

Art der Addition eines unsymmetrischen Diens beeinflussen, hat das Kondensationsprodukt aus Thymochinon und Piperilen wahrscheinlich die Struktur III (in 3 Isopren-Einheiten zerlegbar!). Eine Art Beweis für diese Formulierung ergibt die Beobachtung, daß das Additionsprodukt aus Piperilen und Thymochinon, wie II (s. oben) unter den für die Darstellung eines Mono-semicarbazons aus Mono-butadien-*p*-xylochinon (I) geeigneten Bedingungen kein Semicarbazon liefert.

Die Untersuchungen über die Addition von Dienem an alkylierte Chinone sind in verschiedenen Richtungen ausgedehnt worden. Wenn weniger fest gebundene Gruppen zugegen sind, kann der Substituent während oder nach

der Addition eliminiert und der neue Sechsring vollständig aromatisch werden. Dies hat sich bei den Chlor-chinonen⁴⁾ gezeigt, und ein weiteres Beispiel ist folgendes:



Beschreibung der Versuche.

Kondensation von Butadien mit *p*-Xylochinon.

Butadien-*p*-xylochinon (I): 6 g *p*-Xylochinon und 11 g Butadien wurden in 70 ccm absol. Alkohol, der 4 Tropfen Eisessig enthielt, 62 Stdn. im Rohr auf 100—105° erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde das Mono-Additionsprodukt durch Dampf-Destillation aus dem Gemisch abgetrennt. Das Öl wurde mit Äther aufgenommen, die Lösung mit Alkali ausgewaschen, bis das Reagens durch Spuren von unverändertem *p*-Xylochinon nicht mehr rot gefärbt wurde, über Calciumchlorid getrocknet und der Rückstand der ätherischen Lösung im Vakuum destilliert. Das Mono-butadien-*p*-xylochinon (I) ging als blaßgelbe, bewegliche Flüssigkeit vom Sdp._{9,5} 124—125° über. Ausbeute 6.3 g.

6.221 mg Sbst.: 17.28 mg CO₂, 4.07 mg H₂O.

C₁₂H₁₄O₂. Ber. C 75.75, H 7.42. Gef. C 75.76, H 7.32.

Der halbsteife, nicht mit Wasserdampf flüchtige Rückstand wurde mit Äther getrocknet und im Vakuum destilliert, wobei er leicht erstarrte. Reines Bis-butadien-*p*-xylochinon (II) wurde durch Umlösen des Produktes aus Methanol erhalten, wobei es farblose Platten, Schmp. 171°, bildete, wie Adler³⁾ es beschreibt. Ausbeute 0.2 g.

Butadien-*p*-xylochinon-Mono-semicarbazon: Eine Lösung von 1 g Substanz, 2 g Semicarbazid-Hydrochlorid und 4 g Natriumacetat in 30 ccm Methanol und 15 ccm Wasser wurde 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Erkalten unter Zusatz von Wasser wurde das Reaktionsprodukt erhalten und aus Methanol umgelöst. Fast farblose Mikro-kristalle, Schmp. 200—201°. Ausbeute 0.85 g.

4.052 mg Sbst.: 9.42 mg CO₂, 2.40 mg H₂O.

C₁₃H₁₇O₂N₃. Ber. C 63.12, H 6.94. Gef. C 63.40, H 6.63.

Kondensation von 2.3-Dimethyl-butadien-(1.3) mit *p*-Xylochinon.

a) Eine Lösung von 4.9 g *p*-Xylochinon und 12 ccm 2.3-Dimethyl-butadien in 60 ccm absol. Alkohol, der eine Spur Essigsäure enthielt, wurde 72 Stdn. auf 100—105° erhitzt und das Reaktionsgemisch wie oben aufgearbeitet. 2.3-Dimethyl-butadien-*p*-xylochinon wurde so als hell-

⁴⁾ I.-G. Farbenindustrie, Engl. Pat. 320375.

gelbe, zähe Flüssigkeit erhalten. Sdp._g 135—136^o, flüchtig mit Wasserdampf. Ausbeute 77% d. Th.

6.288 mg Sbst.: 17.74 mg CO₂, 4.76 mg H₂O.

C₁₄H₁₈O₂. Ber. C 77.01, H 8.32. Gef. C 76.94, H 8.51.

Das Bis-[2.3-dimethyl-butadien]-*p*-xylochinon krystallisiert aus Äther in feinen, farblosen Prismen, Schmp. 208—209^o. Ausbeute 2.8% d. Th.

4.325 mg Sbst.: 12.70 mg CO₂, 3.67 mg H₂O.

C₂₀H₂₈O₂. Ber. C 79.95, H 9.40. Gef. C 80.08, H 9.50.

b) Bei Anwendung derselben Mengen von Reagenzien mit Benzol als Lösungsmittel und 72-stdg. Erhitzen auf 100—105^o waren die Ausbeuten an Mono- und Bis-Additionsprodukt 85% und 2.4% d. Th.

c) Wie bei a), aber unter Anwendung von 50 ccm Benzol und 10 ccm Alkohol (87 Stdn.); Ausbeute Mono-Produkt 82% d. Th., Bis-Produkt 4.2% d. Th.

d) Wie bei a), aber unter 27-stdg. Erhitzen; Ausbeute an Mono-Produkt 64% d. Th., Bis-Produkt 2.3% d. Th.

2.3-Dimethyl-butadien-*p*-xylochinon-Mono-semicarbazon: Darstellung wie oben. Farblose Nadeln aus Alkohol, Schmp. 205—207^o. Ausbeute 0.8 g.

5.785 mg Sbst.: 13.79 mg CO₂, 3.91 mg H₂O.

C₁₈H₂₁O₂N₃. Ber. C 65.41, H 7.69. Gef. C 65.01, H 7.56.

Piperylen-2.6-dimethyl-naphthochinon-(1.4).

1.5 g 2.6-Dimethyl-naphthochinon-(1.4) wurden im Rohr mit 2.3 ccm Piperylen, 15 ccm absol. Alkohol und 0.2 ccm Eisessig 96 Stdn. auf 100—105^o erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde das Öl mit Äther aufgenommen, mit Alkali und Wasser ausgewaschen, getrocknet und im Vakuum destilliert. Das Reaktionsprodukt war ein sehr zähes, gelbes Öl. Ausbeute 1 g.

10.75 mg Sbst.: 31.48 mg CO₂, 6.79 mg H₂O.

C₁₇H₁₈O₂. Ber. C 80.25, H 7.14. Gef. C 79.87, H 7.07.

Piperylen-thymochinon.

5 g Thymochinon, 112 Stdn. mit 5.5 ccm Piperylen in Alkohol auf 100—105^o erhitzt, ergaben nach dem Extrahieren mit Äther, Auswaschen mit Alkali und Destillieren ein zähes Öl, Sdp._{2.5} 126—128^o. Ausbeute 5.3 g. Die Substanz lieferte unter den oben beschriebenen Bedingungen kein Semicarbazon.

10.81 mg Sbst.: 30.66 mg CO₂, 8.65 mg H₂O.

C₁₅H₂₀O₂. Ber. C 77.53, H 8.68. Gef. C 77.35, H 8.95.

Kondensation von 2.3-Dimethyl-butadien mit 2-Oxy-naphthochinon-(1.4).

(Versuch von J. L. Hartwell.)

Ein Gemisch von 1 g des Chinons und 2 ccm 2.3-Dimethyl-butadien in 10 ccm absol. Alkohol wurde 22 Stdn. auf 100—105^o erhitzt. Geringe Mengen einer Substanz vom Schmp. 188^o schieden sich beim Erkalten ab; das Hauptprodukt wurde nach 2-stdg. Kochen der Mutterlauge mit alkohol. KOH und Durchleiten eines Luftstromes erhalten. Beim Erkalten fielen gelbe

Krystalle aus (0.9 g). Nach 2-maligem Umlösen aus Eisessig bildete die Substanz hellgelbe Nadeln vom Schmp. 208—209°; sie war identisch mit einer authentischen Probe von 2.3-Dimethyl-anthrachinon, die bei derselben Temperatur schmolz. Dieses Anthrachinon wurde ebenfalls aus 2-Methoxy-naphthochinon-(1.4) nach demselben Verfahren gewonnen, nur wurde das Erhitzen 66 Stdn. fortgesetzt. Ausbeute 80% d. Th. Unter denselben Versuchs-Bedingungen wurde Iso-naphthazarin unverändert wiedergewonnen.

Cambridge, Massachusetts, 12. Juni 1935.

345. W. Treibs: Konstitutions-Aufklärung einiger Sesquiterpene durch starken oxydativen Abbau, II. Mitteil.: α -Gurjunen und Gurjun-Azulen.

(Eingegangen am 26. Juli 1935.)

Das Gurjun-Balsamöl, auch ostindisches Copaiva-Balsamöl genannt, wird aus dem Balsam (wood oil) verschiedener indischer Diptercarpus-Arten gewonnen. Es besteht, abgesehen von sehr geringen Mengen von Sesquiterpen-alkoholen, ausschließlich aus 2 tricyclischen Sesquiterpenen $C_{15}H_{24}^1$: dem linksdrehenden α - oder Tricyclen-Gurjunen (I), das in reinem Zustand noch nicht gewonnen wurde und dann nach Semmler die optische Drehung $\alpha_D = -110^\circ$ zeigen dürfte, und dem rechtsdrehenden β - oder Tricyclo-Gurjunen (II), das dem Cedren-Typus entspricht und dessen Drehung $\alpha_D = +74.5^\circ$ beträgt. Während I gegen Oxydationsmittel ziemlich unbeständig ist, wird II schwierig angegriffen und in das ebenfalls sehr beständige Gurjunen-ke-ton (III), $C_{15}H_{22}O$, wahrscheinlich ein α, β -ungesättigtes Keton, übergeführt. Aus Gurjunen-Gemischen wird durch Dehydrierung mittels Schwefels²⁾ oder Selens in flüssiger, oder mittels feinverteilten Nickels³⁾ in dampfförmiger Phase ein Azulen (IV), $C_{15}H_{18}$, erhalten, als dessen Muttersubstanz das α -Gurjunen (I) anzusehen ist. Beide tricyclische Sesquiterpene I und II bilden nach Deussen⁴⁾ das gleiche Hydrochlorid, aus dem ein bicyclisches Isomeres regeneriert wurde. Die verschiedenen Farbreaktionen des Roh-gurjunens werden durch den Gehalt an α -Gurjunen verursacht. Bei der Dehydrierung mittels Schwefels²⁾ werden weder aus den beiden Sesquiterpenen, noch aus dem Regenerat ihres Hydrochlorids pikrat-bildende Naphthalin-Kohlenwasserstoffe erhalten.

Für die Untersuchungen standen 2 Gurjun-Balsamöle zur Verfügung. In dem einen, dessen Drehung $\alpha_D = -75^\circ$ einen Gehalt von 70—75% an α -Gurjunen errechnen ließ, konnte dieser durch fraktionierte Vakuum-Destillation bis etwa 90% ($\alpha_D = -90^\circ$) gesteigert werden. Aus dem anderen, das zu etwa 65%, entsprechend einer Drehung $\alpha_D = +12^\circ$, aus β -Gurjunen bestand, wurde letzteres durch Oxydation des α -Isomeren nach Semmler¹⁾ gewonnen. Eine teilweise Trennung gelang auch durch fraktionierten Auszug mittels Lösungsmitteln, z. B. Alkohol, in denen das β -Isomere größere Lös-

¹⁾ Semmler, Spornitz u. Jakobowitz, B. 47, 1029, 1141 [1914].

²⁾ Ruzicka, Pontalti u. Balas, Helv. chim. Acta 6, 863 [1923].

³⁾ Herzenberg u. Ruhemann, B. 58, 2249 [1925].

⁴⁾ Deussen u. Philipp, A. 374, 105 [1910].