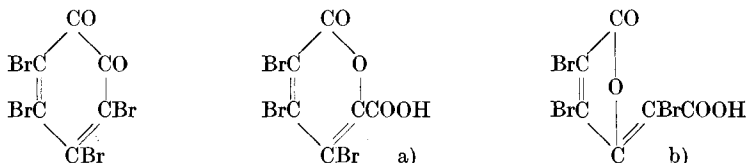


134. Oxydativer Abbau des Tetrachlor-o-benzochinons mit Perphthalsäure. Untersuchung der Oxydationsprodukte

von P. Karrer und E. Testa.

(16. III. 49.)

Bei der Oxydation von Tetrabrom-o-benzochinon mit Perphthalsäure wurde vor einiger Zeit¹⁾ ein Tribrom-muconsäure-lacton erhalten, für das wir die Formeln a) und b) in Erwägung zogen.



Über die weitere Untersuchung dieser Verbindung wird in der folgenden Abhandlung berichtet. Hier beschreiben wir die analoge Oxydation des Tetrachlor-o-chinons durch Perphthalsäure. Diese ergab zwei verschiedene Produkte: ein Trichlor-muconsäure-lacton, für das wir die Struktur des α, β, δ -Trichlor-muconsäure- γ -lactons (I) beweisen konnten, sowie Tetrachlormuconsäure (II). Beide Verbindungen wurden durch kochendes Wasser teilweise in 2,3,5-Trichlor-penten-(2)-on-(4)-säure-(1) (X), teilweise in α -Oxy- β, δ -dichlormuconsäure- γ -lacton (III) (Tabelle 2) verwandelt.

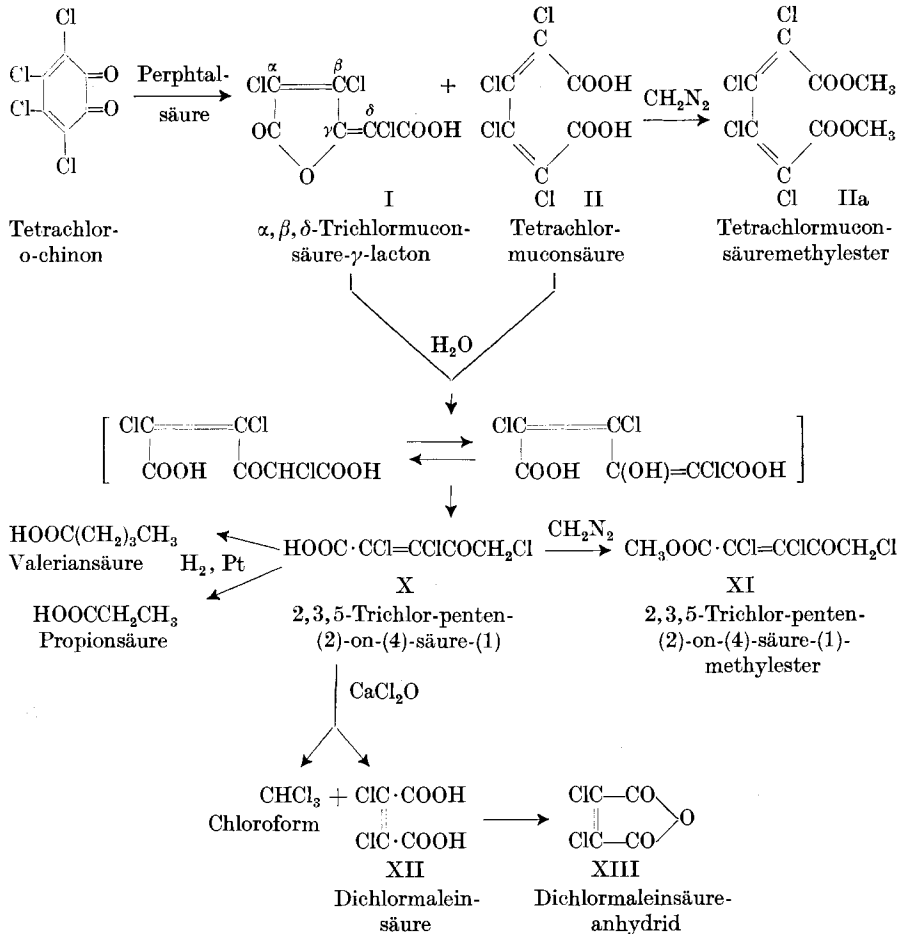
2,3,5-Trichlor-penten-(2)-on-(4)-säure-(1) (X) dürfte sich über die α, α', β -Trichlor- β' -oxymuconsäure als Zwischenprodukt bilden, die in der tautomeren Carbonylform eine β -Ketocarbonsäure ist und daher leicht CO_2 abgibt. Aus der 2,3,5-Trichlor-penten-(2)-on-(4)-säure-(1) (X) haben wir mittels Diazomethan den Methylester XI gewonnen und durch Reduktion mit Wasserstoff und Platin Valeriansäure und Propionsäure erhalten.

Die Konstitution der 2,3,5-Trichlor-penten-(2)-on-(4)-säure-(1) wird durch ihren Abbau mit Chlorkalk bewiesen, der zu Chloroform und Dichlormaleinsäure (XII) führte; letztere verwandelten wir zur weiteren Charakterisierung in ihr Anhydrid XIII.

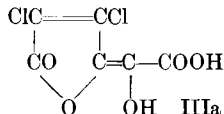
Das als Hydrolysenprodukt des α, β, δ -Trichlor-muconsäure- γ -lactons (I) und der Tetrachlormuconsäure (II) oben erwähnte Oxydichlor-muconsäure-lacton hat voraussichtlich die Formel III des α -Oxy- β, δ -dichlor-muconsäure- γ -lactons. Wenn man es als wahrscheinlich ansieht, daß von den 3 Chloratomen, die das α, β, δ -Trichlor-

¹⁾ P. Karrer und L. Schneider, Helv. **30**, 859 (1947).

Tabelle 1.



muconsäure-lacton enthält, zuerst ein solches gegen OH ausgetauscht wird, das in Nachbarstellung zu einer Carboxyl- (bzw. Lacton-)gruppe steht, so wäre neben Formel III auch noch diejenige des δ -Oxy- α, β -dichlor-muconsäure- γ -lactons (IIIa) für das Produkt der Hydrolyse



möglich. Wenn wir diese Formel weniger wahrscheinlich als III ansehen, so deshalb, weil die Verbindung ammoniakalische Silbernitratlösung, selbst in der Hitze, nur sehr wenig reduziert. Die Substanz IIIa würde aber nach Öffnung des Lactonringes ein En-diol ergeben, das ausserordentlich starke Reduktionswirkung zeigen müsste.

Wir formulieren daher das aus dem Trichlor-muconsäure- γ -lacton durch kochendes Wasser gebildete Oxy- β , δ -dichlor-muconsäure-lacton vorläufig entsprechend der Struktur III, ebenso seine weiteren Umsetzungsprodukte, sind uns aber bewusst, dass ein strenger Beweis für diese Konstitution noch aussteht. α -Oxy- β , δ -dichlor-muconsäure- γ -lacton (III) haben wir durch Diazomethan in das α -Methoxy- β , δ -dichlor-muconsäure-methylester- γ -lacton (V) übergeführt. Dieselbe Substanz entstand auch aus α , β , δ -Trichlor-muconsäure- γ -lacton (I) durch Veresterung mit Diazomethan, Hydrolyse dieses Esters Ia durch kochendes Wasser zum α -Oxy- β , δ -dichlormuconsäure-methylester- γ -lacton (IV) und Methylierung von dessen Enolgruppe mittels CH_2N_2 .

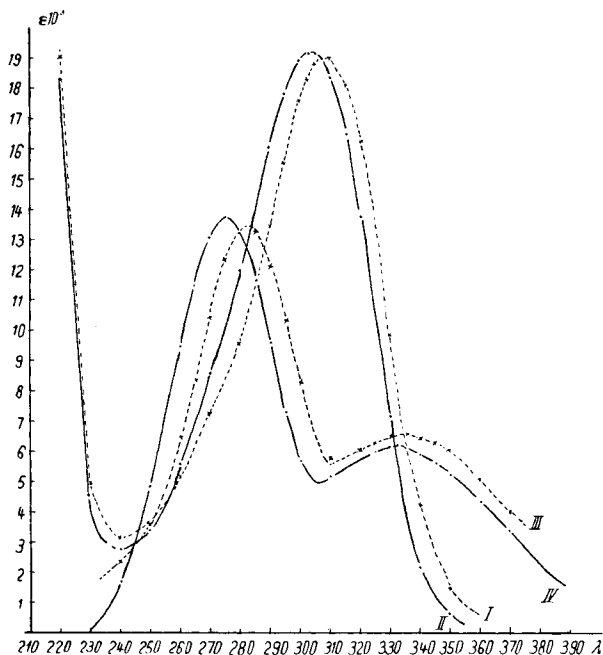


Fig. 1.

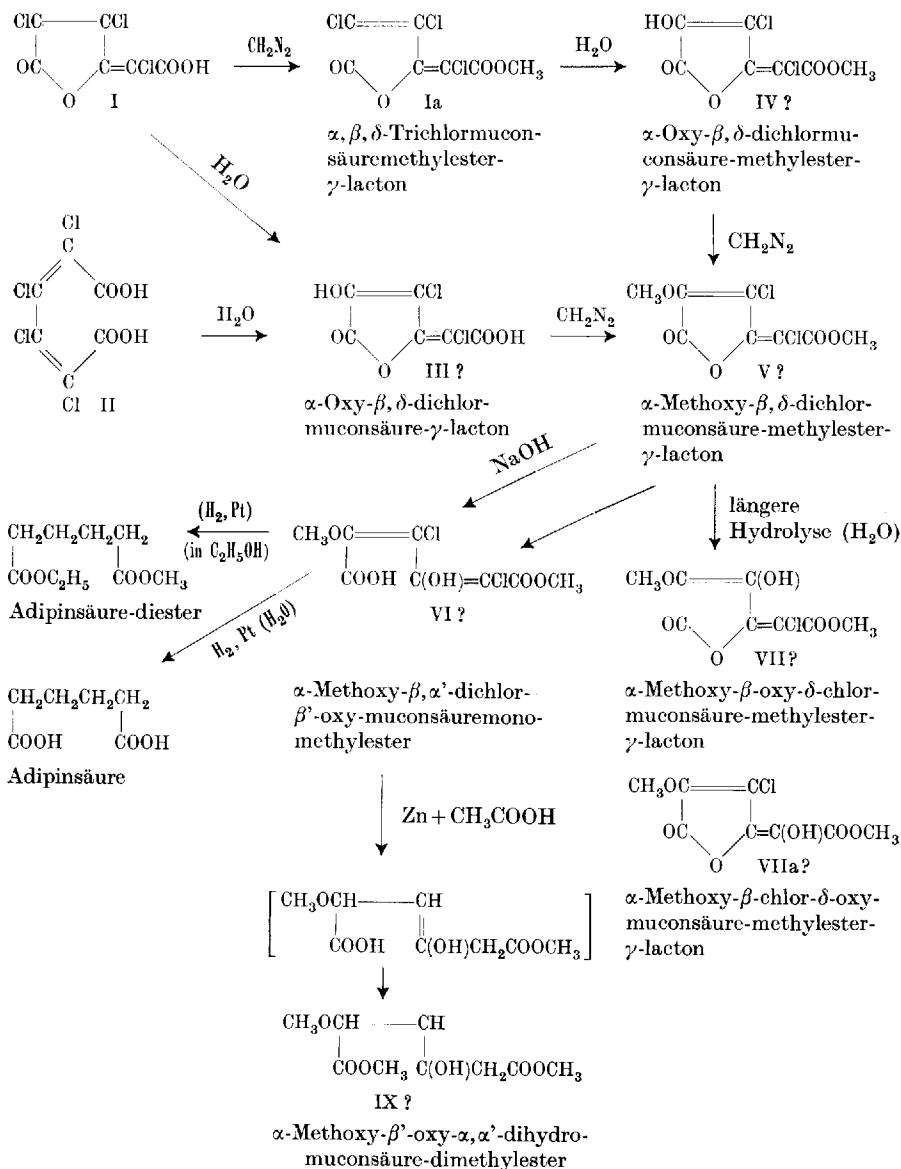
- | | |
|--|---|
| I Tribrommuconsäure- γ -lacton | III Oxy-dibrom-muconsäure- γ -lacton |
| II Trichlor-muconsäure- γ -lacton | IV Oxy-dichlor-muconsäure- γ -lacton |
- (Lösungsmittel: Äthylalkohol)

Mehrständige Hydrolyse des α -Methoxy- β , δ -dichlor-muconsäure-methylester- γ -lactons (V) mit heissem Wasser führte zum Ersatz eines weiteren Chloratoms in dieser Verbindung durch eine OH-Gruppe. Es handelt sich beim Umsetzungsprodukt entweder um das α -Methoxy- β -oxy- δ -chlor-muconsäure-methylester- γ -lacton (VII), oder um das α -Methoxy- β -chlor- δ -oxy-muconsäure-methylester- γ -lacton (VIIa).

Durch Natronlauge konnten wir das α -Methoxy- β , δ -dichlor-muconsäuremethylester- γ -lacton (V) in den α -Methoxy- β , α' -dichlor-

β' -oxy-muconsäure-monomethylester (VI) umwandeln. Dieser wurde durch Wasserstoff und Platin in alkoholischer Lösung zu Adipinsäuremethyl-äthylester, in wässriger Lösung zu Adipinsäure reduziert; naszierender Wasserstoff (aus Zink und Essigsäure in Äthanol) führte den Ester VI in eine Verbindung über, die wahrscheinlich die Konstitution des α -Methoxy- β' -oxy- α, α' -dihydromuconsäure-methylesters (IX) besitzt.

Tabelle 2.



Experimenteller Teil.

Oxydation von Tetrachlor-o-chinon mit Phtalmonopersäure: Tetrachlor-muconsäure (II) und Trichlormuconsäure- γ -lacton (I).

Oxydation von Tetrachlor-o-chinon.

Zu einer Lösung von 10 g Tetrachlor-o-benzochinon¹⁾ in möglichst wenig absolutem Äther gaben wir 12,1 g Phtalmonopersäure, die in 300 cm³ Äther gelöst waren. Nach fünftägigem Stehen im Dunkeln bei Zimmertemperatur besass die Flüssigkeit noch schwach rote Farbe und es hatte sich an den Wänden eine Kruste von Phtalsäure ausgeschieden. Die filtrierte Lösung wurde unter Normaldruck auf ca. 40 cm³ eingeeengt; weitere Mengen ausgefallener Phtalsäure haben wir abfiltriert und 60 cm³ absolutes Benzol zugegeben. Die Lösung, die sich bei der Zugabe von Benzol trübte, wurde nochmals, jetzt unter Vakuum, auf ein Volumen von ca. 65 cm³ eingeeengt; eine letzte Fraktion von Phtalsäure konnte so abgenutscht werden. Durch weiteres Einengen wurde die Lösung auf 25 cm³ gebracht, wobei sich 7 g einer Verbindung ausschieden. Diese erwies sich in Benzol, auch in der Wärme, ganz unlöslich, löste sich aber leicht in Äther und Alkohol. Sie wurde durch Auflösen in sehr wenig absolutem Äther, Verdünnen mit absolutem Benzol und langsames Verdunsten des Äthers in Form von grossen, glänzenden Kristallen erhalten und erwies sich als Tetrachlormuconsäure (II). Smp. 156,7⁰²). Ausbeute 30,5% der Theorie.

8,341 mg Substanz verbrauchten 5,901 cm³ 0,01-n. NaOH (Phenolphthalein).

$C_6H_2O_4Cl_4$ Ber. C 25,90 H 0,71 Cl 50,06% Äq. Gew. 140
Gef. „ 26,16 „ 0,70 „ 49,79% „ 141,5

Die filtrierte Lösung, aus welcher sich die Tetrachlormuconsäure ausgeschieden hatte, wurde im Vakuum auf ein kleines Volumen eingeeengt. Nach einigen Stunden kristallisierten 700 mg Trichlormuconsäure- γ -lacton (I) aus, das aus absolutem Benzol umkristallisiert und in Form von kleinen schönen Nadeln, deren Smp. 182⁰ beträgt, erhalten wurde. Ausbeute 3,5% der Theorie.

$C_6H_1O_4Cl_3$ Ber. C 29,58 H 0,41 Cl 43,85%
Gef. „ 30,06 „ 0,45 „ 43,81%

Als Rückstand dieser Oxydation blieb ein Öl zurück, das nach einigen Wochen erstarrte und bisher nicht näher untersucht wurde.

Die vorbeschriebene Oxydation haben wir mehrere Male durchgeführt und bei unveränderten Mengenverhältnissen die Oxydationszeit verändert. Wir konnten so feststellen, dass die Ausbeuten an Trichlormuconsäure- γ -lacton proportional mit der Oxydationszeit steigen, diejenigen der Tetrachlormuconsäure fallen.

Ausbeuten an Trichlormuconsäure- γ -lacton und Tetrachlormuconsäure:

Oxydationszeit	Tetrachlormuconsäure	Trichlormuconsäure- γ -lacton	„Öl“
3 Tage	sehr schlecht: das Tetrachlor-o-chinon ist zum Teil noch nicht in Reaktion eingetreten.		
4 Tage	10–11 g 43,5% d. Th.	Spuren	10 g
5 Tage	7 g 30,5% d. Th.	0,7 g 3,5% d. Th.	12 g
7 Tage	4 g 17 % d. Th.	2 g 10 % d. Th.	14 g

¹⁾ Th. Zincke und Fr. Küster, B. **21**, 2723 (1888); C. L. Jackson und R. D. McLaurin, Am. **37**, 11 (1907); C. L. Jackson und P. W. Carleton, Am. **39**, 497 (1908).

²⁾ Alle Schmelzpunkte, die in dieser Abhandlung angegeben sind, sind nicht korrigiert.

Farbreaktion des Trichlormuconsäure- γ -lactons.

Dessen Natriumhydrogencarbonatlösung wird innerhalb einer halben Stunde rotviolett; nach dem Ansäuern schlägt die Farbe nach gelb um.

Derivate der Tetrachlormuconsäure (II) und des Trichlormuconsäure- γ -lactons (I).

a) Tetrachlormuconsäure-dimethylester (IIa).

Die ätherische, filtrierte Lösung von 1 g Tetrachlormuconsäure wurde stark abgekühlt. In diese liess man eine ätherische Lösung von Diazomethan so lange zutropfen, bis sich nicht mehr Stickstoff entwickelte. Nach einer halben Stunde wurde der Äther im Vakuum verdunstet und das zurückgebliebene dicke, farblose Öl der Kugelrohrdestillation im Vakuum unterworfen. Es destillierte unter 11 mm Druck bei 135° Luftbadtemperatur. Die Ausbeute an dem Ester war quantitativ.

$C_8H_6O_4Cl_4$	Ber. C 31,20	H 1,95	OCH ₃ 20,10%
	Gef. „ 31,44	„ 2,03	„ 19,91%

b) Trichlormuconsäure-methylester- γ -lacton (Ia).

50 mg Trichlormuconsäure- γ -lacton wurden in wenig Äther gelöst und nach dem Abkühlen mit so viel ätherischer Diazomethanlösung behandelt bis sich kein Stickstoff mehr entwickelte und die gelbe Farbe des Diazomethans nicht mehr verschwand. Nach einer halben Stunde wurde der Äther im Vakuum verdunstet und der feste, krystalline Rückstand mehrmals aus absolutem Methanol umkrystallisiert. Weisse Nadeln. Smp. 107°. Ausbeute 70% der Theorie.

$C_7H_3O_4Cl_3$	Ber. C 32,70	H 1,16%	Gef. C 32,93	H 1,25%
-----------------	--------------	---------	--------------	---------

Konstitutionsaufklärung des Trichlormuconsäure- γ -lactons;

2, 3, 5-Trichlor-penten-(2)-on-(4)-säure-(I) (X).

1. Hydrolyse des Trichlormuconsäure- γ -lactons (I).

500 mg Trichlormuconsäure- γ -lacton wurden in 10 cm³ siedendem Wasser einige Minuten, d. h. bis die Lösung orange geworden war, erwärmt. Nach dem raschen Abkühlen wurde die Lösung im Vakuum eingeeengt und das Wasser so lange wegdestilliert bis eine Fällung eintrat. Nach mehrstündigem Stehen im Eisschrank hat man den Niederschlag X gesammelt und der Reinigung unterworfen. Die wässrige Lösung wurde weiter stark im Vakuum eingeeengt, wobei sich ein gelbes Produkt ausschied (III).

2. Hydrolyse von Tetrachlormuconsäure.

500 mg Tetrachlormuconsäure wurden in 10 cm³ siedendem Wasser der Hydrolyse unterworfen. Diese, sowie die Aufarbeitung der Reaktionslösung wurden wie die vorherbeschriebenen Umsetzungen mit Trichlormuconsäure- γ -lacton durchgeführt und ergaben dieselben Verbindungen in ungefähr gleichen Ausbeuten. Das gelbe Produkt III — als α -Oxy, β , δ -dichlormuconsäure- γ -lacton identifiziert — wird später näher beschrieben.

3. 2, 3, 5-Trichlor-penten-(2)-on-(4) säure-(I) (X).

Das bei den vorherbeschriebenen Hydrolysen ausgeschiedene Produkt X, dessen Smp. bei 104,5° lag, haben wir aus Benzol-Ligroin-Gemisch umkrystallisiert; der Schmelzpunkt stieg dabei auf 107° und blieb auch nach der Umkrystallisation aus Tetrachlorkohlenstoff konstant. Die Verbindung krystallisiert in langen, glänzenden Nadeln. Sie färbt beim langen Kochen mit Wasser die Lösung tiefrot. Die typische Farbreaktion des Trichlormuconsäure- γ -lactons zeigt sie nicht mehr, ebensowenig eine Eisenchlorid-Farbreaktion. Sie reduziert warme ammoniakalische Silbernitratlösung sehr stark. 2,3,5-Trichlor-

penten-(2)-on-(4)-säure-(1) ist in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und Benzol gut löslich, in Tetrachlorkohlenstoff nur in der Hitze, in Ligroin unlöslich. Ausbeute: 20 bis 25% der Theorie.

6,390 mg Subst. verbrauchten 2,93 cm³ 0,01-n. NaOH (Phenolphthalein).

C ₅ H ₃ O ₃ Cl ₃	Ber. C 27,60	H 1,38	Cl 48,89%	Äq.-Gew. 218
	Gef. „ 27,54	„ 1,15	„ 48,09%	„ 217,5

Als Zwischenstufe beim Übergang von I und II in X tritt vermutlich die α, β, α' -Trichlor- β' -oxy-muconsäure auf, deren Ketoform — α, β, α' -Trichlor- β' -keto- $\Delta^{\alpha, \beta}$ -dihydromuconsäure — in der Hitze leicht decarboxyliert werden wird.

4. 2, 3, 5-Trichlor-penten-(2)-on-(4)-methylester-(1) (XI).

Eine konzentrierte, ätherische Lösung von 450 mg der Säure X wurde nach dem Abkühlen mit so viel einer ätherischen Lösung von Diazomethan behandelt, bis keine weitere Entwicklung von N₂ mehr stattfand. Nach einer halben Stunde wurde der Äther verdunstet. Das zurückgebliebene Öl krystallisierte nach kurzer Zeit in prachtvollen Nadeln, die in CCl₄ schon in der Kälte löslich waren und sich aus Ligroin (Siedp. 60—90°) umkrystallisieren ließen. Smp. 86—87°, Ausbeute 70% der Theorie.

C ₆ H ₅ O ₃ Cl ₃	Ber. C 31,30	H 2,16	Cl 46,00	OCH ₃ 13,38%
	Gef. „ 31,65	„ 2,40	„ 45,65	„ 13,62%

5. Katalytische Reduktion

der 2, 3, 5-Trichlor-penten-(2)-on-(4)-säure-(1) (X).

500 mg von X wurden in 10 cm³ reinem Eisessig unter Anwendung von 53 mg PtO₂ als Katalysator mit Wasserstoff hydriert. Die Aufnahme entsprach ca. 5 Mol. H₂. Die fraktionierte Destillation des Reaktionsgemisches im Kugelrohr ergab Propionsäure und etwas Valeriansäure. (Eine kleine Menge des Ausgangsmaterials entzog sich der Hydrierung, vermutlich als Folge einer Katalysatorvergiftung durch den gebildeten Chlorwasserstoff.)

Propionsäure C ₃ H ₆ O ₂	Ber. C 48,70	H 8,11%	Gef. C 48,62	H 8,17%
---	--------------	---------	--------------	---------

6. Spaltung der 2, 3, 5-Trichlor-penten-(2)-on-(4)-säure-(1) (X) mittels Chlorkalk.

100 mg der Substanz X wurden 12 Stunden mit 30 cm³ halbgesättigter, wässriger Lösung von Chlorkalk stehen gelassen. Nach dieser Zeit war die Lösung trüb geworden und roch nach Chloroform: sie wurde filtriert, angesäuert und dreimal mit je 25 cm³ Äther extrahiert: nach dem Verdunsten des Äthers krystallisierte Dichlormaleinsäure (XII) aus, die nach der Umkrystallisation aus Äther-Ligroin in Übereinstimmung mit den Literaturangaben bei 118—120° schmolz. Sie wurde im Vakuum sublimiert und das in schönen, farblosen Prismen erhaltene Dichlormaleinsäureanhydrid (XIII) (Smp. 118—119° in Übereinstimmung mit der Literatur) analysiert.

C ₄ O ₃ Cl ₂	Ber. C 28,74	H 0	Cl 42,55%
	Gef. „ 28,79	„ 0	„ 42,63%

α -Oxy- β, δ -dichlormuconsäure- γ -lacton und einige seiner Umsetzungsprodukte.

1. α -Oxy- β, δ -dichlormuconsäure- γ -lacton (III).

Wie vorstehend beschrieben, war bei der Hydrolyse von Trichlormuconsäure- γ -lacton und Tetrachlormuconsäure neben der Verbindung X ein weiteres Produkt III entstanden. Dessen Ausbeute betrug 70% der Theorie.

Nach einigen Umkrystallisationen aus ziemlich viel Benzol schmolz diese hellgelbe Verbindung unter Zersetzung bei 225°. Sie ist in Wasser und Äther gut löslich und zeigt mit Eisen(III)-chloridlösung eine weinrote Färbung.

50 mg der Substanz wurden in Perjodsäurelösung gelöst; die jodometrische Titration zeigte aber nach zwei Tagen keinen Verbrauch an Perjodsäure. α -Oxy- β , δ -dichlormuconsäure- γ -lacton besass auch keine reduzierende Wirkung auf Silbernitratlösung.

$C_6H_2O_3Cl_2$	Ber. C 32,05	H 0,89	Cl 31,55%
	Gef. „ 32,32	„ 1,18	„ 31,63%

2. α -Methoxy- β , δ -dichlormuconsäure-methylester- γ -lacton (V).

200 mg der Verbindung III wurden in sehr wenig Äther gelöst und die filtrierte Lösung mit Diazomethan so lange behandelt, bis keine weitere Entwicklung von Stickstoff stattfand. Dann haben wir noch einen Überschuss an ätherischer Diazomethanlösung zugegeben und die Flüssigkeit 12 Stunden im Eisschrank stehen gelassen. Nach dem Verdunsten des Äthers krystallisierte das Lacton in Form kleiner, glänzender Krystalle aus, die aus wenig absolutem Methanol umkrystallisiert wurden. In Wasser ist es kaum löslich. Smp. 99,5–100°. Ausbeute 50% der Theorie.

$C_8H_6O_3Cl_2$	Ber. C 37,93	H 2,37	OC_2H_5 24,60%
	Gef. „ 37,61	„ 2,44	„ 24,89%

3. α -Oxy- β , δ -dichlormuconsäure-methylester- γ -lacton (IV).

200 mg Trichlormuconsäure-methylester- γ -lacton (Ia) wurden in 20 cm³ siedendem Wasser fünf Minuten erwärmt, wobei sich die Lösung goldgelb färbte. Beim Abkühlen fiel ein sehr schwach gelb gefärbtes, krystallines Produkt IV aus. Es löste sich in Benzol und Methanol auf, nicht aber in Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff. Mit einer Eisen(III)-chloridlösung zeigte die Verbindung rotbraune Farbreaktion, die nach einigen Stunden eine violette Nuance annahm. Die Verbindung IV wurde aus wenig Methanol umkrystallisiert. Smp. 166,5°–167°. Ausbeute 55% der Theorie.

$C_7H_4O_3Cl_2$	Ber. C 35,20	H 1,67	OC_2H_5 12,97%
	Gef. „ 35,22	„ 1,83	„ 13,27%

4. Überführung des Lactons IV in V.

20 mg der Verbindung IV wurden in wenig Äther gelöst und in der üblichen Weise mit CH_2N_2 methyliert. Nach dem Verdunsten des Äthers krystallisierten wir das Methylierungsprodukt V einmal aus Methanol um. Smp. 99–99,5°. Mischschmelzpunkt mit V (dargestellt aus III) 98,5–99,5°.

Die aus dem Lacton IV durch Methylierung gewonnene Verbindung V ist somit mit jener, die aus α -Oxy- β , δ -dichlormuconsäure- γ -lacton (III) erhalten worden war, identisch.

5. Hydrolyse des α -Methoxy- β , δ -dichlormuconsäure-methylester- γ -lactons.

200 mg der Verbindung V wurden 2½ Stunden in 25 cm³ Wasser am Rückflusskühler gekocht. Das anfangs geschmolzene Präparat löste sich allmählich auf. Die zu Beginn wasserklare Lösung färbte sich orangebraun; wir haben daher in der Hitze Tierkohle zugegeben, heiss filtriert und die viel heller gewordene Lösung abkühlen gelassen. Dabei schieden sich feine Nadeln aus, die aus Methanol umkrystallisiert wurden. In verdünnt-alkoholischer Lösung gibt die Substanz mit Eisen(III)-chlorid eine rotbraune Färbung. Sie reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung nicht. Smp. 167–168°. Ausbeute 17 mg, d. h. 9,5% der Theorie.

Die Verbindung ist entweder α -Methoxy- β -oxy- δ -chlormuconsäure-methylester- γ -lacton (VII) oder α -Methoxy- β -chlor- δ -oxy-muconsäure-methylester- γ -lacton (VIIa).

$C_8H_7O_6Cl$	Ber. C 41,02	H 3,01%	Gef. C 41,46	H 3,32%
---------------	--------------	---------	--------------	---------

Die Mutterlaugen von VII bzw. VIIa wurden auf $\frac{1}{3}$ ihres ursprünglichen Volumens eingeengt und einige Tage im Eisschrank stehen gelassen, wobei eine neue Krystallisation eintrat. Diese Krystalle schmolzen nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 100—101°.

Ein Mischschmelzpunkt mit der Verbindung VI (α -Methoxy- β , α' -dichlor- β' -oxy-muconsäure-methylester), die wir auch auf einem anderen Weg erhielten, den wir im nächsten Abschnitt beschreiben werden, zeigte keine Depression. Ausbeute 10%.

6. α -Methoxy- β , α' -dichlor- β' -oxy-muconsäure-monomethylester (VI).

300 mg der Verbindung V wurden mit 1 cm³ Methylalkohol übergossen und dazu die Lösung von 200 mg NaOH in 4 cm³ Wasser zugegeben. Nach drei Stunden hatte sich die Verbindung gelöst. Das Reaktionsgemisch blieb 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, wurde hierauf filtriert, mit konz. Salzsäure angesäuert und stark abgekühlt. Nach 5—6 Stunden war das Reaktionsprodukt in Form feiner, weisser Kryställchen quantitativ ausgefallen, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 100—101° schmolzen. Ausbeute 60% der Theorie.

Ein Mischschmelzpunkt mit Verbindung V (Ausgangsprodukt) zeigte eine Depression; trotz des gleichen Schmelzpunktes handelte es sich um zwei verschiedene Substanzen. Eisenchloridreaktion schwach braun.

6,545 mg verbrauchten 4,820 cm³ 0,01-n. NaOH (Phenolphthalein).

C ₈ H ₈ O ₆ Cl ₂	Ber. C 35,50	H 2,95	Cl 26,20	OCH ₃ 22,90%	Äq.-Gew. 135,45
	Gef. „ 35,99	„ 2,91	„ 26,30	„ 23,04%	„ 136,20

7. Katalytische Reduktion des α -Methoxy- β , α' -dichlor- β' -oxy-muconsäure-monomethylesters (VI).

a) Mikrohydrierung: 5,518 mg der Substanz VI, in 10 cm³ Eisessig gelöst, nahmen in 2½ Stunden 1,735 cm³ H₂ auf, d. h. 3,95 Mol. H₂ (6 mg PtO₂-Katalysator).

b) Präparative Hydrierung in Alkohol: 300 mg des Esters VI wurden in 15 cm³ Alkohol gelöst und in Anwesenheit von 50 mg PtO₂ reduziert. Nach einer Stunde war die Wasserstoffaufnahme beendigt. Wir haben die Lösung im Vakuum eingeeengt und das zurückgebliebene Öl der Destillation im Kugelrohr unterworfen. Der erhaltene Adipinsäure-äthylmethylester destillierte unter 11 mm Druck bei 115—120° Luftbadtemperatur. Ausbeute sehr gut.

C₉H₁₆O₄ Ber. C 55,50 H 8,52% Gef. C 55,78 H 8,56%

80 mg des Esters wurden in 1 cm³ Wasser 10 Stunden auf 200° erhitzt¹⁾; dann hat man das Rohr geöffnet und die vorhandenen Krystalle aus Wasser umkrystallisiert. Smp. 148,5—149,5°; Schmelzpunkt der Adipinsäure 149°. Der Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression.

c) Präparative Hydrierung in Wasser: 150 mg des Esters VI wurden in einigen Tropfen Methanol gelöst und nach der Zugabe von 20 cm³ Wasser mit 30 mg PtO₂ und H₂ reduziert. Sobald die Wasserstoffabsorption zum Stillstand gekommen war, haben wir die Lösung im Vakuum eingeeengt und den Rückstand aus Wasser umkrystallisiert. Smp. 148—149°. Ein Mischschmelzpunkt mit Adipinsäure gab keine Depression.

d) Reduktion des Esters VI mit Zinkgrüss und Alkohol-Eisessig: 500 mg des Esters VI wurden in 25 cm³ Alkohol und 10 cm³ Eisessig gelöst und nach Zugabe von 10 g Zinkgrüss bei 50° sechs Stunden heftig gerührt. Das Zink, sowie die ausgefallenen Zinksalze hat man hierauf abfiltriert und die Lösung im Vakuum stark eingeeengt; dabei schied sich eine weitere Menge von Zinksalzen aus, die in gleicher Weise entfernt wurden. Nach Zugabe von Wasser haben wir das dicke, beim Einengen zurückgebliebene Öl mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand des Ätherextraktes war ein wohlriechendes, dickes Öl: vermutlich handelte es sich um α -Methoxy- β' -oxy- α , α' -dihydromuconsäure-monomethylester.

¹⁾ Eine ähnliche Vorschrift für die Verseifung anderer Adipinsäureester ist von M. L. Bouveault, Bl. [3] 29, 1046 (1903) angegeben.

Dieses Öl wurde in möglichst wenig Äther gelöst, mit Diazomethan methyliert, der Äther verdunstet und der Rückstand der Destillation im Kugelrohr unterworfen. Hierbei ging die Verbindung unter 11 mm Druck zwischen 125–130° Luftbadtemperatur über. Ausbeute 12% der Theorie.

$C_9H_{14}O_6$	Ber. C 49,40	H 6,42	Cl 0	OCH_3 42,75%
	Gef. „ 48,82	„ 6,35	„ 0	„ 43,11%

Die Verbindung ist wahrscheinlich α -Methoxy- β' -oxy- α,α' -dihydromuconsäure-dimethylester.

Zusammenfassung.

Durch Oxydation des Tetrachlor-o-benzoquinons mit Perphthalsäure wurden 2 Verbindungen erhalten: α,β,δ -Trichlor-muconsäure- γ -lacton (I) und Tetrachlor-muconsäure (II). Die Konstitution des Trichlor-muconsäure- γ -lactons konnte durch Abbau bewiesen werden.

Durch verschiedene hydrolytische und zum Teil reduktive Prozesse liessen sich im α,β,δ -Trichlor-muconsäure- γ -lacton nacheinander alle Chloratome durch Hydroxylgruppen ersetzen. Die wahrscheinlichen Konstitutionsformeln dieser Verbindungen werden besprochen.

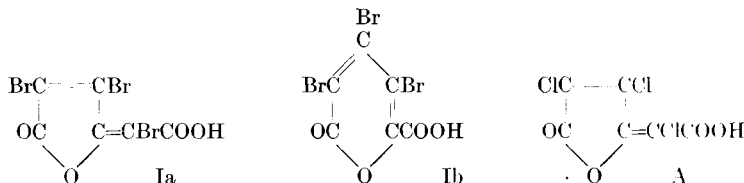
Zürich, Chemisches Institut der Universität.

135. Abbau des Tetrabrom-o-benzoquinons durch Perphthalsäure zum α,β,δ -Tribrom-muconsäure- γ -Lacton und dessen weitere Umsetzungsprodukte

von P. Karrer und Th. Hohl.

(16. III. 49.)

Die Frage nach der Konstitution des Tribrom-muconsäure-Lactons, welches aus Tetrabrom-o-benzoquinon durch Oxydation mit Perphthalsäure entsteht¹⁾, war s. Z. offen gelassen worden. Für die Verbindung kommen die beiden Formeln Ia und Ib in Frage.



Nun wurde in der voranstehenden Abhandlung bewiesen, dass das entsprechende Trichlor-muconsäure-Lacton, das aus Tetrachlor-o-

¹⁾ P. Karrer und L. Schneider, Helv. **30**, 859 (1947).