

Adsorption von Benzoldampf an engporigem Silicagel untersucht. Die Zonenhöhe kann dabei empirisch durch einfache Potenzfunktionen mit der Strömungsgeschwindigkeit und der Konzentration verknüpft werden. Einige Versuche über die Adsorption von Benzoldampf an Aktivkohle und von Tetrachlorkohlenstoffdampf an Silicagel deuten darauf hin, dass in diesen Systemen ähnliche Beziehungen Gültigkeit haben. Ferner kann gezeigt werden, dass sich bei bekannter Zonenhöhe und Zonengeschwindigkeit die Durchbruchzeiten mit guter Annäherung berechnen lassen.

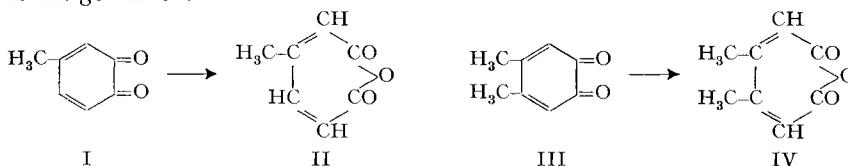
Technisch-chemisches Laboratorium
Eidg. Technische Hochschule, Zürich

33. *Cis, cis-β, β'*-Dimethylmuconsäureanhydrid

von P. Brassard und P. Karrer

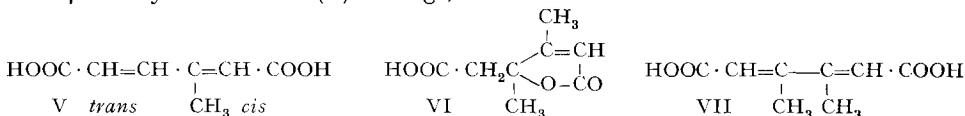
(3. XII. 59)

4-Methyl-o-benzochinon (I) lässt sich, wie vor längerer Zeit¹⁾ mitgeteilt wurde, durch Phtalpersäure zu *cis, cis-β*-Methylmuconsäureanhydrid (II) oxydieren. Wir haben jetzt 3,4-Dimethyl-o-benzochinon (III) dem gleichen Oxydationsverfahren unterworfen und dabei ein entsprechendes Produkt, das *cis, cis-β, β'*-Dimethylmuconsäureanhydrid (IV) erhalten. 3,4-Dimethyl-o-benzochinon liess sich nach TEUBER und RAU²⁾ aus 3,4-Dimethylphenol durch Oxydation mit Kaliumnitrosodisulfonat (FREMY'sches Salz) leicht gewinnen.



Cis, cis-β, β'-Dimethylmuconsäureanhydrid ist eine gut kristallisierte, bei 69° schmelzende Substanz, die sich bei vollkommenem Feuchtigkeitsausschluss lange Zeit unverändert aufbewahren lässt. Durch Wasser wird sie aber schon bei Zimmertemperatur schnell hydratisiert.

Während Wasser 4-Methyl-o-benzochinon (I), wie wir früher¹⁾ zeigten, zu *β*-Methylmuconsäure aufspaltet, in der nach ELVIDGE, LINSTEAD & SIMS³⁾ die *cis, trans-β*-Methylmuconsäure (V) vorliegt,



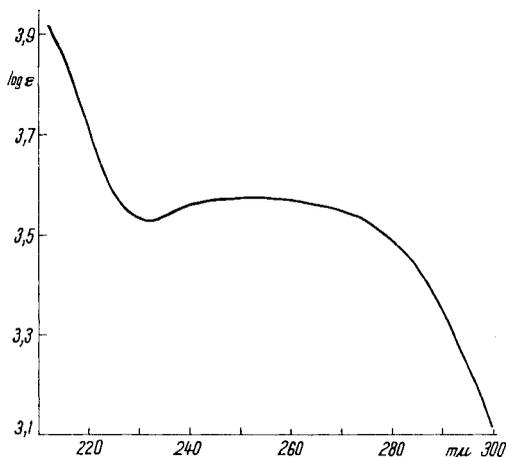
wird *cis, cis-β, β'*-Dimethylmuconsäureanhydrid (IV), auch unter den schonendsten Bedingungen, durch Wasser in die Lactoncarbonsäure VI (*γ*-Carboxymethyl-*β, γ*-

¹⁾ P. KARRER, R. SCHWYZER & A. NEUWIRTH, *Helv.* 31, 1210 (1948).

²⁾ H.-J. TEUBER & W. RAU, *Chem. Ber.* 86, 1036 (1953).

³⁾ J. A. ELVIDGE, R. P. LINSTEAD & P. SIMS, *J. chem. Soc.* 1951, 3398.

dimethyl- Δ^{α} -butenolid) verwandelt. Eine diesem Lacton zugrunde liegende β, β' -Dimethylmuconsäure (VII) konnten wir bei der Hydrolyse des Anhydrids IV nicht fassen. Es scheint demnach, dass diese Säure VII sowohl in einer *cis, cis*- wie in einer *cis, trans*-Form unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht beständig ist. Solche *cis*-Formen müssten, wie man aus dem Verhalten anderer Polyene mit CH_3 -Gruppen als Substituenten weiss⁴⁾⁵⁾, sterisch stark behindert sein.

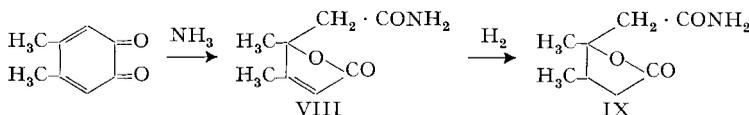


UV.-Spektrum von β, β' -Dimethylmuconsäureanhydrid in Cyclohexan

Cis, cis- β, β' -Dimethylmuconsäureanhydrid besitzt in Cyclohexanlösung ein sehr flaches Absorptionsmaximum bei 254–256 $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 3780$). Für *cis, cis*- β -Methylmuconsäureanhydrid werden in Dioxan 2 Absorptionsmaxima bei 265 und 280 $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 4970$ und 4970) angegeben³⁾. Flache Absorptionskurven und niedere Extinktionen sind bekanntlich auch für *cis*-Polyene mit behinderten Doppelbindungen charakteristisch⁵⁾. Vermutlich besitzt auch das *cis, cis*- β, β' -Dimethylmuconsäureanhydrid keinen ebenen Molekelbau.

Die Lactoncarbonsäure VI nahm bei der katalytischen Hydrierung 1 Mol. H_2 auf. Durch Diazomethan wurde sie in den Monomethylester übergeführt. Auch das Reduktionsprodukt von VI, das γ -Carboxymethyl- β, γ -dimethyl-butanolid, bildet mit Diazomethan einen Monomethylester.

Die Einwirkung von wasserfreiem NH_3 auf Dimethylmuconsäureanhydrid IV führte zum Amid VIII der Lactoncarbonsäure VI; das Amid liess sich katalytisch zum Dihydroderivat IX reduzieren.



⁴⁾ L. PAULING, Fortschr. Chem. org. Naturstoffe 3, 203 (1939); Helv. 32, 2241 (1949).

⁵⁾ F. C. GARBERS, C. H. EUGSTER & P. KARRER, Helv. 35, 1850 (1952).

Experimenteller Teil

Cis, cis-3,4-Dimethylmuconsäureanhydrid (IV). Eine Suspension von 5,4 g (0,04 Mol) 3,4-Dimethyl-o-benzochinon in 680 ml einer ätherischen Lösung von Phtalpersäure (0,0649 molar; 10% Überschuss) liess man 4 Tage unter häufigem Umschütteln bei 0° stehen. Dabei ging das Dimethyl-o-benzochinon bis auf einen geringen Rest in Lösung. Diese wurde nun auf Zimmertemperatur gebracht und mit weiteren 50 ml der Phtalpersäurelösung versetzt. Nachdem sich die letzten Kristalle von 3,4-Dimethyl-o-benzochinon gelöst hatten, hat man die Flüssigkeit filtriert, hierauf unter vermindertem Druck verdampft und den Rückstand mit 300 ml trockenem Benzol behandelt. Nach erneuter Filtration wurde das Filtrat im Vakuum zur Trockne gebracht und der kristalline Rückstand mit kochendem Ligroin (Sdp. 60–90°) ausgezogen. Beim Abkühlen dieser Lösung kristallisierte das *cis, cis-3,4-Dimethylmuconsäureanhydrid* in farblosen Nadeln aus; Smp. 69°.

$C_8H_8O_3$ (152,14) Ber. C 63,15 H 5,30% Gef. C 63,40 H 5,29%

γ -Carboxymethyl- β , γ -dimethyl- Δ^α -butenolid (VI). 100 mg Anhydrid IV wurden in 5 ml Wasser unter schwachem Erwärmen (50°) gelöst. Dann hat man diese Lösung im Vakuum eingedampft und den Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Die so erhaltene Lactoncarbonsäure VI kristallisierte in Blättchen; Smp. 103–104° Absorptionsspektrum in Wasser: λ_{max} 213 μ ($\epsilon = 11070$).

$C_8H_{10}O_4$ (170,16) Ber. C 56,46 H 5,92% Gef. C 56,70 H 6,11%

Zwecks Herstellung des *Methylesters* des *γ -Carboxymethyl- β , γ -dimethyl- Δ^α -butenolids* haben wir 70 mg dieser Verbindung in 25 ml Äther suspendiert und einen Überschuss ätherischer Diazomethanolösung zugesetzt. Nach Auflösung der Kristalle der Säure hat man das Lösungsmittel verdampft und den Rückstand im Hochvakuum destilliert. Der Ester ging im Kugelrohr unter 0,02 Torr bei 70–75° Luftbadtemperatur über.

$C_9H_{12}O_4$ (184,18) Ber. C 58,68 H 6,57 OCH_3 16,85% Gef. C 58,42 H 6,57 OCH_3 16,90%

γ -Carbomethoxymethyl- β , γ -dimethyl-butanolid. 66,2 mg der Lactoncarbonsäure VI wurden in Wasser mit 74 mg PtO_2 und H_2 hydriert. Nach Aufnahme von 1 Mol. H_2 hat man die Lösung im Vakuum eingedampft, den Rückstand in Äther suspendiert, mit einem Überschuss ätherischer Diazomethanolösung versetzt, die entstandene ätherische Lösung des Methylesters des *γ -Carboxymethyl- β , γ -dimethyl-butanolids* zur Trockne gebracht und den Ester im Hochvakuum destilliert (Destillation im Kugelrohr unter 0,04 Torr bei 60–70° Luftbadtemperatur).

$C_9H_{14}O_4$ (186,20) Ber. C 58,05 H 7,58 OCH_3 16,67% Gef. C 57,75 H 7,79 OCH_3 16,89%

Amid des γ -Carboxymethyl- β , γ -dimethyl- Δ^α -butenolids (VIII). 107 mg 3,4-Dimethylmuconsäureanhydrid wurden in 25 ml trockenem Benzol suspendiert und trockenes Ammoniak-Gas eingeleitet. Die Substanz ging dabei in Lösung; hierauf fiel ein Öl aus, das allmählich kristallin wurde. Das so entstandene Amid wurde aus Benzol umkristallisiert. Ausbeute 62 mg. Die Verbindung bestand aus farblosen Nadelchen; Smp. 130–131°.

$C_8H_{11}O_3N$ (169,17) Ber. C 56,79 H 6,55 N 8,28% Gef. C 56,83 H 6,88 N 8,03%

Bei der Hydrierung des Amids VIII in Wasser mit H_2 und PtO_2 wurde 1 Mol. H_2 absorbiert.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Oxydation von 3,4-Dimethyl-o-benzochinon mit Phtalpersäure wurde *cis, cis- β , β' -Dimethylmuconsäureanhydrid* erhalten, das bei der Verseifung mit Wasser in eine Lactoncarbonsäure, das *γ -Carboxymethyl- β , γ -dimethyl- Δ^α -butenolid*, übergeht. Es werden weitere Derivate dieser Lactoncarbonsäure beschrieben.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.