

## 3. Reihe:

t	2.0	5.0	8.1	15.0	24.6	50.0
x	0.01525	0.02400	0.02930	0.03350	0.03700	0.04100
k <sub>s</sub>	27	28	30	27	28	30

Mittelwert für k<sub>s</sub> = 28.

## 4. Reihe:

Bereits S. 317 gebracht. Mittelwert für k<sub>s</sub> = 43.

Der über alle Messungen gemittelte Wert für k<sub>s</sub> bei 20° beträgt 84.

k<sub>s</sub>-Werte der Messungen bei 0°.

1. Reihe: Bereits S. 317 gebracht. Mittelwert für k<sub>s</sub> = 6.0.

## 2. Reihe:

t	3	6	10	15	30	45	60	80	120	180	320
x	0.0074	0.0116	0.0168	0.0206	0.0272	0.0306	0.0324	0.0346	0.0368	0.0398	0.0422
k <sub>s</sub>	6.3	5.8	6.2	6.2	6.3	6.3	5.9	6.0	5.6	6.4	6.3

Mittelwert für k<sub>s</sub> = 6.1.

## 3. Reihe:

t	5	15	25	40	80	130	300
x	0.0094	0.0190	0.0242	0.0284	0.0336	0.0370	0.0412
k <sub>s</sub>	5.2	5.3	5.5	5.5	5.2	5.3	5.2

Mittelwert für k<sub>s</sub> = 5.3.

Der über alle Messungen gemittelte Wert für k<sub>s</sub> bei 0° beträgt 5.5.

### 59. Alexander Müller und Eva Patka: Die Umlagerung des Oxy-oxo-diisohomogenols unter der Einwirkung von Alkalien (Bis-[propenylphenoläther], IX. Mitteil. \*).

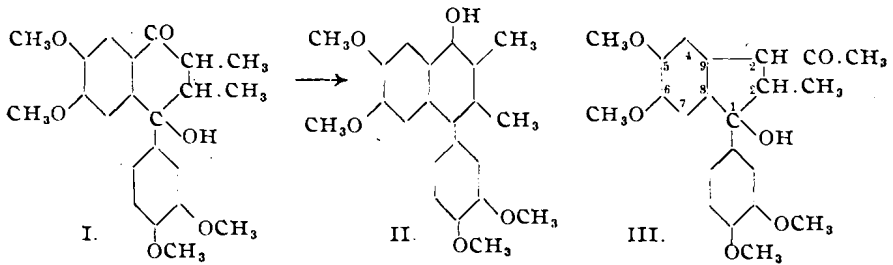
[Aus d. Organ.- u. Pharmazeut.-chem. Institut d. Universität Budapest.]  
(Eingegangen am 22. November 1943.)

Es wurde in der II. Mitteilung berichtet<sup>1)</sup>, daß Oxy-oxo-diisohomogenol unter der Einwirkung von alkohol. Alkalien Wasser verliert und in ein Produkt übergeht, in welchem die Carbonylgruppe nicht mehr nachweisbar ist, daß es dafür aber ein neuentstandenes, alkylierbares und mit kleineren Säureresten auch acylierbares, sterisch gehindertes phenolisches Hydroxyl enthält. Die Reaktion wurde ursprünglich als Aromatisierung des für 1-Oxy-6.7-dimethoxy-2.3-dimethyl-1-[3.4-dimethoxy-phenyl]-tetralon-(4) (I) gehaltenen Oxyketons aufgefaßt, die zur Bildung eines Phenyl- $\alpha$ -naphthol-Derivats (II) führen sollte. Nachdem sich aber herausgestellt hatte<sup>2)</sup>, daß Oxy-oxo-diisohomogenol kein Phenyltetralin- (I), sondern ein Phenylhydrinden-Derivat (III) ist, war die Strukturformel II des Alkali-Einwirkungsproduktes zu überprüfen.

\*) VIII. Mitteil.: B. 77, 159 [1944].

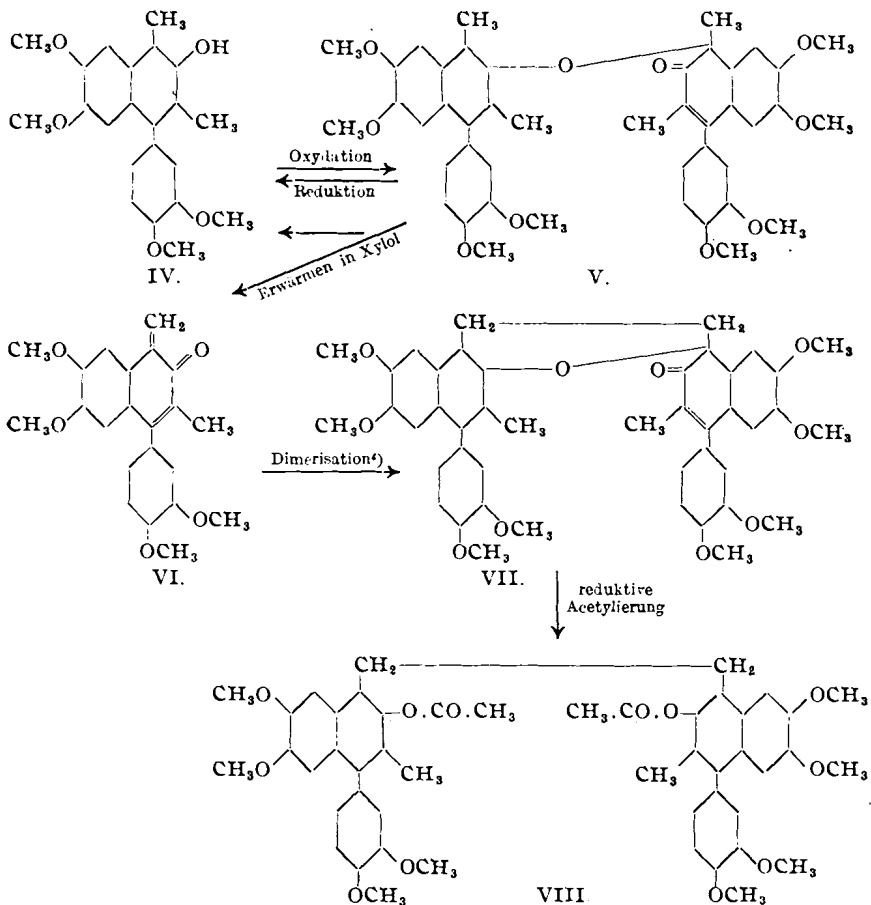
<sup>1)</sup> B. 75, 891 [1942].

<sup>2)</sup> III. Mitteil.: B. 76, 855 [1943].



Es war zunächst überraschend, daß sich dieses Einwirkungsprodukt doch wie ein echtes Naphthol verhielt, indem es mit nitrierten Benzolhomologen tieffarbige Molekülverbindungen lieferte.

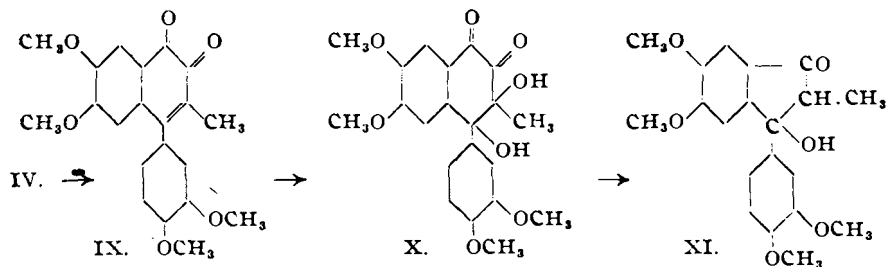
Die Behandlung mit Persulfat oder alkal. Jodlösung ergibt unter Dehydrierung der Oxy-Gruppe und Erhöhung des Mol.-Gew. ein schwerlösliches, gelbes Dehydro-Derivat (V). Dieses Produkt bildet kein Pikrat mehr und kann äußerst leicht zu der Ausgangsverbindung (IV) zurückreduziert werden.



Nach Untersuchungen von Fries und Hübner<sup>3)</sup> verläuft die Oxydation des 1-Methyl-naphthols-(2) in der gleichen Weise. Für das hierbei entstehende Dehydro-bis-[1-methyl-β-naphthol]<sup>4)</sup> ist besonders kennzeichnend, daß es in Xylol erwärmt unter Disproportionierung zerfällt: Neben zurückgebildetem 1-Methyl-naphthol-(2) wird dimeres Naphthochinon-(1.2)-methid-(1) erhalten. Das Dehydro-Derivat des Alkali-Einwirkungsproduktes zeigt gleiches Verhalten: Der erhitzten Xylollösung konnte mit Alkali zurückgebildetes Alkali-Einwirkungsprodukt entzogen werden, während in der Lösung ein gelbes öliges Phenyl-naphthochinonmethid-Derivat VII zurückblieb, welches erst nach reduktiver Acetylierung als VIII krystallin erhalten werden konnte.

Das Alkali-Einwirkungsprodukt des Oxy-oxo-diisohomogenols ist demnach tatsächlich ein Phenyl-naphthol-Derivat, aber das phenolische Hydroxyl ist nicht α- (II), sondern β-ständig (IV). Die sterische Behinderung des zwischen zwei o-ständigen Methylgruppen befindlichen Hydroxyls wird damit verständlich.

Die Phenyl-naphthalinstruktur wird auch von dem Ergebnis der Chromsäureoxydation bestätigt: Hier entsteht ein dunkelrotes 6.7-Dimethoxy-2-methyl-1-[3.4-dimethoxy-phenyl]-naphthochinon-(3.4) (IX). Es ist von Interesse, daß die Weiteroxydation dieses Phenyl-o-naphthochinons unter Ringverengung wieder zu dem Phenylhydrindensystem zurückführt<sup>5)</sup>: es entsteht (wahrscheinlich über das nicht isolierte 1.2-Dioxy-Derivat X) 1-Oxy-5.6-dimethoxy-2-methyl-1-[3.4-dimethoxy-phenyl]-hydrindenon-(3) (XI)\* bzw. 5-Pyruvyl-4-veratroyl-veratrol.



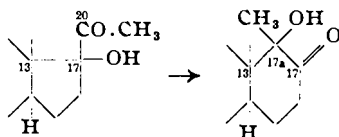
Die Alkali-Einwirkung auf Oxy-oxo-diisohomogenol besteht also nicht in einfacher Wasserabspaltung, wie ursprünglich angenommen wurde, sondern führt auch eine Ringerweiterung herbei. Diese Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts entspricht dem vor erst einigen Jahren entdeckten Übergang der 17-Oxy-20-oxo-steroiden in 17-Oxo-17a-methyl-17a-oxy-D-homo-steroiden<sup>6)</sup>:

<sup>3)</sup> B. **39**, 435 [1905].

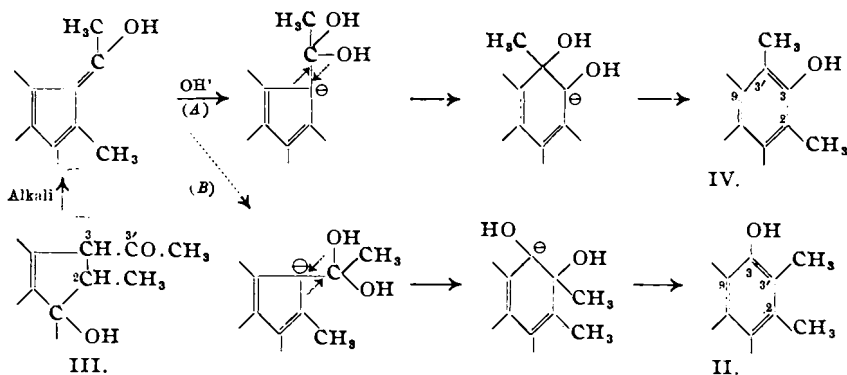
<sup>4)</sup> R. Pummerer u. E. Cherbuliez, B. **47**, 2957 [1914]; **52**, 1392 [1919]; R. Pummerer, B. **52**, 1403 [1919].

<sup>5)</sup> Vergl. z. B. die Bildung von Cyclopentanon aus Cyclohexandion-(1.2), O. Wallach, A. **414**, 296 [1916]; **437**, 148 [1924].

<sup>6)</sup> K. Miescher u. H. Kägi, Chem. and Ind. **57**, 276 [1938]; Helv. chim. Acta **22**, 184 [1939]; L. Ruzicka, K. Gätzi u. T. Reichstein, Helv. chim. Acta **22**, 626 [1939]; L. Ruzicka, M. W. Goldberg u. F. Hunziker, Helv. chim. Acta **22**, 707 [1939]; L. Ruzicka u. H. F. Meldahl, Helv. chim. Acta **23**, 364, 513 [1940]; H. E. Stavely, Journ. Amer. chem. Soc. **62**, 489 [1940]; **63**, 3127 [1941].



Wir formulieren den Vorgang (in geringer Abweichung von dem ähnlichen Versuch von Shoppee und Prins<sup>7)</sup>) als eine durch Hydroxylionen katalysierte Verlagerung der Bindung  $C_9-C_3$  nach  $C_9-C_3'$  (Schema A):



Die ebenfalls denkbare Umlagerung durch Übergang der Bindung  $C_2-C_3$  nach  $C_2-C_3'$  (Schema B<sup>8)</sup>) scheint in unserem Falle, wenn überhaupt, in sehr untergeordnetem Maße stattzufinden, denn wir konnten neben dem in guter Ausbeute entstehenden  $\beta$ -Naphthol-Derivat IV das  $\alpha$ -Isomere II vorläufig nicht auffinden.

Es wird beabsichtigt, diese Reaktion noch weiter zu untersuchen, denn Oxyoxodiisoeugenol lagert sich mit Alkali nicht um<sup>9)</sup> (daher die positive Jodoformreaktion!), zum Zeichen, daß die Umlagerung von feineren, noch nicht ganz erkannten konstitutiven Faktoren beherrscht wird.

#### Beschreibung der Versuche.

3-Oxy-6.7-dimethoxy-2.4-dimethyl-1-[3.4-dimethoxy-phenyl]-naphthalin (IV)<sup>1)</sup> aus Oxy-oxo-diisohomogenol (III) (Verbesserte Darstellung): 5 g aus Essigester umkrystallisiertes Oxy-oxo-diisohomogenol werden in einem Gemisch von 100 ccm Alkohol und 50 ccm 10-proz. wäbr. Natronlauge auf dem Wasserbad aufgelöst (etwa 40 Min.), dann bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt und Kohlendioxyd eingeleitet. Der farblose Niederschlag wird mit heißem Wasser ausgewaschen und aus der eben ausreichenden Menge Alkohol umkrystallisiert. Ausb. 4.2 g. Schmp. 175°. In verd. alkohol. Alkalien mit blaßgelber, in Eisessig-Schwefelsäure (5:1) mit

<sup>7)</sup> Helv. chim. Acta **26**, 185 [1943]; ferner: Helv. chim. Acta **26**, 201, 1004 [1943].

<sup>8)</sup> Umlagerungen nach Schema B sind zurzeit nur bei der Semipinakolin-Desaminierung von alicyclischen tertiären  $\alpha$ -Amino-alkoholen sicher nachgewiesen (M. W. Goldberg u. R. Monnier, Helv. chim. Acta **23**, 367 [1940]; H. Barbier, Helv. chim. Acta **23**, 519, 524 [1940]; B. Tchoubar, Compt. rend. Acad. Sciences **215**, 224 [1942]; vergl. H. Arnold, B. **76**, 777 [1943]; C. W. Shoppee u. D. A. Prins, a. a. O.).

rotbrauner, auf Wasserzusatz verschwindender Farbe löslich. Keine Färbung mit alkohol. Eisen(III)-chlorid-Lösung.

0.2 g des Phenyl-naphthol-Derivats werden mit 0.2 g des betreffenden Trinitrobenzol-Abkömmlings in 5 ccm Alkohol auf dem Wasserbad aufgelöst. Die sich aus den dunkelroten Lösungen ausscheidenden Molekülverbindungen werden zur Analyse aus Alkohol umkrystallisiert.

Trinitrobenzol-Verb.: Leberrote, vieleckige, kurze Prismen. Schmp. 123°.

$C_{22}H_{24}O_5 \cdot C_6H_3O_6N_3$  (613.54). Ber. N 6.9. Gef. N 7.2.

Trinitrotoluol-Verb.: Zinnoberröte Prismen. Schmp. 136°.

$C_{22}H_{24}O_6 \cdot C_7H_5O_6N_3$  (627.57). Ber. N 6.7. Gef. N 6.9.

Trinitroxylol-Verb.: Gelbbraune Prismen. Schmp. 137°.

$C_{22}H_{24}O_6 \cdot C_8H_7O_6N_3$  (641.61). Ber. N 6.5. Gef. N 6.6.

Pikrinsäure-Verb.: Braunviolette Nadeln. Schmp. 148°.

$C_{22}H_{24}O_5 \cdot C_6H_3O_7N_3$  (597.52). Ber. N 7.0. Gef. N 6.9.

Dehydro-bis-[3-oxy-6.7-dimethoxy-2.4-dimethyl-1-(3.4-dimethoxyphenyl)-naphthalin] = 1-[6.7-Dimethoxy-1.3-dimethyl-4-(3.4-dimethoxyphenyl)-naphthyl-(2)]-äther des 1-Oxy-2-oxo-1.3-dimethyl-6.7-dimethoxy-4-[3.4-dimethoxyphenyl]-1.2-dihydro-naphthalins (V).

Aus dem Phenyl-naphthol-Derivat IV: a) 0.5 g Phenyl-naphthol-Derivat werden in 20 ccm Alkohol aufgelöst und mit 20 ccm 5-proz. Kaliumpersulfatlösung 30 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Der fahlgelbe Niederschlag wird aus Benzol oder aus viel Alkohol umkrystallisiert. Ausb. 0.4 g. Schmp. 174°. — b) 4 g Phenyl-naphthol-Derivat in 35 ccm 2-n.Natriummethylat werden bei Raumtemperatur mit Jod-Jodnatrium-Lösung (3.25 g Jod in 100 ccm 10-proz. Jodnatriumlösung) tropfenweise versetzt, bis die Farbe des Jods bestehen bleibt. Ausb. 3 g. Schmp. 174—175°. (Der Methyläther des Phenyl-naphthol-Derivats bleibt bei dieser Behandlung unverändert.)

Aus Oxy-oxo-diisohomogenol (III): a) 5 g Oxy-oxo-diisohomogenol werden in einem Gemisch von 40 ccm Alkohol und 20 ccm 3-proz. Natronlauge auf dem Wasserbad aufgelöst und dann mit 20 ccm 10-proz. Kaliumpersulfatlösung versetzt. Ausb. 3.6 g. Schmp. 174—175°. — b) 5 g Oxy-oxo-diisohomogenol werden in 50 ccm 2-n.Natriummethylat und 20 ccm Wasser auf dem Wasserbad gelöst, abgekühlt und mit Jod-Jodnatrium-Lösung tropfenweise versetzt. Ausb. 3.8 g. Schmp. 175—176°.

Fahlgelbe, seidige Nadeln. Schmp. nach wiederholtem Umlösen aus Alkohol oder Benzol 176—177°. In den üblichen organ. Lösungsmitteln schwer bis unlöslich. Unlöslich in wäßr. Alkalien. Nicht acetylierbar. Keine Reaktion mit Pikrinsäure.

$(C_{22}H_{28}O_6)_2$  (734.82). Ber. C 71.9, H 6.3, Mol.-Gew. 734.8.

Gef. „ 71.8, „ 6.2, „ 646.8 (Rast).

Reduktion: a) 0.5 g Dehydro-Verbindung V werden in 15 ccm Alkohol mit 0.5 ccm Eisessig und 1.0 g Phenylhydrazin oder Hydroxylaminacetat 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt, dann mit Wasser versetzt. Der farblose Niederschlag krystallisiert aus wenig Alkohol. Ausb. 0.36 bzw. 0.38 g des Phenyl-naphthol-Derivats V: Schmp. und Misch-Schmp. 174—176°. — b) 1 g Dehydro-Verbindung liefert, in 15 ccm Alkohol mit 0.3 g Zinkpulver und einigen Tropfen Eisessig 1 Stde. unter Rückfluß ge-

kocht, 0,7 g Phenyl-naphthol-Derivat V. Schmp. 175°. — c) 1 g Dehydro-Verbindung nimmt bei der Hydrierung in 50 ccm Eisessig in 15 Min. 67 ccm Wasserstoff auf (ber. 61,5 ccm) und liefert dabei 0,7 g des Phenyl-naphthol-Derivats V. Schmp. und Misch-Schmp. 175°.

Oxydation: 1 g Dehydro-Verbindung V wird in 20 ccm Eisessig gelöst und unter Eiskühlung mit 0,4 g Chromtrioxyd in 2 ccm Wasser und 6 ccm Eisessig versetzt. Das Gemisch wird nach 48 Stdn. mit Wasser verdünnt und mit Benzol ausgezogen. Der mit Sodalösung gewaschene Auszug ergibt 0,5 g 1-Oxy-5,6-dimethoxy-2-methyl-1-[3,4-dimethoxy-phenyl]-hydrindenon-(3) (XI). Derbe Prismen (aus Alkohol). Schmp. 151°, Misch-Schmp. 150—151°.

$C_{20}H_{22}O_6$  (358,38). Ber. C 67,0, H 6,2. Gef. C 67,0, H 6,3.

Aus der Soda-Waschlösung wurde 0,1 g Veratroylveratrumsäure vom Schmp. 219—220° erhalten.

Erwärmen in Xylol: 1,0 g Dehydro-Verbindung V wird in 10 ccm absol. Xylol 20 Min. unter Rückfluß gekocht, dann mit 200 ccm Benzol verdünnt und 20-mal mit je 100 ccm 30-proz. Natronlauge ausgeschüttelt. Die vereinigten wäßrig-alkal. Auszüge werden angesäuert und ergeben 0,4 g Phenyl-naphthol-Derivat IV. Farblose Plättchen (aus Alkohol), Schmp. 175°. — In der Benzol-Xylol-Schicht bleibt ein gelbes Öl zurück, das keine Neigung zur Krystallisation zeigt. Es wird mit 5 ccm Essigsäureanhydrid und 1 ccm Eisessig übergossen und auf dem Wasserbad unter anteilweisem Zusatz von 1 g Zinkpulver und zeitweisem Schütteln 10 Min. erwärmt. Die farblos gewordene Lösung wird in Eiswasser filtriert, in dem sich ein schnell erstarrendes, in den meisten Lösungsmitteln leicht lösliches Öl ausscheidet. Die alkohol. Lösung hinterläßt bei langsamem Verdunsten an den Wänden des Kolbens farblose, kurze Prismen, die in die Mutterlauge zurückgekratzt, abgesaugt werden können. Ausb. nur 90 mg. Schmp. 127—129°. Es liegt (nicht ganz reines)  $\alpha,\beta$ -Bis-[6,7-dimethoxy-2-methyl-3-acetoxy-1-(3,4-dimethoxy-phenyl)-naphthyl-(4)]-äthan (VIII) vor.

$C_{48}H_{50}O_{12}$  (818,88). Ber. C 70,4, H 6,2. Gef. C 70,2, 70,3, H 6,6, 6,7.

Oxydation des Phenyl-naphthol-Derivats IV zu 6,7-Dimethoxy-2-methyl-1-[3,4-dimethoxy-phenyl]-naphthochinon-(3,4) (IX).

Eine Lösung von 5 g des Phenyl-naphthol-Derivats in 50 ccm Eisessig wird auf dem Wasserbad mit 4 g Chromtrioxyd in 10 ccm Wasser und 30 ccm Eisessig tropfenweise versetzt (1 Stde.), nach weiteren 5-stdg. Erwärmen mit Wasser verdünnt und mit Benzol ausgeschüttelt. Die dunkelrote Benzol-lösung wird mit Sodalösung gewaschen (aus letzterer: 0,1 g Veratroylveratrumsäure vom Schmp. 220°) und eingedampft: Rotbrauner öliger Rückstand. Dieser scheidet, in heißem Alkohol aufgenommen, ein tiefrotbraunes Pulver ab (2,0 g, Schmp. 206°), welches nach 24 Stdn. abgesaugt wird. Aus dem Filtrat wird nach weiteren 24 Stdn. ein hellbraunes Pulver gewonnen (0,7 g, Schmp. 147°). Aus 20 ccm Alkohol farblose Prismen des 1-Oxy-5,6-dimethoxy-2-methyl-1-[3,4-dimethoxy-phenyl]-hydrindenons-(3) (XI) vom Schmp. und Mischschmp. 150°.

Das erwärmte dunkelrote Pulver krystallisiert aus 150 ccm Alkohol in langen, braunroten Nadeln vom Schmp. 216—217° (IX). Größere Mengen werden zweckmäßig durch Lösen in wenig Chloroform und Zusatz von heißem

Alkohol umkrystallisiert. In alkohol. Natronlauge mit schmutzig-grüner Farbe löslich.

$C_{21}H_{20}O_6$  (368.37). Ber. C 68.5, H 5.5. Gef. C 68.1, H 5.8.

6.7-Dimethoxy-2-methyl-3.4-diacetoxy-1-[3.4-dimethoxy-phenyl]-naphthalin: In eine Lösung des Phenyl-o-naphthochinon-Derivats IX in der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid-Pyridin 1:1 wird auf dem Wasserbad bis zur Entfärbung Zinkpulver in kleinen Anteilen eingetragen. Aus der filtrierten und mit Wasser verd. Lösung scheiden sich farblose, zu Büscheln vereinigte lange Nadeln ab. Aus Alkohol Schmp. 190°. Brom in Eisessig wird nicht entfärbt.

$C_{21}H_{20}O_8$  (454.46). Ber. C 66.1, H 5.8. Gef. C 66.0, 66.2, H 5.8, 5.9.

4.5'-Dimethoxy-benzo-(1.2':1.2)-4-methyl-3-[3.4-dimethoxy-phenyl]-phenazin: 0.25 g Phenyl-o-naphthochinon-Derivat IX werden mit 0.25 g o-Phenylen-diamin in 10 ccm Alkohol einige Min. gekocht. In Alkohol schwer lösliche, aus Eisessig umkrystallisierbare, goldgelbe Nadelchen vom Schmp. 231°. Ausb. 0.41 g.

$C_{27}H_{24}O_4N_2$  (440.48). Ber. N 6.3. Gef. N 6.2.

Oxydation zu 5-Pyruvyl-4-veratroyl-veratrol\*): 1 g Phenyl-o-naphthochinon-Derivat IX wird in 20 ccm Eisessig auf dem Wasserbad mit 0.7 g Chromtrioxid in 1 ccm Wasser und 10 ccm Eisessig tropfenweise versetzt. Nach 30 Min. wird das Gemisch mit Wasser verdünnt und mit Benzol ausgezogen. Beim Verdampfen des Benzols wird ein aus Alkohol krystallisierender Rückstand erhalten: 0.3 g unverändertes Ausgangsmaterial. Aus der Mutterlauge scheiden sich beim Stehen 0.2 g strohgelbe Rosetten aus. Schmp. und Mischschmp. 134°.

$C_{20}H_{20}O_7$  (372.36). Ber. C 64.5, H 5.4. Gef. C 64.6, H 5.7.

Bei der Ausführung der Versuche wurden wir von Hrn. stud. chem. Gy. Gál aufs Beste unterstützt. Die Analysen verdanken wir Hrn. stud. chem. Z. v. Rácz. Für materielle Hilfe sprechen wir dem Országos Természettudományi tanács (Ungarischer Landes-Ausschuß zur Förderung der Naturwissenschaftlichen Forschung) unseren ergebenen Dank aus.

## 60. E. Eigenberger und H. Schubert: Die Einführung von Methylensulfonsäuregruppen.

[Aus d. Institut f. organ. Chemie a. d. Deutschen Techn. Hochschule Prag.]  
(Eingegangen am 20. März 1944.)

Aldehyde und Ketone lagern in alkalischem Medium leicht Formaldehyd an, wobei  $\alpha$ -ständige H-Atome gegen Methylolgruppen ausgetauscht werden. Aus Aceton und Formaldehyd erhielt B. Tollens den Anhydroenneaheptit<sup>1)</sup> als Endprodukt dieser Reaktion bei gleichzeitiger Reduktion der Carbonylgruppe und innermolekularer Verätherung. 3-Keto-butanol kann durch vorsichtige alkalische Kondensation von Formaldehyd und Aceton entweder mit Kaliumcarbonat<sup>2)</sup>, wäßriger<sup>3)</sup> oder alkoholischer Lauge<sup>4)</sup> gewonnen werden. Daneben entsteht das unsymmetrische Dimethylolaceton und hieraus das 2-Methylol-buten-(1)-on-(3)<sup>5)</sup> sowie beträchtliche Mengen von Reaktions-

<sup>1)</sup> B. Tollens, A. **276**, 82 [1893]. B. Tollens u. M. Apel, A. **289**, 46 [1896].

<sup>2)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 223207; Frdl. Fortschr. Teerfarb. Fabrikat. **10**, 1007.

<sup>3)</sup> A. Wohl u. A. Prill, A. **440**, 139 [1924].

<sup>4)</sup> Th. White u. R. N. Haward, Journ. chem. Soc. London **1948**, 25; C. **1948** II, 713.

<sup>5)</sup> L. A. German, Compt. rend. Acad. Sciences **208**, 586 [1936]; C. **1937** I, 829. H. Gault u. L. A. German, Compt. rend. Acad. Sciences **197**, 620 [1933]; C. **1933** II, 3408.