

# Über die Einwirkung von Bleitetraacetat auf Phenole III.

## Darstellung von Derivaten des 2-Oxy-o-chinols.

Von

F. Wessely, J. Kotlan und F. Sinwel.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

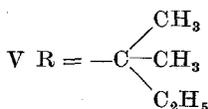
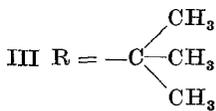
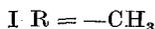
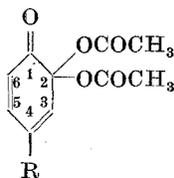
Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 30. April 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1952.)

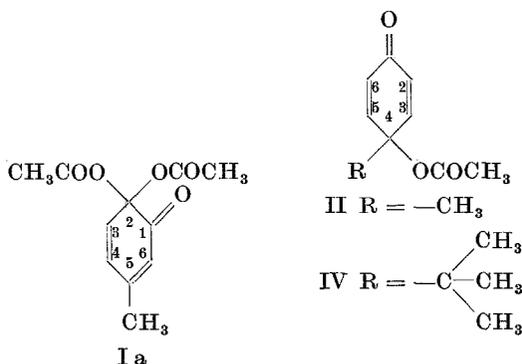
Bei der Einwirkung von Bleitetraacetat (PbTA) in Eisessig auf p-Kresol erhielten wir<sup>1</sup> 2 Reaktionsprodukte: das Diacetat des 4-Methyl-2-oxy-o-chinols I und das Monoacetat des 4-Methyl-p-chinols II.

Wir wollen in dieser und den folgenden Arbeiten der im *Beilstein*, 4. Aufl., Bd. VIII, S. 16, angewendeten Nomenklatur mit der entsprechenden Bezifferung der C-Atome folgen. Das o-Chinol wird dort auch als Cyclohexadien-(1,3)-ol-(6)-on-(5), das p-Chinol als Cyclohexadien-(1,4)-ol-(6)-on-(3) bezeichnet. Diese komplizierte Nomenklatur wollen wir aber nicht gebrauchen. In der ersten Arbeit<sup>1</sup> hatten wir teilweise eine etwas verschiedene Nomenklatur verwandt, die wir nicht mehr verwenden wollen.

Aus I entstand durch Hydrierung mit Palladiummohr in Äthanol, wobei 1 Mol Essigsäure gebildet wird, ein Monoacetat des Homobrenzcatechins, dessen saure Verseifung dieses zweiwertige Phenol liefert. Das eben erwähnte Monoacetat des Homobrenzcatechins ist nicht ein-



<sup>1</sup> F. Wessely und F. Sinwel, Mh. Chem. 81, 1055 (1950).



heitlich. Dies zeigt sich schon in einem unscharfen Schmp. und vor allem darin, daß bei der Oxydation dieses Präparates mit PbTA unter Verbrauch von 1 Mol, die 2 Äquivalenten CH<sub>3</sub>COO (siehe Abb. 4) entsprechen, ein Gemisch von 2 Substanzen entsteht, die bei gleicher Molekularformel verschiedene Schmp. zeigen. Der eine Stoff (Schmp. 140 bis 142°)<sup>2</sup> ist identisch mit I. Dem zweiten vom Schmp. 107 bis 109° muß nach den vorliegenden Ergebnissen die Formel Ia eines Diacetats des 5-Methyl-2-oxy-o-chinols zukommen. Das UV-Absorptionsspektrum von Ia ist, wie Abb. 1 zeigt, mit dem von I fast völlig gleich. Hydrierung von Ia liefert das gleiche Acetatgemisch wie I; Verseifung dieses ergibt ebenfalls Homobrenzcatechin. Damit ist also erwiesen, daß das bei der Hydrierung von I entstandene Acetat ein Gemisch der beiden isomeren Monoacetate des Homobrenzcatechins darstellt. Die Entstehung des 1-Acetoxy-2-oxy-4-methylbenzols neben dem erwarteten 1-Oxy-2-acetoxy-4-methylbenzol ist einer bei der Hydrierung vor sich gehenden Umesterung zu verdanken. Die Bildung von I bzw. von Ia aus den eben erwähnten isomeren Monoacetaten ist ein neues Beispiel für die Bildung von 2-Oxy-o-chinol-Derivaten. Nur entstehen sie aus anderen Ausgangsmaterialien als die bisher und die neu von uns dargestellten Verbindungen, nämlich aus Monoacetaten von zweiwertigen Phenolen. Besonders die Bildung von Ia ist von Interesse, wenn man das Verhalten des m-Kresols in Betracht zieht, das über 4 Äquivalente CH<sub>3</sub>COO verbraucht und aus dem wir auch bisher kein Chinolderivat isolieren konnten. Die bei der Hydrierung von I und Ia eintretende Umesterung ist auch bei der Hydrierung der weiter unten beschriebenen Verbindungen vom Typus der Diacetate substituierter 2-Oxy-o-chinole beobachtet worden.

Da die Einwirkung von PbTA auf p-substituierte Monophenole in Eisessig einen Weg zur Darstellung schwerer zugänglicher Brenzcatechin-

<sup>2</sup> Sämtliche Schmp. sind im Apparat nach *Kofler* bestimmt und unkorrigiert.

derivate zu eröffnen schien, haben wir die Reaktion auch noch an anderen Beispielen untersucht. Es wurden a) p-tert.-Butylphenol, b) p-tert.-

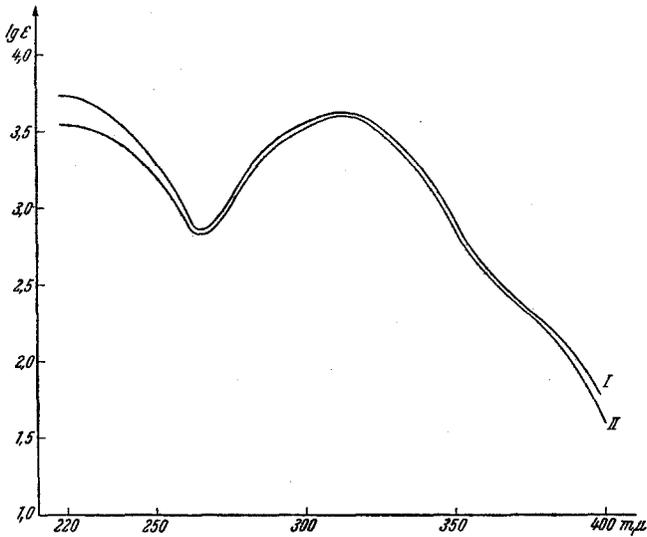


Abb. 1. UV-Absorptionsspektren in Alkohol:  
I. 5-Methyl-2-oxy-o-chinoldiacetat (Ia). II. 4-Methyl-2-oxy-o-chinoldiacetat (I).

Amylphenol und c) die mesoide und racemoide Form des 3,4-Di-(p-oxyphenyl)-hexans in Eisessig mit PbTA oxydiert.

Bei der Oxydation von a und b mit  $\frac{1}{20}$  molarer PbTA-Lösung unter den früher angegebenen Bedingungen<sup>3</sup> wurden nach 36 Stdn. 4,12

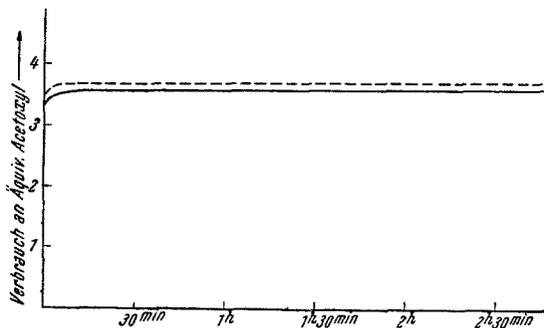


Abb. 2. — p-tert.-Butylphenol. - - - p-tert.-Amylphenol.

bzw. 4,07 Äquivalente  $\text{CH}_3\text{COO}$  verbraucht, so wie es für ein Phenol der Untergruppe 4 (p-Stellung besetzt, beide o-Stellungen frei) zu erwarten war. Auch der  $\Delta$ -Wert<sup>3</sup> (Unterschied im PbTA-Verbrauch nach

<sup>3</sup> F. Wessely, G. Lauterbach-Keil und F. Sinwel, Mh. Chem. 81, 811 (1950).

3 Min. und 36 Stdn.) von 0,6 bzw. 0,4 Äquivalenten  $\text{CH}_3\text{COO}$  ist in Übereinstimmung mit den für die Untergruppe 4 zu erwartenden Werten. Abb. 2 gibt die Zeit-Umsatzkurven wieder.

Bei den präparativen Versuchen erhielten wir aus a neben dem Diacetat des 4-tert.-Butyl-2-oxy-o-chinols III (Schmp. 93 bis 95°) das Acetat des 4-tert.-Butyl-p-chinols IV (Schmp. 40 bis 42°). Aus b wurde nur das Diacetat des 4-tert.-Amyl-2-oxy-o-chinols V (Schmp. 96 bis 98°)

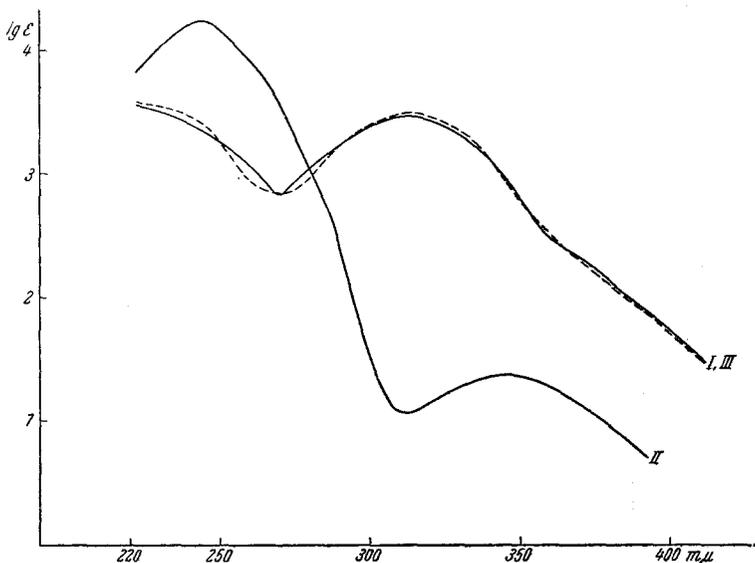


Abb. 3. UV-Absorptionsspektren in Alkohol:  
 — I. 4-tert.-Butyl-2-oxy-o-chinoldiacetat (III). II. 4-tert.-Butyl-p-chinolacetat (IV).  
 - - - III. 4-tert.-Amyl-2-oxy-o-chinoldiacetat (V).

rein isoliert. Das Acetat des 4-tert.-Amyl-p-chinols konnte noch nicht in Substanz isoliert werden. Aus Abb. 3 sind die UV-Absorptionsspektren der eben erwähnten Stoffe zu ersehen. Die Lage der Maxima und die  $\log \epsilon$ -Werte entsprechen den für die Verbindungen I bzw. II gefundenen.

Die Ergebnisse der Hydrierung sind ebenfalls mit den angegebenen Konstitutionsformeln im Einklang. III lieferte in Äthanol mit Palladiummohr ein farbloses, alkalilösliches Öl, das bei der sauren Verseifung das noch nicht in Kristallen erhaltene 1,2-Dioxy-4-tert.-butylbenzol lieferte. Es gelang aber, von diesem Stoff durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Pyridin ein kristallisiertes Diacetat vom Schmp. 79 bis 80° zu erhalten. IV ergab bei der Hydrierung das 4-tert.-Butylphenol. V lieferte bei der Hydrierung ein Monoacetat von sehr unscharfem Schmp., was auf die gleiche Ursache, wie sie bei der Hydrierung von I

erwähnt wurde, zurückzuführen sein wird. Die saure Verseifung dieses Acetatgemisches lieferte das 1,2-Dioxy-4-tert.-amylbenzol vom Schmp. 47 bis 49°, aus dem bei der Acetylierung ein Diacetat vom Schmp. 56 bis 58° erhalten wurde.

Die quantitative Messung des PbTA-Verbrauches des mesoiden und racemoiden 3,4-Di-(p-oxyphenyl)-hexans VIa bzw. VIb ergab einen etwas höheren PbTA-Verbrauch, als für ein Phenol der Untergruppe 4 zu erwarten wäre. Die Abb. 4 enthält auch die Zeit-Umsatzkurve für

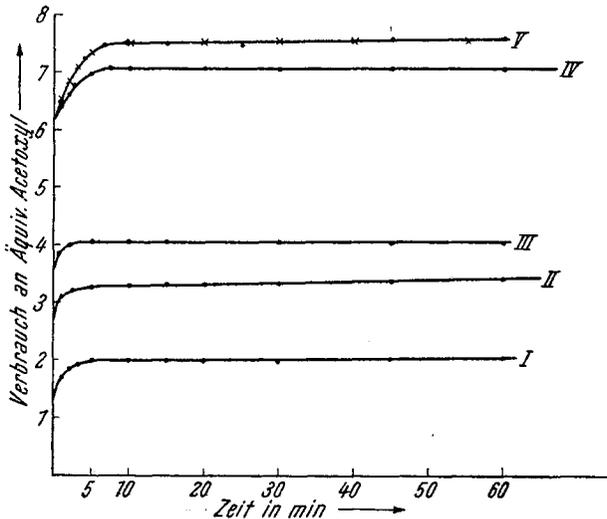
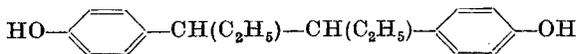


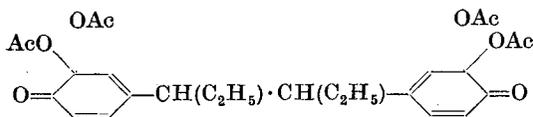
Abb. 4. I. Monoacetatgemisch des Homobrenzcatechins. II.  $\alpha$ -Naphthol. III.  $\beta$ -Naphthol.  
IV. p-Kresol in doppelter Konzentration. V.  $\times$  meso-3,4-Di-(p-oxyphenyl)-hexan.  
• rac.-3,4-Di-(p-oxyphenyl)-hexan.

die beiden Verbindungen im Vergleich mit der für das p-Kresol in der doppelten Konzentration.

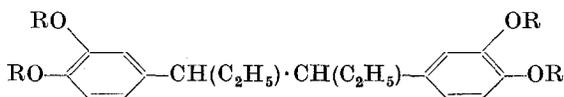
Bei der präparativen Oxydation von VIa bzw. VIb konnten wir nur die Verbindungen VIIa bzw. VIIb erhalten, die bei 194 bis 204° (Zers.) bzw. 147 bis 149° schmelzen. Das UV-Absorptionsspektrum der Verbindungen VIIa und VIIb sind in Abb. 5 enthalten.



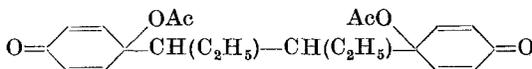
VI a, b



VII a, b



VIII a, b R = H  
 VIII c R = —COCH<sub>3</sub>  
 VIII d R = —CH<sub>3</sub>



IX

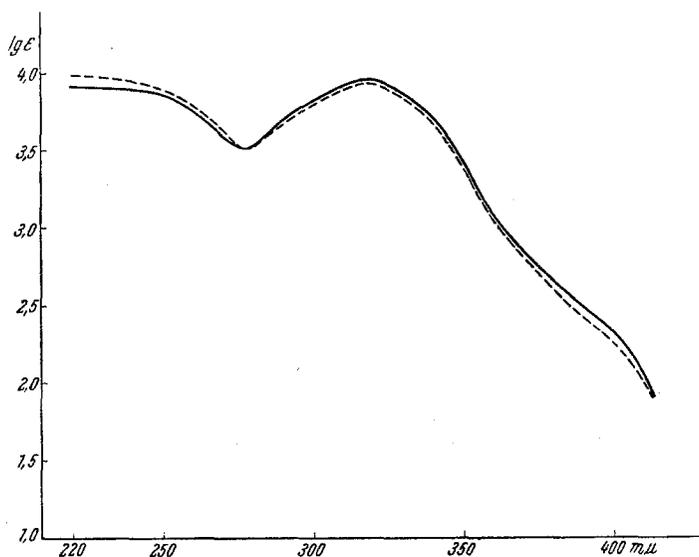


Abb. 5. UV-Absorptionsspektren in Alkohol:  
 — VII a. - - - VII b.

Die Isolierung der Verbindungen IX ist uns nicht gelungen. Wir konnten für ihre Bildung keine Anzeichen finden.

Die Hydrierung der Verbindungen VII a und VII b lieferte in beiden Fällen unter Freisetzung von je 2 Mol Essigsäure ein Acetatgemisch, das bei der Verseifung die freien Verbindungen 3,4-Di-(3,4-dioxy-phenyl)-hexan VIII a (mesoid) vom Schmp. 233 bis 236° bzw. VIII b (racemoid) vom Schmp. 138° ergaben. Die Acetylierung von VIII a lieferte ein Tetraacetat VIII c vom Schmp. 167,5 bis 168°; aus VIII b konnte das Tetraacetat bisher nicht kristallisiert erhalten werden. Von VIII a wurde durch Methylierung mit Dimethylsulfat der Tetramethyläther VIII d (Schmp. 132 bis 133°) dargestellt.

Die Verbindungen VIIIa und VIII d wurden schon von *B. R. Baker*<sup>4</sup> auf einem anderen Weg vom Propioveratron ausgehend über das Azin<sup>5</sup> dargestellt. Die von diesem Autor gemachten Angaben über die Schmp. der betreffenden Verbindungen decken sich mit unseren Befunden. Wir können auch die Angaben über die stark verringerte östrogene Aktivität bestätigen. VIII c zeigte bei der Injektion von 0,5 ml einer öligen Lösung an kastrierte Ratten noch mit 500  $\gamma$  keine 100%ige östrogene Wirkung<sup>6</sup>.

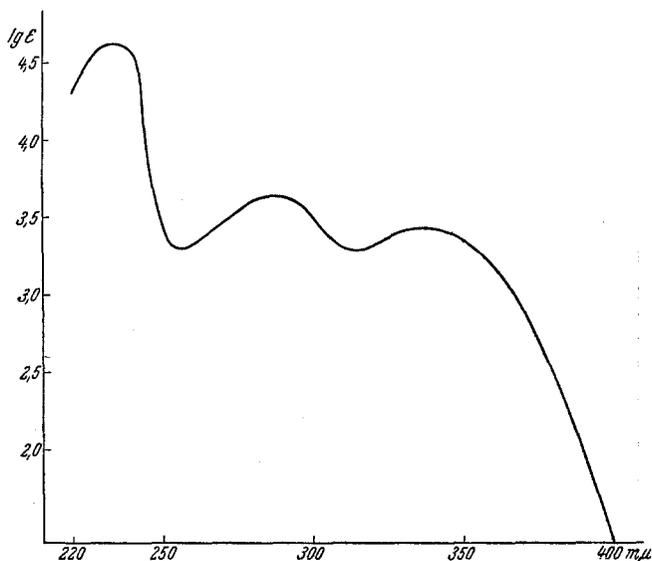


Abb. 6. UV-Absorptionsspektrum in Alkohol:  
2-Oxy-o-naphthochinoldiacetat.

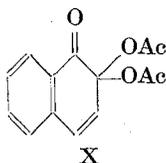
Von Oxyverbindungen kondensierter Ringsysteme konnten wir bisher nur die isomeren Naphthole untersuchen. In der 1. Mitteilung<sup>3</sup> haben wir die Einwirkung von PbTA in Eisessig auf  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol quantitativ untersucht.  $\alpha$ -Naphthol verbrauchte in 36 Stdn. 4,6,  $\beta$ -Naphthol 5,7 Äquivalente  $\text{CH}_3\text{COO}$ . Die neu aufgenommenen Zeit-Umsatzkurven für kürzere Reaktionszeiten sind in Abb. 4 wiedergegeben. Die Reaktion setzt also sehr rasch ein und die Hauptmenge PbTA ist schon in den ersten Minuten verbraucht. Dann folgt ein langsamerer weiterer Verbrauch, der wohl auf Nebenreaktionen zurückzuführen ist.

<sup>4</sup> J. Amer. chem. Soc. **65**, 1572 (1943).

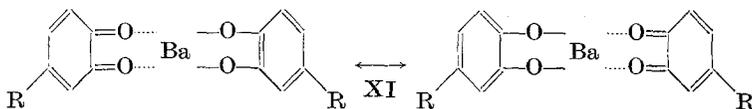
<sup>5</sup> Z. Földi und G. Fodor, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 589 (1941).

<sup>6</sup> Wir danken Herrn Dr. E. Kerschbaum (Fa. Sanabo, Wien) für die Durchführung der entsprechenden Versuche.

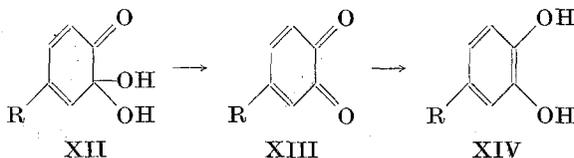
Jetzt haben wir präparative Versuche angestellt, aber bisher nur aus dem  $\alpha$ -Isomeren wohldefinierte Produkte erhalten. Einerseits isolierten wir das 1,4-Naphthochinon, dessen Bildung nicht auffällig ist. Einigermassen unerwartet war die Entstehung eines Stoffes der Molekularformel  $C_{14}H_{12}O_5$  (Schmp. 168 bis 169°), der 2 Acetylgruppen enthielt. Das UV-Spektrum dieser Verbindung ist in Abb. 6 wiedergegeben. Die Hydrierung lieferte ein öliges Monoacetat, das bei der Acetylierung ein Diacetylprodukt vom Schmp. 108,5° ergab. In der Mischung mit dem Diacetat des 1,2-Dioxynaphthalins trat keine Depression des Schmp. ein. Es kommt also diesem PbTA-Oxydationsprodukt des  $\alpha$ -Naphthols die Konstitution X zu und ist als Diacetat des 2-Oxy-o-naphthochinols zu bezeichnen<sup>6a</sup>. In der Bildung dieses Stoffes drückt sich ein charakteristischer Unterschied zwischen dem Phenol und dem  $\alpha$ -Naphthol aus.



Wir erwähnen noch die Tatsache, daß alle von uns in dieser Arbeit beschriebenen Diacetate der 2-Oxy-o-chinol-Derivate und des 2-Oxy-o-naphthochinols die von *R. Criegee* und *K. Klönk*<sup>7</sup> beschriebene Farbreaktion mit methylalkohol. Barytlaug (Auftreten von blauen und grünen Farbtönen) geben. Dies ist auch aus der Konstitution unserer Verbindungen heraus zu erwarten. Nach *Criegee* ist die Farbe bedingt durch die Bildung eines Farbstoffes der Konstitution XI. Dessen Entstehung



kann folgendermaßen gedeutet werden: Durch die Einwirkung der OH<sup>-</sup>-Ionen des Reagens wird aus den Diacetaten der 2-Oxy-o-chinole



<sup>6a</sup> Anmerkung bei der Korrektur: In einer kürzlich erschienenen Arbeit [*A. Ebnöther, Th. M. Meyer und H. Schmid, Helv. chim. Acta* **35**, 910 (1952)] wird die Oxydation des 1-Oxy-4-methylnaphthalins mit PbTA beschrieben. Neben anderen Produkten finden die Autoren das Diacetat des 4-Methyl-2-oxy-o-naphthochinols.

<sup>7</sup> *R. Criegee und K. Klönk, Liebigs Ann. Chem.* **564**, 1 (1949).

zunächst XII gebildet, aus dem XIII durch  $H_2O$ -Abspaltung entsteht. Dieses liefert durch Reduktion unter dem Einfluß der methylalkohol. Barytlauge XIV den zweiten Bestandteil des Farbstoffes. Die blaue bzw. grüne Farbe tritt in unserem Falle auch bei Ausschluß von Sauerstoff ein. Die Monoacetate der o- und p-Chinole liefern erwartungsgemäß die beschriebene Farbreaktion nicht, sondern geben nur gelbe Farbtöne.

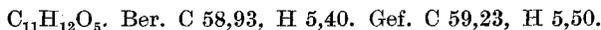
### Experimenteller Teil:

*Quantitative Messung des PbTA-Verbrauches.* Es wurde so wie in der Arbeit von F. Wessely und F. Sinwel<sup>1</sup> beschrieben verfahren.

#### *Untersuchung der Hydrierungsprodukte von I.*

Reines I wurde, wie schon früher beschrieben<sup>1</sup>, mit Pd-Mohr oder Pd-Kohle in Alkohol unter Aufnahme von 1 Mol  $H_2$  aushydriert. Das rohe Hydrierungsprodukt wurde im Kugelrohr bei 1 Torr und 110 bis 120° als bald erstarrendes Öl übergetrieben. Die so erhaltenen Kristalle schmolzen zwischen 42 bis 59°. Nach 4maligem Umlösen aus Äther-Petroläther schmolz die Substanz noch immer unscharf zwischen 52 bis 68°.

Zum Nachweis der Uneinheitlichkeit wurde das rohe Hydrierungsprodukt mit PbTA in Eisessig oxydiert. Nachdem sich bei quantitativen Versuchen herausgestellt hatte, daß dieses scharf 2 Äquivalente Acetoxyl = 1 Mol PbTA verbrauchte, wurden 5 g mit 15 g PbTA (1 Mol) in 250 ml Eisessig bei Zimmertemp. versetzt und die sich bald braun färbende Lösung 15 Stdn. stehen gelassen. Nach dem Abdampfen des Eisessigs im Vak. auf 30 ml wurde in Wasser gegossen, mit Äther erschöpfend extrahiert und nach dem Entsäuern der Ätherlösung mit  $NaHCO_3$  und Trocknen der Rückstand im Vak. destilliert. Bei einer Badtemp. von 110° ging bei 0,01 Torr ein gelb gefärbtes Öl (1,3 g) über. Der bedeutende Rest blieb als nicht destillierbares, dunkles Harz zurück. Beim Anreiben des öligen Destillates mit Äther wurde ein Teil (0,6 g) in Form von Kristallen vom Schmp. 140° nach weiterem Umlösen aus Eisessig erhalten. Das Ausbleiben einer Depression in der Mischung mit I erwies die Identität der erhaltenen Verbindung mit I. Die ätherische Mutterlauge ergab auf Zusatz von Petroläther eine weitere Kristallisation (0,5 g) vom Rohschmp. 95 bis 100°. Durch Umlösen aus Äther-Petroläther wurde die Substanz Ia vom Schmp. 108 bis 109° erhalten. Mit I gemischt, wurde eine große Depression des Schmp. beobachtet.

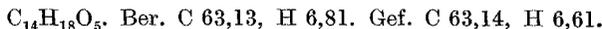


Bei der Hydrierung von Ia (0,2 g) in Äthanol mit Pd-Kohle wurde 1 Mol  $H_2$  innerhalb von 10 Min. aufgenommen. Das Reduktionsprodukt zeigte die gleichen Eigenschaften wie das Hydrierungsprodukt von I. Der Schmp. lag in dem gleichen breiten Temperaturbereich und die saure Verseifung in der Hitze (0,2 g in 10 ml Äthanol mit 4 ml 10%iger  $H_2SO_4$ ) lieferte in 3 Stdn. nach der üblichen Aufarbeitung reines Homobrenzcatechin.

#### *Oxydation von p-tert.-Butylphenol mit PbTA.*

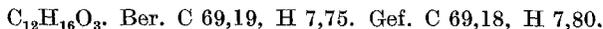
10 g eines Handelspräparates (Eastman-Kodak), welches bis zur Schmelzpunktskonstanz (102°) aus Äther-Petroläther umgelöst worden war, wurde in 450 ml Eisessig mit 80 g PbTA (75%ig) oxydiert. Nach 18stünd. Stehen

bei Zimmertemp. und Abdampfen der tiefrotbraunen Lösung auf ein Zehntel ihres Volumens im Vak. kochten wir den harzigen Rückstand mehrmals einige Stdn. mit Äther. Dabei fallen die Pb-Salze pulvrig aus. Die vereinigten Ätherauszüge hinterließen nach dem Entsäuern mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung, Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Abdampfen 13,7 g eines dunklen, zähen Öles. Dieses wurde zunächst einer Destillation bei 0,001 Torr bei 90 bis 110° Badtemp. unterworfen und lieferte 55% (bezogen auf das Rohprodukt) eines hellgelben, zähen Öles als Destillat, während der Rest als nicht destillierbares dunkles Harz zurückblieb. Aus der Lösung des Destillates in Äther-Petroläther (1 : 9) kristallisierte nach längerem Stehen III aus. Aus 3,33 g des rohen Destillates wurden 1,12 g III, das sind 14% d. Th. erhalten. Nach mehrmaligem Umlösen aus Äther-Petroläther lag der Schmp. bei 93 bis 95°.



Die Mutterlauge von III wurde der chromatographischen Reinigung an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  unterworfen. Es wurde ein Präparat nach *Brockmann* verwendet, das durch Auswaschen mit verd. Salzsäure und Auswaschen mit Wasser vorbehandelt worden war, da sich herausgestellt hatte, daß alkalibeladenes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  schlecht wirksam war. Eluiert wurde zuerst mit einem Äther-Petroläthergemisch (3 : 7): Fraktion I, dann mit reinem Äther: Fraktion II und endlich mit Alkohol: Fraktion III. Für 3,33 g bei der oben beschriebenen Destillation erhaltenen Öles wurden 120 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verwendet.

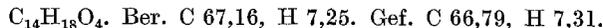
Fraktion I lieferte III. Aus Fraktion II und III wurde IV durch Umlösen aus Äther-Petroläther bei  $-70^\circ$  gewonnen, und zwar aus 3,33 g Destillat 0,32 g (5,4% d. Th.). Die Verbindung IV schmolz nach mehrmaligem Umlösen aus Äther-Petroläther bei 40 bis 42°.



Die neben III und IV erhaltenen öligen Stoffe konnten noch nicht näher charakterisiert werden.

#### *Hydrierung von III und IV.*

III lieferte bei der Hydrierung mit Pd-Mohr in Alkohol unter Aufnahme von 1 Mol  $\text{H}_2$  ein farbloses, alkalilösliches Öl, das bei der Verseifung mit 10%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Äthanol 1,2-Dioxy-4-tert.-butylbenzol (mit  $\text{FeCl}_3$  Grünfärbung, die auf  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Zusatz in Violett umschlägt) lieferte. Es war noch nicht zur Kristallisation zu bringen. Hingegen lieferte Acetylierung mit Pyridin und Essigsäureanhydrid das *Diacetat des zwertigen Phenols* vom Schmp. 78,5 bis 80°.



IV ergab bei der unter den oben angeführten Bedingungen ausgeführten Hydrierung (1 Mol  $\text{H}_2$ -Verbrauch) 4-tert.-Butylphenol in quantitativer Ausbeute.

#### *Oxydation von p-tert.-Amylphenol.*

8 g eines Handelspräparates (Eastman-Kodak), welches bis zur Schmelzpunktskonstanz (94 bis 95°) aus Äther-Petroläther umgelöst worden war, wurden in 500 ml Eisessig mit 80 g PbTA (75%ig) oxydiert. Die weitere Aufarbeitung erfolgte, wie beim p-tert.-Butylphenol beschrieben. Die Destillation des Rohproduktes bei 0,001 Torr und einer Badtemp. von 90 bis 120° lieferte 7,1 g eines zähen gelben Öles, das zum größten Teil kristallisierte.

Umlösen dieser von dem Öl abgepreßten Kristalle aus Äther-Petroläther lieferte 4,55 g, das sind 34% d. Th. blaßgrüner Nadeln von V mit dem Schmp. 96 bis 98°.

$C_{15}H_{20}O_5$ . Ber. C 64,25, H 7,19. Gef. C 64,00, H 7,23.

Die chromatographische Reinigung des nicht kristallisierten Anteils des oben beschriebenen Destillates lieferte weitere Mengen von V, das erwartete Monoacetat des 4-p-tert.-Amyl-p-chinols konnte dagegen nicht isoliert werden.

*Hydrierung von V* unter den üblichen Bedingungen lieferte ein alkalilösliches, sehr unscharf (59 bis 82°) schmelzendes Produkt, das die analytischen Resultate für ein Monoacetat des 1,2-Dioxy-4-tert.-amylbenzols lieferte und, wie im theoret. Teil angeführt wurde, ein Gemisch der beiden möglichen Monoacetate darstellen dürfte.

$C_{13}H_{18}O_3$ . Ber. C 70,24, H 8,16. Gef. C 69,95, H 8,13.

Aus diesem Gemisch wurde durch saure Verseifung das 1,2-Dioxy-4-tert.-amylbenzol vom Schmp. 47 bis 49° erhalten.

$C_{11}H_{16}O_2$ . Ber. C 73,30, H 8,95. Gef. C 73,36, H 8,83.

*Oxydation des mesoiden (VIa) und racemoiden (VIb) 3,4-Di-(p-oxyphenyl)-hexans.*

Zu 5 g *mesoider Verbindung VIa* (Hexöstrol), bei Raumtemp. in 500 ml Eisessig suspendiert, setzte man 34,9 g PbTA (88,2%ig), das sind auf 1 Mol Hexöstrol 3,75 Mol PbTA, in Portionen unter kräftigem Schütteln zu. Das Hexöstrol ging bald in Lösung, die sich dunkel färbte. Nach dem völligen Verbrauch des PbTA wurde der Eisessig bis auf 30 ml bei 12 mm abdestilliert und der Rückstand 3mal mit je 250 ml trockenem Benzol  $\frac{1}{2}$  Std. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abdampfen der vereinigten Benzollösungen unter vermindertem Druck lösten wir den Rückstand in wenig heißem Eisessig, aus dem schöne, schwach gelblich gefärbte Kristalle von VIIa ausfielen, deren Menge nach 2maligem Umlösen aus Eisessig 2,9 g, das sind 31,2% d. Th. betrug. Schmp. 194 bis 204°.

$C_{26}H_{30}O_{10}$ . Ber. C 62,13, H 6,02,  $CH_3CO$  34,27.

Gef. C 61,91, H 6,17,  $CH_3CO$  34,56.

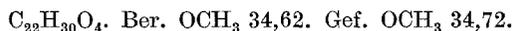
Bei der katalytischen *Hydrierung von VIIa* werden mit Pd-Mohr und Pd-Kohle (10%ig) in Eisessig oder Äthanol 2 Mole Wasserstoff aufgenommen und 2 Mole Essigsäure gebildet. 0,18 g Substanz werden in 20 ml Alkohol suspendiert, 40 mg Pd-Mohr zugesetzt und in dem früher beschriebenen Apparat, der eine Filtration des Katalysators in Wasserstoffatmosphäre erlaubt<sup>8</sup>, hydriert. Im Laufe der Hydrierung geht die Substanz in Lösung. Von der vom Katalysator abfiltrierten Lösung wurde ein genaues Volumen zur quantitativen Bestimmung der Essigsäure entnommen. Die Titration bestätigte die Abspaltung von 2 Mol Essigsäure aus VIIa bei der Hydrierung. Der Schmp. des Hydrierungsproduktes ist sehr unscharf 180 bis 192°. Die Substanz ist schwer löslich in Benzol, Äther, Eisessig, leicht löslich in Äthanol. Gegen Alkali ist die Substanz bei Gegenwart von Sauerstoff empfindlich. Wir haben uns mit ihrer weiteren Reinigung nicht befaßt, glauben aber,

<sup>8</sup> F. Wessely, A. Münster und K. Schönol, Mh. Chem. 68, 313 (1936).

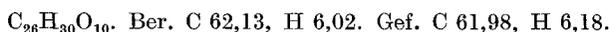
daß es sich bei ihr ebenfalls um ein Gemisch der isomeren Diacetate von VIIIa handelt, von welchen in diesem Falle 3 Isomere möglich sind.

Die Verseifung dieses Diacetylgemisches VIIIa wurde mit 10%iger  $H_2SO_4$  in Äthanol durchgeführt, wie wir es auf S. 911 beschrieben. Das Reaktionsprodukt fiel, aus 50%iger Essigsäure umgelöst, in weißen Kristallen vom Schmp. 233 bis 236° an.

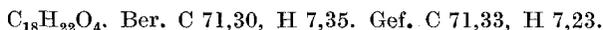
Die Tetramethylverbindung VIIIId wurde durch eine in  $N_2$ -Atmosphäre durchgeführte Methylierung mit Dimethylsulfat gewonnen. Dazu wurden 0,2 g Tetraacetylverbindung VIIIC in 10 ml Methanol mit 0,5 g NaOH  $\frac{1}{2}$  Std. im  $N_2$ -Strom auf dem Wasserbad erhitzt. Dann fügten wir bei 50° im  $N_2$ -Strom portionenweise abwechselnd 7,5 g Dimethylsulfat und die entsprechende Menge NaOH in Methanol (diese Lösung war vorher im  $N_2$ -Strom ausgekocht worden) zu. Die Lösung wurde immer schwach alkalisch gehalten. Nach dem Abdampfen des Methanols wurde der Rückstand mit Wasser versetzt, mit Äther aufgenommen und der Rückstand dieser Lösung nach dem Trocknen destilliert. Bei 165 bis 175° Badtemp. ging bei 0,001 Torr ein beim Anreiben mit Äthanol bald kristallisierendes Öl über. Die Kristalle schmolzen nach dem Umlösen aus Äthanol bei 132 bis 133°.



Zu 5 g bei Raumtemp. in 500 ml Eisessig gelöstem *racemoide*n 3,4-Di-(*p*-oxyphenyl)-hexan VIb wurden 34,9 g PbTA (88,2%ig), das sind auf 1 Mol VIb 3,75 Mole PbTA, in Portionen unter ständigem Schütteln zugesetzt. Nach dem völligen Verbrauch des PbTA wurde der Eisessig bei 12 mm auf 50 ml abdestilliert und der Rückstand unter Rühren in 500 ml Wasser eingegossen. Daraus wurde das Reaktionsprodukt durch 3maliges Ausschütteln mit je 250 ml Benzol entfernt. Nach dem Entsäuern der Benzolösung mit wäßr. Bicarbonatlösung dampften wir jene unter vermindertem Druck auf 50 ml ein. Da aus dieser Lösung keine Kristalle zu erhalten waren, das Reaktionsprodukt sich ferner bei der Destillation auch unter stark vermindertem Druck zersetzte, wurde die Reinigung durch Chromatographie an  $Al_2O_3$  nach Brockmann, das, wie auf S. 911 beschrieben, mit Salzsäure behandelt war, durchgeführt. Für den obigen Ansatz wurde eine Säule von 16 cm Länge und einem Durchmesser von 3 cm angewandt. Beim Eluieren mit Benzol ging das Reaktionsprodukt in das Eluat, während an der Säule die stark gefärbten Verunreinigungen haften blieben. In den einzelnen Fraktionen sind wechselnde Mengen des Reaktionsproduktes enthalten. Sobald das Benzoleluat farblos durchrinnt, wurde unterbrochen. Die einzelnen Benzoleluate wurden vereinigt und im Vak. zur Trockene eingedampft. Der Rückstand kristallisiert beim Anreiben mit Äther. Nach dem Umlösen aus wenig Eisessig wurden aus dem obigen Ansatz 0,94 g der Substanz VIIb, das sind 10% d. Th. vom Schmp. 147 bis 149° erhalten.



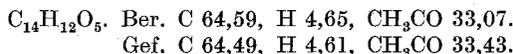
Bei der katalytischen Hydrierung von VIIb mit Pd-Kohle (10%ig) in Äthanol wurden 2 Mol  $H_2$  aufgenommen. Das rohe Hydrierungsprodukt stellt ein Öl dar, das wir ohne weitere Reinigung mit 10%iger  $H_2SO_4$  in Äthanol, wie oben beschrieben, verseiften. Das Verseifungsprodukt wurde bei 0,001 Torr und einer Badtemp. von 180 bis 190° destilliert und das glasig erstarrende Produkt VIIIb aus Eisessig-Wasser umgelöst. Schmp. 138°.



*Oxydation des  $\alpha$ -Naphthols.*

5 g  $\alpha$ -Naphthol wurden in 300 ml Eisessig gelöst und 32 g PbTA (80%ig), das sind 3,3 Äquivalente  $\text{CH}_3\text{COO}$  portionenweise unter Schütteln bei Zimmertemp. zugesetzt. Nach dem Verbrauch des PbTA und dem Abdampfen des Eisessigs bei 12 mm auf 30 ml in 500 ml Wasser gegossen, schied sich eine amorphe, teerige Masse aus. Nach dem Abfiltrieren dieser wurde die wäßr. Lösung mit Äther extrahiert. Auch die teerige Masse wurde nach dem Trocknen im Soxhlet erschöpfend mit Äther behandelt. Dabei schieden sich im Äther Kristalle ab, von welchen die braungefärbte Ätherlösung abdekantiert wurde.

Die Kristalle wurden mit kaltem Alkohol gewaschen, wobei Verunreinigungen in Lösung gingen, und dann aus Eisessig umgelöst. So wurden 1,18 g, das sind 13,1% d. Th., der Substanz X vom Schmp. 167,5 bis 168,5° erhalten. Sie sind schwer löslich in Petroläther, Alkohol, Äther und Eisessig, leicht löslich in Benzol.



Die oben erhaltenen ätherischen Lösungen wurden vereinigt und nach dem Abdampfen des Äthers der Rückstand im Vak. erhitzt. Bei 80 bis 110° Badtemp. und 1 Torr sublimierten gelb gefärbte Kristalle über, die bei 117 bis 123° schmolzen. Nach dem Umlösen aus Äther-Petroläther lag der Schmp. bei 125 bis 126°. Der Mischschmp. mit 1,4-Naphthochinon gab keine Depression. Ausbeute 0,52 g, das sind 9,3% d. Th.

Nach dem Übergehen des Chinons destillierten noch weitere Mengen von X bei 150° Badtemp. und 1 Torr über, die mit dem oben gewonnenen Produkt vereinigt wurden.

Bei der *katalytischen Hydrierung von X* mit Pd-Mohr in Eisessig wurde 1 Mol Wasserstoff aufgenommen. Das Hydrierungsprodukt, das ein Öl darstellte, wurde mit Essigsäureanhydrid und Pyridin acetyliert und lieferte eine Substanz, die nach dem Umlösen aus Eisessig bei 108,5° schmolz und mit einem Diacetat des 1,2-Dioxynaphthalins, das durch katalytische Reduktion des nach *K. Lagodzinski* und *D. Hardine*<sup>9</sup> dargestellten 1,2-Naphthochinons und nachfolgende Acetylierung dargestellt worden war, keine Depression ergab.

Die UV-Absorptionsspektren wurden in einem *Beckman*-Spektrophotometer bestimmt.

Die Analysen wurden von Herrn Dr. *G. Kainz* im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Institutes durchgeführt.

<sup>9</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 3070 (1894).